

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18972 BG

Thema

Analyse und Modellierung der initialen Selbsterwärmung in Biomassehaufwerken aus Holzhackschnitzeln

Berichtszeitraum

01.01.2017 bis 31.12.2020

Forschungsvereinigung

VGB-Forschungsstiftung

Forschungseinrichtung(en)

Nr. 1: Ruhr-Universität Bochum: Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik (LEAT)

Nr. 2: Universität Hohenheim: Institut für Agrartechnik, Fachgebiet Agrartechnik in den Tropen und Subtropen (ATS) und Institut für Biologie (UHO)

Nr. 3: Technische Universität Dresden: Institut für Pflanzen- und Holzchemie (IPHC)

Bochum, 15.04.20

Ort, Datum

S. Wirth

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
1. Forschungsthema	4
2. Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse	5
3. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung.....	21
4. Forschungsziel.....	23
4.1. Angestrebte Forschungsergebnisse.....	23
4.2. Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	26
5. Lösungsweg und Ergebnisse	28
5.1. Verwendung der Zuwendungen.....	28
5.2. Beschaffung und Auswahl sowie Bestimmung physikalischer, biologischer und chemischer Eigenschaften der Biomassen.....	33
5.3. Aufbau eines adiabaten/isothermen Kleinschüttungsreaktors (AKR).....	41
Experimentelle Ergebnisse	44
5.3.1. Simulation von durchströmten Schüttungen	52
5.4. Lagerung frischer Holzhackschnitzel auf definierten Temperaturniveaus	54
5.4.1. Vorstellung des Versuchskonzeptes	54
5.4.2. Beschreibung der Vorgehensweise.....	57
5.4.3. Bestimmung der Abnahme der trockenen Substanzmenge	61
5.4.4. Ergebnisse der Versuchsreihen.....	62
5.4.5. Gasmessungen in den Probengläsern mit Fichten-HS.....	83
5.4.6. Gasmessungen in den Probengläsern mit Pappel-HS.....	91
5.5. Experimente in den Selbsterwärmungsboxen und in den Containern (ATS)...	95
5.6. Simulation der Selbsterwärmungsboxen	107
5.6.1. Aufbau des Simulationsgebietes.....	107
5.6.2. Simulation des Selbsterwärmungsvorganges von Holzhackschnitzeln.....	110
5.7. Probenentnahme und Datenerfassung an Hackschnitzelschüttungen im Freiland	122
5.8. Simulation der Container-Versuche	125
5.8.1. Aufbau des Simulationsgebietes.....	125
5.8.2. Simulation von Selbsterwärmungsvorgängen in den Containerversuchen	126
5.8.3. Gegenüberstellung der aus SEB- und Containerversuchen gewonnenen Quellterme	139
5.9. Mikrobiologische Analysen.....	142

5.9.1.	Durchgeführte Arbeiten.....	142
5.9.2.	Ergebnisse.....	150
5.9.3.	Keimzahlbestimmungen.....	158
5.9.4.	Molekularbiologische Analysen.....	185
5.9.5.	Fazit.....	186
5.10.	Holzchemische Analysen.....	188
5.10.1.	Materialien und deren Lagerung.....	188
5.10.2.	Durchgeführte Arbeiten in IPHC – TU Dresden.....	190
5.10.3.	Ergebnisse Hackschnitzeln aus den SEB-Versuchen.....	192
5.10.4.	Analyse von Hackschnitzeln aus den Glasversuchen und den Containerversuchen.....	197
5.10.5.	Fazit der chemischen Analysen.....	225
6.	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse für KMU.....	227
7.	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	230
7.1.	Ergebnistransfer während der Projektlaufzeit.....	230
7.2.	Ergebnistransfer nach Abschluss des Vorhabens.....	231
8.	Umsetzung des Transferkonzeptes.....	232
9.	Literaturverzeichnis.....	233

1. Forschungsthema

Analyse und Modellierung der initialen Selbsterwärmung in Biomassehaufwerken aus Holzhackschnitzeln.

Förderhinweis:

Das IGF-Vorhaben 18972 BG der Forschungsvereinigung VGB-Forschungsstiftung wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

2. Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Die initiale Selbsterwärmung von Holzhackschnitzeln (HS) ist ein sehr komplexer Vorgang, an dem biologische, chemische und physikalische Prozesse beteiligt sind. Kernpunkt des Projektes war die Untersuchung derartiger fester, stückiger Biomasse unter verschiedenen Lagerbedingungen. Dabei wurden die Änderungen der holzchemischen Zusammensetzung, der Brennstoffeigenschaften und die Entwicklung der mikrobiologischen Organismen sowie der Gasphase gemessen. Die Proben wurden sowohl unter definierten Laborbedingungen (Glasversuche) als auch unter praxisnahen Bedingungen (Selbsterwärmungsboxen (SEB), Container) gelagert.

In der Anfangsphase des Projektes lag der Fokus der Untersuchungen auf praxisnahen Bedingungen. Die Lagerdauer betrug für diese Versuche mehrere Wochen und es wurden HS unterschiedlicher Zusammensetzungen (sortenrein/nicht-sortenrein, verschiedene Anteile an Rinden/Nadel/Laub, weitere Verunreinigungen) gelagert. Im Ergebnisse zeigte sich, dass der resultierende Temperaturanstieg umso höher ist, je frischer das Material ist und je mehr Grünanteil vorhanden ist. Gleichzeitig ist auch die Kohlendioxidentwicklung hoch. Die Zahl der aeroben mesophilen und thermophilen Keime ist während der gesamten Lagerdauer hinweg auf einem hohen Niveau. Die Analysen der holzchemischen Zusammensetzung zeigten keine wesentlichen Änderungen der Hauptbestandteile (Cellulose/Hemicellulose/Lignin). Der Extraktgehalt hingegen sinkt von Beginn an mit zunehmender Lagerdauer ab. Es stellte sich heraus, dass für die Feststoffanalysen hohe Anforderungen an die Homogenität der Probe notwendig sind. Auch wenn die Probenentnahme formell immer an der gleichen Stelle stattfindet, ist die Zusammensetzung der Probe doch immer verschieden. Dadurch können Änderungen der Probe entlang der Zeitachse nicht eindeutig biologischen/chemischen Prozessen zugeordnet werden, sondern sind ggf. eine Folge der schwankenden Probenzusammensetzung.

Um die Homogenität der Probe besser kontrollieren zu können, wurde ein Ansatz entwickelt, um die biologisch-chemische Entwicklung im Labormaßstab unter kontrollierten Bedingungen zu beobachten. Dadurch sollen gleichzeitig Temperatur-, Gas- und Feuchtezustand vorgegeben bzw. mitverfolgt werden. Die Lagerzeit dieser Laborversuche lag bei zwei bis zwölf Wochen.

Für die zweiwöchige Lagerung spricht, dass innerhalb dieser Zeitspanne die größte Wärmefreisetzung in allen untersuchten Systemen stattfindet. Laut Projektplan sollte dieser initiale Bereich Untersuchungsschwerpunkt des Projektes sein. Wie bereits erwähnt konnte hier keine nennenswerte Änderung der holzchemischen Hauptkomponenten ausgemacht werden. Es konnte jedoch eine Abnahme von Extrakten zweifelsfrei nachgewiesen werden, die besonders bei Proben mit hohem Rindenanteil auffiel. Diese Proben zeigten auch die höchste Sauerstoffumwandlungs- und Kohlendioxidentstehungsrate. Der initiale Temperaturanstieg könnte also vor allem von der Menge an verwertbaren Extraktstoffen abhängen, was auch mit der gängigen Erfahrung übereinstimmt, dass ein hoher Anteil von Rinde/Nadeln/Laub (hoher Extraktanteil) zu einer stärkeren Erwärmung der Schüttung führt. Ob diese Wärme durch Stoffwechselrestaktivität des Holzes oder durch chemische Reaktionen freigesetzt wird, war nicht zu unterscheiden. Erst nach mehrwöchiger Lagerung konnten auch Abnahmen der Hauptbestandteile gemessen werden. Der Abbau dieser Bestandteile setzt also deutlich nach der initialen Phase ein. Auch die mikrobiologische Entwicklung deutet darauf hin, dass eine Lagerung über einen längeren Zeitraum sinnvoll wäre. Die initiale Abbauphase ist aber insofern entscheidend, als dass sie das Temperaturniveau und die Gaszusammensetzung festlegt, bei denen über mehrere Wochen hinweg ein kontinuierlicher Substanzabbau stattfindet.

Die Analysen der Laborproben zeigten, dass selbst im kleinem Maßstab die Homogenität der Proben eine Herausforderung darstellt. Proben mit undefinierter Zusammensetzung ließen keine eindeutigen Trends hinsichtlich der Änderung ihrer chemischen Eigenschaften erkennen. Erst nachdem eine handsortierte Probe eingelagert wurde, konnte eine eindeutige Sukzession der Messwerte beobachten werden, bei der die einzelnen Datenpunkte über geringe Schwankungsbreiten verfügten. Aus biologischer Sicht ist an der derzeitigen Versuchsführung zu bemängeln, dass die Lagerzustände in den Laborversuchen nicht denen im SEB/Container-System entsprechen. In einer ersten Annäherung sollte in den Laborproben der Temperaturverlauf innerhalb der Schüttung abgebildet werden. Da die Proben in geschlossenen Gläsern gelagert wurden, gab es kein Stoffaustausch mit der Umgebung. Argumentativ ist dies auch im Inneren einer sehr großen Schüttung der Fall, weshalb die hier durchgeführten Versuche lediglich einen Grenzfall darstellen. In weiteren Versuchsreihen müsste die Gasphase (Zufuhr von Sauerstoff, Abfuhr toxischer Substanzen) im System genauer kontrolliert werden, um verschiedene lokale Zustände in der Schüttung abzubilden.

Eine detailliertere Zusammenfassung der Ergebnisse der vier beteiligten Forschungsstellen erfolgt unmittelbar im Anschluss. Am Ende dieses Kapitels werden zudem Leitfragen formuliert und eine mögliche Vorgehensweise zur weiteren Bearbeitung der Selbsterwärmungsthematik skizziert. Da sich aus den durchgeführten Arbeiten keine einfachen, leicht zu vermittelnden Erkenntnisse ergaben, wurde ein (unüblich) umfassender, aber alle Aspekte dokumentierender Bericht notwendig.

Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik, LEAT (FS 1)

Untersuchungen in durchströmten Schüttungen:

- Zur Überprüfung eines Simulationsmodells zum Feuchtetransport in Schüttungen wurden Versuche mit Zeolithen durchgeführt, da diese im Gegensatz zu Holzhackschnitzeln genau definierte geometrische und thermophysikalische Eigenschaften besitzen.

Entsprechende Versuche mit HS zeigten, dass je nach Eintrittsfeuchte und Wassergehalt der HS große Wärmemengen freigesetzt werden, die innerhalb von wenigen Minuten zu Temperaturanstiegen im Bereich bis zu 20 °C in der Schüttung führen können (Starttemperatur der HS: 40 °C). Die freigesetzte Wärmemenge steigt mit zunehmendem Feuchtegehalt der Luft und abnehmendem Ausgangswassergehalt der HS. Übertragen auf eine Freilandschüttung bedeutet dies, dass je nach vorherrschenden Umgebungsbedingungen spontane, lokale Temperaturanstiege zu erwarten sind. Diese Temperaturanstiege sind selbst nicht groß genug, um trockenen HS direkt zu zünden. Unter geeigneten Voraussetzungen z. B. ausreichend vorgewärmte Schüttung und dem Vorhandensein einer brennbaren Gasphase, entstanden aus mikrobiologischen/chemischen Abbau, könnte durch diesen Temperaturanstieg die Zündgrenze überschritten werden. Die Durchströmung einer Schüttung sorgt zudem für den Eintrag von Sauerstoff, der als Oxidator an Reaktionen beteiligt ist.

Untersuchung von Holzhackschnitzeln unter definierten Lagerbedingungen:

- In den untersuchten Systemen (SEB, Container, Freiland) wurde innerhalb der ersten Tage ein deutlicher Temperaturanstieg beobachtet. Die Wärmefreisetzung, die zu diesem Temperaturanstieg führt, resultiert aus der biologisch/chemischen Umsetzung von Holzbestandteilen. In den von LEAT durchgeführten Versuchen mit Gläsern konnten Massenabnahmen durch Abbau zu gasförmigen Produkten und Sauerstoffumsetzungen gemessen werden. Die Zeitskalen, auf denen diese stattfinden,

decken sich mit den Zeitskalen, in denen bei SEBs und Containern die Temperaturen am stärksten ansteigen.

- Die Umwandlungsphase in den Gläsern dauert jedoch nur kurz an, da es sich um ein geschlossenes System handelt, in dem der Sauerstoff limitiert ist und sich toxische Substanzen (Säuren, phenolische Verbindungen) ansammeln können. Entsprechend wurde in den Glasversuchen am Institut für Biologie (UHO) abnehmende KbE-Entwicklungen gemessen. Die Messungen der CO₂/O₂-Konzentrationen an den Gläsern (Kapitel 5.4.5) und Analysen der Temperaturprofile in den Containern (siehe Kapitel 5.8.2) deuten darauf hin, dass die initiale Wärmefreisetzung vor allem ein durch Sauerstoff kontrollierter Prozess ist.
- Der Anteil der Holzextrakte in der eingelagerten Probe spielt eine große Rolle. In den Versuchen mit Fichten-HS zeigten die Proben mit Rinde (höherer Extraktanteil als reine HS-Proben) die höchsten Sauerstoffverbräuche bzw. CO₂-Entstehungsraten. Die höhere Sauerstoffumwandlungsrate ist gleichbedeutend mit einer höheren Wärmefreisetzungsrate. Da unter extraktreichen Bedingungen ein intensiverer Abbau stattfindet, entstehen auch mehr gasförmige Produkte, die ggf. an einer Entzündung der Schüttung beteiligt sind. Es kann allerdings nicht gesagt werden, ob der Abbau der Extrakte auf die Mikrobiologie zurückzuführen ist oder allein auf thermochemische Prozesse. Da die Extrakte als erstes abgebaut werden, dürften diese für die initiale Lagerungsphase von größerer Bedeutung sein als die Anteile von Cellulose, Hemicellulose und Lignin.
- Die Homogenität der im Labor zu untersuchenden Probe ist von entscheidender Bedeutung für die Analysen. Auch wenn eine „Feld-Wald-Wiesen-Probe“ hinsichtlich ihres Selbsterwärmungsverhaltens zum Einlagern in einen Container/SEB ideal geeignet ist, so ist eine derartige Probe für die Labormessungen suboptimal. Durch die variierende Zusammensetzung der Probe (verschiedene Anteile an Laub/Nadeln/Rinde/Schmutz) ist nicht sicher, ob beobachtete Änderungen auf die veränderten Prozessparameter zurückzuführen sind oder auf die Probenzusammensetzung. Die Anteile an Laub/Nadeln/Rinde/Schmutz in der Probe muss genau definiert sein und für alle miteinander zu vergleichenden Proben identisch sein (gut homogenisierte Probe). Da derartige Proben in der Praxis kaum existieren, müssen die Proben per Hand zusammengestellt werden. Außerdem muss eine möglichst ganzjährige Verfügbarkeit von Probenmaterial sichergestellt werden.

- Es konnte eindeutig ein Temperatureinfluss beobachtet werden. Höhere Temperaturen wirken negativ auf den Abbau und die Sauerstoffumwandlung. Auch schnelle Aufheizungen der HS führen zu geringeren Umwandlungsraten.

Einen größeren Einfluss auf die Umwandlung wird der Probenzusammensetzung und dem verfügbaren Sauerstoff zugewiesen. So unterscheiden sich die integral gebildeten Gasmengen bei reinen Fichten-Proben bei 37 °C und bei 50 °C nicht sonderlich stark voneinander. Wird den HS bei 37 °C noch Rinde zugemischt, dann steigt die Gasentwicklung jedoch deutlich an. Der Einfluss dieser beiden Parameter kann am besten unter isothermen Bedingungen untersucht werden. Gradientenversuche mit definiert zunehmenden Temperaturen lassen sich nicht auf andere Fälle übertragen. Zudem werden bei der Durchführung von Gradientenversuche unterschiedliche Abbauphasen durchlaufen, die fließend ineinander übergehen und nicht voneinander zu trennen sind. Zwar können hier ggf. integrale Effekte beobachtet werden (z. B. der Endzustand), aber nicht die Detailvorgänge, die dort hinführen.

Simulation der Selbsterwärmung in SEBs und Container:

- Simulation des Wärmetransportes: Die Wärmeleitung in einer porösen Schüttung kann grundsätzlich gut berechnet werden. Zur bestmöglichen Abbildung der Realität müssen die thermophysikalischen Eigenschaften der Schüttung bekannt sein. Diese hängen unter anderem von deren Materialzusammensetzung und vom initialen Feuchtegehalt ab. Wie bei den Glasversuchen wäre daher eine definierte Zusammensetzung der simulierten Schüttung wünschenswert. Weiterhin werden die thermophysikalischen Eigenschaften durch den Wassergehalt beeinflusst (Anstieg der Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität durch einen steigenden Wassergehalt), weshalb dieser zu Beginn gemessen werden muss. Eine kontinuierliche Messung des Wassergehaltes in der Schüttung über die Versuchsdauer hinweg muss orts aufgelöst stattfinden, da Feuchte durch Konvektion und Diffusion transportiert wird und sich in der Schüttung Feuchtigkeitsprofile ausbilden. Durch Adsorption/Kondensation und Desorption/Verdampfung wird zudem Wärme innerhalb der Schüttung freigesetzt oder aufgewendet.

Weiterhin ist die Porosität der Schüttung relevant, da sich durch diese die effektiven thermophysikalischen Eigenschaften der Schüttung ergeben und der Wärmetransport maßgeblich beeinflusst wird. Die Porosität wird durch Partikelform, Partikelgröße und

Feinanteil in der Schüttung festgelegt und ist in tieferen Teilen der Schüttung aufgrund von Verdichtungseffekten geringer.

- **Simulation Stofftransport:** Der Stofftransport findet analog zum Wärmetransport über Konvektion und Diffusion statt. Die entscheidenden Einflussgrößen sind dabei die Durchströmungsgeschwindigkeit innerhalb der Schüttung und der effektive Diffusionskoeffizient. Die Durchströmungsgeschwindigkeit hängt im Wesentlichen vom Ort der Aufschüttung (geschützt/Freiland), der Schüttungsgeometrie und Durchströmbarkeit (d. h. Porosität/Verdichtung) ab. Entsprechend müssen Informationen zu diesen Gegebenheiten bekannt sein. Der Diffusionskoeffizient ist temperatur- und porositätsabhängig. Der Stofftransport durch Diffusion wird durch den jeweiligen Spezies-Konzentrationsgradienten angetrieben und ist daher ebenfalls von den Umgebungsbedingungen abhängig.
- **Gekoppelter Wärme- und Stofftransport:** Der gekoppelte Wärme- und Stofftransport bezieht sich insbesondere auf den Transport von Wasser und die Freisetzung von Wärme durch Adsorption/Kondensation bzw. die Nutzung von Wärme bei der Desorption/Verdampfung. Adsorption oder Desorption treten lokal auf mikroskopischer Ebene auf und sind abhängig vom vorliegenden Gleichgewichtszustand zwischen Wasserdampfpartialdruck in der Luft und Wasserbeladung im Feststoff. Die Wasserbeladung des Feststoffes ist neben dem Wasserdampfpartialdruck noch von der Temperatur des Feststoffes abhängig. Da durch Adsorption/Desorption Wärme im Feststoff freigesetzt bzw. diesem entzogen wird, kann sich der Gleichgewichtszustand, je nach Intensität dieser beiden Vorgänge, kontinuierlich ändern. Durch die lokale Änderung des Wassergehaltes im Feststoff stellen sich wiederum veränderte Konzentrationsgradienten in der Gasphase ein und der Wassertransport wird begünstigt. Eine aktive Durchströmung der Schüttung sorgt ebenfalls für eine Änderung des Gleichgewichtszustandes und damit eine Intensivierung des Wärme- und Stofftransportes.

Bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 10 – 70 % liegt für die meisten Holzsorten der Bereich für Physisorption vor, in welchem die größten Wärmemengen freigesetzt werden. Die Wasserbeladung $Y_{w,s}$ liegt hier zwischen 4 – 15 g/g. Bei höheren Temperaturen und gleichbleibender Luftfeuchte verringert sich die

Gleichgewichtsbeladung. In einer Freilandschüttung liegen zu Beginn sehr hohe Feuchten vor (40-50 %).

Durch die initiale Erwärmung wird Wasser verdampft und teilweise desorbiert und durch den Konzentrationsgradienten an die Ränder der Schüttung transportiert. In der Mitte der Schüttung stellen sich niedrigere Gleichgewichtsbeladungen ein (bei 80 °C, 50 %-relativer Luftfeuchte z. B. $Y_{w,s} = 6 \text{ g/g}$). Bei der Durchströmung mit feuchterer Luft kann hier nun viel Wärme freigesetzt werden und zu einem schlagartigen Temperaturanstieg führen.

Im Rahmen des Projektes wurden Durchströmungsversuche mit Zeolithen und Holzhackschnitzeln durchgeführt. Für die Durchströmungsversuche des Zeolith wurden Wärme- und Stofftransportvorgänge simuliert, die gute Übereinstimmungen zu den Versuchen zeigen. Das Simulationsmodell müsste noch für den Fall der Durchströmung von Holzhackschnitzeln erweitert werden.

- Modellierung des biologisch/chemischen Abbaus: Dies ist die größte Herausforderung bei der Simulation des Selbsterwärmungsvorganges. Es existieren zwar diverse biologische Modelle (siehe z. B. Tremier, 2003; Chen, 1996) die allerdings alle empirischer Natur sind und deren „biologische Konzentrationen“ bzw. kinetischen Parameter experimentell für das jeweilige untersuchte Material bestimmt werden müssen und damit nicht allgemeingültig sind. Eine Schwierigkeit bei der Adaption eines dieser Modelle besteht zudem darin, dass im Falle einer HS-Schüttung über der Zeit verschiedene Prozesse durchlaufen werden. So ändern sich Temperatur, Gaszusammensetzung und Feuchtegehalt, was in den genannten Modellen keine Beachtung findet. Weiterhin nicht beachtet werden verschiedene biologische Organismen und deren selektive Reaktion auf veränderliche Umgebungsbedingungen (z. B. auf Produktbildung in der Gasphase, Versäuerung der Flüssigphase). Eine universell gültige Modellierung der instationären Anfangsphase des Erwärmungsprozesses ist daher höchst schwierig. Weiterhin steht nicht fest, in welchem Umfang von der Biologie unabhängige Prozesse (Autooxidation) sich auf die anfängliche Selbsterwärmung auswirken.

Die Simulation mit volumengemittelter Wärmequellterme gibt eine Größenordnung über die freigesetzte biologische/chemische Wärmemenge innerhalb der ersten Tage

nach Einlagerung. Wie im Kapitel 5.8.2 beschrieben wird, zeigte sich, dass die Wärmefreisetzung sauerstoffabhängig ist.

Eine Korrelation zwischen Sauerstoffkonzentration und Sauerstoffumwandlungsrate sowie die Abhängigkeit zu Temperatur und Feuchtegehalt wären zur genaueren Modellierung des Selbsterwärmungsvorganges notwendig.

Mit den ermittelten Quelltermen konnten die maximalen Temperaturen für verschiedene Holzsorten abgebildet werden. Allerdings sind die Terme rein empirisch und können nur für Proben unter identischen Lagerungsbedingungen angewendet werden. Da in der Projektlaufzeit alle Proben unter gleichen Bedingungen gelagert wurden, lässt sich eine Abschätzung des Selbsterwärmungspotentials für die untersuchten Proben durchführen.

Institut für Agrartechnik in den Tropen und Subtropen, ATS (FS 2)

Arbeiten mit Selbsterwärmungsboxen und dem Container:

Aus den im Projekt durchgeführten Versuchen lässt sich bei isolierter Betrachtung der SEBs und Container bisher keine sichere Aussage darüber treffen, in welcher exakten Beziehung die untersuchten Parameter mit den Mechanismen des Selbsterwärmungsprozesses stehen. Die Versuche liefern vielmehr die Datengrundlage für die Simulationen und können im Zusammenspiel mit den mikrobiologischen und holzchemischen Daten zu Rückschlüssen in den untersuchten Fragestellungen genutzt werden. Aus dem Vergleich der Temperaturkurven der beiden Containerversuche (TA/FI/PA-Mix) und (Nh/Lh-Mix), die bei ähnlichen Außenbedingungen durchgeführt wurden, lässt sich beispielsweise folgern, dass die Zusammensetzung der Hackschnitzel einen Effekt auf den Temperaturanstieg in der Schüttung und dessen Kinetik hat. Der Vergleich der Außentemperatur mit den gemessenen Temperaturen in den unbeheizten SEBs (BU(1)) und (N-Mix(1)) zeigt, dass bei ausbleibender Selbsterwärmung erwartungsgemäß die Umgebungstemperatur den Temperaturverlauf bestimmt. Bei diesem Versuch war kein Unterschied zwischen den Temperaturkurven der unterschiedlichen Holzsorten zu erkennen. Der Messwert für die Luftfeuchtigkeit stieg in den SEB-Versuchen sofort nach der Einlagerung auf 100 % rF an und änderte sich im weiteren Versuchsverlauf nicht mehr. Ein vergleichbarer Verlauf konnte auch bei vorangegangenen Versuchen beobachtet werden.

Da der Temperaturverlauf in den SEB den Außentemperaturen beziehungsweise der integrierten Heizung folgt, kann davon ausgegangen werden, dass nur in den Versuchen, in denen die gemessenen Temperaturen die vorgegebenen übersteigen, ein Potential zur

Selbsterwärmung der Hackschnitzel gegeben ist. Dies trifft für ES-Mix(1), ES(2), K und PA zu.

Dabei steigen die Temperaturen im Vergleich zur Ausgangstemperatur zwischen 25 °C und 40 °C. Keine oder vernachlässigbare Selbsterwärmung zeigen dementsprechend BU(1), Nh-Mix(1), BU(2), Nh-Mix(2) und ES(1).

In den Containerversuchen wurden maximale Temperaturerhöhungen von 50 °C (Nh/Lh-Mix) beobachtet. Dies spricht für die Skalierbarkeit der Messungen (ΔT SEB: 25-40 °C, Container: 40-50 °C, Freiland >60 °C). Prinzipiell lässt sich auch die unterschiedliche Kinetik der Selbsterwärmungsphase bei SEB und Container erkennen. So zeigen K und TA/FI/PA-Mix einen flacheren Temperaturabfall als beispielsweise PA und Nh/Lh-Mix. Prinzipiell wurden im Kern der Schüttungen oder zwischen Kern und Oberfläche die höchsten Temperaturen gemessen, wobei lokale Schwankungen deutlich erkennbar sind.

Für die Gasmessungen, bei denen von den gemessenen Parametern (CO, NO, NH₃, CH₄, C₂H₆, sowie Ameisen- und Essigsäure) nur CO₂ in relevanten Konzentrationen vorhanden war, lassen sich vergleichbare Aussagen treffen. Die Schüttungen mit deutlichen Temperaturerhöhungen zeigen auch hohe Anstiege im CO₂-Partialdruck (Beispiel Kirsche).

Freilandschüttungen:

Die Temperatur in größeren Haufwerken kann in Abhängigkeit vom Messpunkt, der Hackschnitzelfeuchte und der Lagerdauer kurz nach der Einlagerung auf deutlich mehr als 60 °C ansteigen und hält sich je nach Haufwerksgröße für mehrere Tage bevor sie wieder fällt. Die Außentemperatur sowie die Sauerstoffzufuhr scheinen zu Beginn der Selbsterwärmung einen geringen Einfluss auf den Temperaturanstieg zu haben. Dies könnte daran liegen, dass in der Biomasse Sauerstoff gebunden ist, der bei deren Zersetzung frei wird (ähnlich einer Pyrolysereaktion, die ebenfalls ohne externen Sauerstoff ablaufen kann). Die abnehmende Wärmeentwicklung kann sowohl mit der Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks wie auch mit der Abnahme der leicht abbaubaren Substanzen (beispielsweise Kohlenhydrate) zusammenhängen. Prinzipiell ist die Temperaturentwicklung in Freilandschüttungen mit der in den SEB und im Container vergleichbar. Die Experimente, die zur Untersuchung der Mechanismen, welche für die Selbsterwärmung maßgeblich sind, lassen sich daher in kleiner skalierten Systemen durchführen.

*Institut für Biologie, UHO (FS 2)***Mikrobiologische Analysen:**

In diesem Teilprojekt wurden sowohl quantitative als auch qualitative mikrobiologische Analysen in Zusammenhang mit den in den verschiedenen Ansätzen eingesetzten Holzhackschnitzelsorten (HS) sowie den Lagerungsbedingungen gesetzt. Dabei wurden die Lagerungsbedingungen vorgegeben und unterschieden sich sowohl in der Zusammensetzung der HS als auch im Volumen der untersuchten Haufwerke und Laboransätze.

Neben dem Wassergehalt, der immer für jede Probe bestimmt wurde, da er für die Vermehrung von Mikroorganismen eine wichtige und relativ einfach zu bestimmende Größe ist, wurden die Lebendzellzahlen (koloniebildende Einheiten KBE, quantitativ) bestimmt sowie die taxonomische Einordnung in die zentralen, systematischen Prokaryonten-Gruppen über die molekularbiologische 16SrRNA-Analyse vorgenommen.

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass die Besiedelung der verschiedenen HS im eubakteriellen Bereich dominiert wird von Vertretern der α - und γ -Proteobakterien und der sporenbildenden Bacillus- und Clostridienverwandten. Bei den Archaeen ergibt sich die Schwierigkeit, dass diese Prokaryonten sehr divers sind hinsichtlich ihrer molekular-taxonomischen Merkmale und nicht mit einem oder wenigen Nachweisreaktionen hinreichend abgedeckt werden können. Für dieses Projekt wurde versucht, die methanogenen Archaeen zu identifizieren über spezifische Primer in PCR Reaktionen.

Für den **Wassergehalt** in allen Proben kann gesagt werden, dass dieser erwartungsgemäß in allen Fällen der geschlossenen Systeme der Kleinvolumenansätze (1 Liter-Gläser) jeweils über die gesamte Versuchsdauer von bis zu 6 Wochen mit leichten Schwankungen um einen Werte von 25 % liegt. Dies ist unabhängig von der Probenzusammensetzung und Sortenreinheit. In den SEB-Boxen hingegen sinkt der Wassergehalt tendenziell. Hier waren jedoch die Lagerungszeiten auch deutlich länger. Bei Mischholz sank der Wassergehalt 6-7 Wochen nach der Einlagerung in den SEB-Boxen von zu Beginn 23 % auf etwa 10 %, bei sortenreiner Esche dauerte dieser Prozess deutlich länger und das Absinken des Wassergehaltes trat erst nach etwa 9 Wochen auf.

Betrachtet man die Titer (**KBE**= koloniebildende Einheiten) an Bakterien pro g Holz, so erkennt man für die SEB-Boxen ähnliche Tendenzen. Grundsätzlich bleiben die KBE über mindestens 3 Monate fast konstant und sinken dann langsam ab. Hierbei sinkt die Zahl der mesophilen Keime wesentlich deutlicher als die der thermophilen, die nur sehr langsam abzunehmen

scheint. Allerdings sind die Titer der Thermophilen grundsätzlich immer um mehrere Zehnerpotenzen geringer als die der Mesophilen.

Ganz anders stellt sich die Situation in den geschlossenen Kleinvolumenansätzen dar. In den isothermen Ansätzen bricht die KBE schon in den ersten 3 Wochen drastisch um bis zu 6 Größenordnungen ein. In den adiabatischen Ansätzen ist die Entwicklung je nach Steilheit des Temperaturgradienten flacher. In den Containeransätzen, deren Laufzeit allerdings kürzer war, schnellte die KBE nach 2 Wochen in allen Fällen rasant nach oben. Hier wäre definitiv eine längere Verweildauer gut gewesen. Auffällig ist auch der höhere Wassergehalt von konstant 40 % in den Containeransätzen.

Für die taxonomische Analyse der Proben ergeben sich diverse Schwierigkeiten. Da immer nur ein sehr kleiner Ausschnitt der Probe betrachtet wird, ist es basierend auf den vorhandenen Daten nur möglich, grobe Tendenzen zu erkennen. Der Aufwand lässt bei der Vielzahl der Proben keine detailliertere, allgemeingültige Analyse zu. Deutlich wird, dass die Experimente mit den geschlossenen Systemen (Gläser) nicht die mikrobiologischen Vorgänge in den Haufwerken widerspiegeln. Es findet sicherlich bedingt durch die Sauerstoffzehrung sowie die Akkumulation inhibitorischer Substanzen (z. B. lipidlösende und enzymhemmende Terpene) eine extrem schnelle Verarmung an Mikroorganismen statt, sowohl quantitativ als auch qualitativ. Dies ist für Ansätze mit sortenreinem Holz (Kirsche) etwas weniger ausgeprägt, aber dennoch deutlich. Die SEB-Boxen haben den Nachteil, dass auch sie artifiziell erwärmt werden und auch kein Wassereintrag (etwa durch Regen) stattfand. Die HS unterliegen wahrscheinlich einem schnellen Wasserverlust, wie er in Haufwerken praxisrelevanter Größe nicht in dieser Form auftreten würde. Die Container stellen aus mikrobiologischer Sicht das beste Modell für eine Simulation dar. Eine Fokussierung auf diesen Versuchsaufbau und die Verlängerung der Versuchsläufe auf 4-6 Monate würde eine gute Basis für eine genauere und vernetzte Analyse aller Daten geben. In den mikrobiologischen Analysen könnten dann bestimmte, wichtige Aspekte (beispielsweise die umfangreichere Bestimmung und Quantifizierung von Methanogenen oder die spezifische taxonomische Identifizierung von Geobacillen und Clostridien, welche brennbare Stoffwechselprodukte generieren und auch die Problematik des Auftretens pathogener Keime) systematisch bearbeitet werden.

Institut für Pflanzen- und Holzchemie, IPHC (FS 3)**Holzchemische Analysen:**

Die Lagerung der Hackschnitzelproben führte in den unterschiedlichen Versuchsreihen zu verschiedenen chemischen Veränderungen. Diese sind sehr komplex und von vielen Faktoren abhängig.

Die Ergebnisse der chemischen Analysen haben gezeigt, dass während der Lagerung der Hackschnitzel als erstes flüchtige Substanzen (Extraktstoffe) abgegeben werden. Dies betrifft im Anfangsstadium vorrangig Monoterpene. Gleichzeitig werden offensichtlich Diterpene gebildet. Terpene können sich mit Luft bei ausreichender Temperatur spontan entzünden.

Bei langer Lagerungszeit (77 Tage) treten neue Verbindungen in den Extraktstoffen auf, die im Wesentlichen durch den Abbau von Hauptkomponenten (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) zu erklären sind. Die Hauptkomponenten können sowohl chemisch als auch mikrobiell abgebaut werden. Der chemische Abbau sollte hierbei vorrangig an den Polysacchariden erfolgen und durch die thermische Abspaltung von Acetylgruppen der Hemicellulosen unter Bildung von Essigsäure initiiert werden, welche in den Extraktstoffen nachgewiesen werden konnte. Die Essigsäure spaltet dann die Polysaccharide, wobei die Hemicellulosen, aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften, als erstes angegriffen werden. Die Geschwindigkeit des chemischen Abbaus hängt dabei stark von der Zusammensetzung und Struktur der Hemicellulosen sowie vom Polymerisationsgrad und der Kristallinität der Cellulose ab.

Die verschiedenen Versuchsreihen zeigten, dass die Veränderungen der Holzkomponenten (Lignin, Cellulosen und Hemicellulosen) bei den undefinierten Hackschnitzelmischungen keinen eindeutigen Trend zeigen. Ein Abbau der Holzkomponenten ist aufgrund der oben genannten Einflussgrößen von folgenden Faktoren abhängig:

- Holzart
- Zusammensetzung der HS (reine HS oder mit Rinde, Laub bzw. Nadeln gemischte HS)
- Zustand der eingesetzten HS (frisch oder bereits vorgetrocknet)
- Hackschnitzelgeometrie
- Lagerungsdauer
- Lagerungstemperatur

Deutliche Veränderung der Hauptkomponenten konnten nur bei den Versuchen mit einer Lagerungsdauer von 3 Monaten beobachtet werden.

Aufgrund der Inhomogenität der meisten Hackschnitzelvarianten sind die analysierten Veränderungen hauptsächlich auf die unterschiedliche Zusammensetzung (Holz, Rinde, Nadel, Laub) der entnommenen Proben zurückzuführen. Ein weiterer Unsicherheitsfaktor war die Probenentnahme. Es ist nur schwer zu realisieren, dass diese immer an der gleichen Stelle in der SEB oder dem Container stattfindet. Zudem war eine Bestimmung des Masseverlustes in der SEB oder im Container technisch nicht umsetzbar. Bei den Glasversuchen konnten die Masseverluste hingegen bestimmt werden. Für weitere Versuche sollte dieser Unsicherheitsfaktor minimiert werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die festgestellten Änderungen der Hauptbestandteile der Hackschnitzel aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der Proben (unbekannte Zusammensetzung & Inhomogenität der untersuchten Proben) und nicht aus der Lagerung resultieren.

Die Inhomogenität der Proben wird durch die Schwankung der Ascheanteile der Hackschnitzel bestätigt, da sich dieser während der Lagerung nicht verändern sollte. Während die Änderung des Ascheanteils bei den reinen Hackschnitzeln (FI, ES (1)) bzw. bei der definierten Hackschnitzelmischung (FI/Ri) sehr gering ist, ist diese bei den undefinierten Hackschnitzelmischungen (Nh-Mix (1), Nh-Mix (3), K, PA, TA/FI/PA-Mix und Nh/Lh-Mix) wesentlich höher.

Ebenso wie der chemische Abbau wird auch die Selbsterwärmung durch viele Faktoren beeinflusst. Neben den bereits beim chemischen Abbau genannten Faktoren spielen hier auch die Schüttdichte sowie die Geometrie der Miete eine entscheidende Rolle. Die Lagerungsversuche mit den entsprechenden Datenaufnahmen und Analysen der Materialien der beteiligten Forschungsinstitute waren sehr umfangreich. Für den ersten Zeitraum konnten erfolgreich Ergebnisse zur Lagerung generiert werden. Die unterschiedlichen Messreihen verdeutlichen die Vielseitigkeit des Naturmaterials „Hackschnitzel“ und zeigen, dass weitere Untersuchungen, insbesondere über längere Zeiträume nötig sind. Hierbei sollten die Proben vorzugsweise aus definiert gemischten HS, Rinde oder HS, Rinde und Laubproben bestehen (d.h. genau definierte Massenverhältnisse von HS – Rinde - Laub). Außerdem sollte Datenerhebung für eine Zeitspanne der Lagerung von mindestens 3 Monaten erfolgen.

Ausblick

Der Selbsterwärmungsvorgang in HS-Schüttungen ist ein komplexes Zusammenspiel von biologischen und chemischen Abbauprozessen, die über einen längeren Zeitraum stattfinden und von den lokalen Zuständen in der Schüttung sowie physikalischen Vorgänge abhängen. Die Versuchsreihen im Projekt zeigten, dass eine genaue Fokussierung auf konkrete Abbauphasen und Orte in der Schüttung erforderlich ist. Im Folgenden werden Vorschläge für eine weitere Vorgehensweise skizziert.

- Eine genauere Differenzierung zwischen inneren und äußeren Bereichen der Schüttung für zukünftige Untersuchungen ist unabdingbar. Die Bereiche lassen sich wie folgt beschreiben:
 - Innerer Bereich (entspricht in etwa dem Inneren eines Glasversuches): Der Stofftransport in die Schüttung und aus der Schüttung ist diffusionslimitiert. Dadurch treten erhöhte Konzentrationen von flüssigen und gasförmigen Abbauprodukten auf, die für die Mikrobiologie schädlich sein können oder brennbar sind. Es ist weniger Sauerstoff vorhanden als in den äußeren Bereichen der Schüttung (der Sauerstoff wird in den ersten Tagen recht schnell umgesetzt und diffundiert dann nur langsam nach). Die biologische Aktivität ist wegen Sauerstoffmangel hier wesentlich schwächer ausgeprägt als in den äußeren Bereichen. Auch chemisch oxidative Prozesse finden nur begrenzt statt. Durch eingeschränkte Aktivität wird weniger Wärme freigesetzt, dadurch liegen in der Mitte nicht zwangsläufig die höchsten Temperaturen vor.
 - Äußerer Bereich: Sauerstoff kann über die Oberfläche in die Schüttung hineindiffundieren, dadurch wird eine aerobe biologische Aktivität aufrechterhalten. Eine kontinuierliche Freisetzung von Wärme findet statt, die sowohl an die Umgebung abgegeben als auch weiter ins Innen geleitet wird. Nach Innen kommt es durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des Materials zum Wärmestau, sodass ein Übergangsbereich zwischen Außen- und Innenbereich entsteht, in welchem die Temperaturen lokal höher sein dürften.
- Definition der relevanten Abbauphasen:
 - Phase 1: Die Anfangsphase (erste/zweite Woche) ist hinsichtlich des Prozessverlaufs (chemisch/biologisch) instationär. Der Abbau ist zu Beginn

vollständig aerob, schlägt dann aber in einen fakultativ anaeroben bis anaeroben Abbau um. Verschiedene Temperaturniveaus werden dabei durchlaufen. Innerhalb dieses Projektes sollte dieser Anfangsbereich untersucht werden. Im hier betrachteten Versuchszeitraum wurde ein signifikanter Materialabbau nur dann festgestellt, wenn Sauerstoff in der Gasphase zur Verfügung stand. Die Massenabnahmen unter Sauerstoffarmen Bedingungen waren nur sehr gering und sind messtechnisch vermutlich erst über einen längeren Zeitraum zu erfassen. Die Abbaumenge (Feststoff) fällt insgesamt sehr gering aus, daher ist zu erwarten, dass auch die Produktbildung gering ist. Die Wärmefreisetzung ist sehr hoch (im Bereich von 420 – 460 kJ/mol-O₂) und große Temperaturanstiege in den SEBs/Containern sind zu beobachten.

Der Verlauf der ersten Phase setzt die Anfangsbedingungen (Temperaturen und Zusammensetzungen) für die nachfolgende, durch geringere zeitliche Änderungen charakterisierte Phase 2.

- Phase 2: Die stationäre Abbauphase schließt sich an die erste Phase an. Dabei findet ein kontinuierlicher, stationärer Abbau statt, wobei die Art des Abbaus vom Ort in der Schüttung abhängt. In der Mitte der Schüttung reichern sich Gase an, da Diffusion nach Außen stark gehemmt ist und es liegen erhöhte Temperaturen vor. Im aeroben Teil der Schüttung gibt es eine anhaltende Wärmefreisetzung.

Am Ende der stationären Abbauphase steht u.U. die Selbstentzündung. Daher müssen Versuche durchgeführt werden, in denen diese Phase untersucht wird. Allerdings dauert diese länger (Monate) und die Anfahrtsbedingungen (zeitlicher Temperaturen/Sauerstoffgradienten) müssen genau festgelegt werden (z. B. durch Messungen an realen Schüttungen).

- Die biologischen Vorgänge bzw. die Veränderungen der holzchemischen Zusammensetzung wurden mit Fokus auf die Feststoffseite untersucht. Zusätzlich müsste noch die Gasentwicklung (z. B. mittels GCMS) in den verschiedenen Abbauphasen (initiale Abbauphase und stationäre Abbauphase) analysiert werden. Eine qualitative und quantitative Messung der Gasphase bei gleichzeitiger Messung der Feststoffphase ermöglicht eine Schließung von Wärme- und Stoffbilanz. Bereits durch eine quantitative Gasanalyse können Aussagen getroffen werden, ob eine entzündbare

Gasphase vorliegt. Dabei muss zumindest zwischen der Gasentwicklung unter aeroben und unter anaeroben Bedingungen differenziert werden. Zur Beschreibung des Gesamtprozesses reicht eine Untersuchung von CO_2 und O_2 allein nicht aus, insbesondere biologische Abbauprodukte (Essigsäure/Methan/Kohlenwasserstoffe) müssen gemessen werden. Die Gasentwicklung hängt von der (biologischen/holzchemischen) Anfangszusammensetzung der Probe ab. Die wichtigsten Prozessparameter sind damit die Sauerstoffkonzentration und die Temperatur. Die biologischen Prozesse benötigen zudem ein feuchtes Substrat. Leitfragen zu dieser Untersuchung wären:

- Welche Gase und welche Konzentrationen liegen nach Tagen/Wochen/Monaten bei den vorgegebenen Prozessbedingungen vor? Die Identifizierung der Gasphase an verschiedenen Positionen einer realen Schüttung ist von größter Bedeutung.
- Bei welcher Temperatur wurde die Probe gelagert?
- Welcher Temperatur/Sauerstoffgradient lagen bis zum Erreichen der Lagerungstemperatur vor?
- Welche holzchemische Zusammensetzung (Holzart + Rinde/Nadeln/Laub) besaß die Probe und wie sieht die Gasentwicklung aus, wenn eine andere Probe unter identischen Bedingungen gelagert wird. Dazu müssen die Proben genau definierte Zusammensetzungen besitzen.
- Welchen Feuchtegehalt besaß die Probe?

Die für die Selbstentzündung relevanten Gase entstehen vermutlich unter anaeroben Bedingungen. Daher ist dieser Bereich vornehmlich zu untersuchen. Diese Laboruntersuchungen sollten mit Freilandmessungen ergänzt werden (Messungen von Temperatur und Gasphase in verschiedenen Höhen). Nur Messungen unter realen Bedingungen geben Aufschluss, ob die Labormessungen in den Gläsern übertragbar sind. Die hier beschriebenen Fragestellungen müssten beantwortet werden um Wärm- und Stoffquellterme für die die Simulation zu erhalten.

3. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Wirtschaftliche Problemstellung: Ziel der Europäischen Union ist der Ausbau des Anteils regenerativer Energien auf 20 % des Endenergieverbrauchs bis 2020 [1]. Für Deutschland bedeutet das einen Anteil der regenerativen Energien von 35 % an der Stromerzeugung und 14 % (siehe [2]) an der Wärmebereitstellung [3]. Diese Vorgaben tragen zur Erreichung der Klimaschutzziele sowie insbesondere in Deutschland zur Energiewende bei. Die erforderlichen Maßnahmen werden neben einem starken Zuwachs auf Seiten der Wind- und Solarenergie auch zu einer intensiveren Nutzung von Biomasse führen. Laut Nationalem Aktionsplan für erneuerbare Energien [4] soll in 2020 gut ein Drittel des Strom- und Wärmebedarfs durch feste Biomasse gedeckt werden.

Feste stückige Biomasse wird in Deutschland aus ökonomischen und ökologischen Gründen vorwiegend in lokalen Wertschöpfungsketten genutzt. Hierzu finden Kleinanlagen unter 10 MW elektrischer Leistung Einsatz [5], die häufig EEG gefördert sind [2]. Meistens wird die Biomasse in diesen Anlagen in Form von Altholz, Waldrestholz oder Holz aus Kurzumtriebsplantagen (KUP) durch Holzhackschnitzel zugeführt. Diese lokale Nutzung von Holzhackschnitzeln, vornehmlich durch KMUs, ist der Hauptfokus dieses Vorhabens. Die Lagerung der Holzhackschnitzel findet dabei vornehmlich in großen Haufwerken statt.

Wissenschaftlich-technische Problemstellung: Während der Lagerung von Holzhackschnitzeln kommt es zum Abbau der holzchemischen Bestandteile und einer Umsetzung zu gasförmigen Produkten. Der Abbau ist auf chemische und biologische Prozesse zurückzuführen. Als stattfindende chemische Prozesse werden in der Literatur die Restaktivität des Holzes, die Abspaltung von Acetylgruppen von der Hemicellulose, Autooxidation und langsame Pyrolyse genannt [6]. Unter biologischen Abbau wird die Verstoffwechslung von Holzbestandteilen durch Mikroorganismen verstanden. Die genannten Abbauprozesse führen zur Freisetzung von Wärme, wodurch es innerhalb der Schüttung zu einer Temperaturerhöhung kommt ([7], [8]). Es wird davon ausgegangen, dass bei gemäßigten Temperaturen ($T < 80\text{ °C}$) die Wärme-freisetzung insbesondere durch mikrobiologische Vorgänge, die Stoffwechselrestaktivität des Holzes und die Abspaltung von Acetylgruppen von der Hemicellulose bedingt ist.

Der Autooxidation und der langsamen Pyrolyse werden erst bei Temperaturen $>80\text{ °C}$ eine Rolle zugeschrieben [6]. Eine genaue Quantifizierung des Anteils des biologischen Abbaus und der chemischen Umsetzung während der initialen Abbauphase existiert bisher nicht.

Die Intensität des Mikrobiologischen Abbaus ist abhängig von der holzchemischen Zusammensetzung (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) und den Extraktstoffen [9]. Daher kommt auch dem Feinanteilen wie Rinde, Nadeln, Laub eine große Bedeutung zu. Die Biologie wird weiterhin maßgeblich durch die Lagerungstemperatur, den Feuchtegehalt und den verfügbaren Sauerstoff beeinflusst. Da durch die biologische Aktivität Wärme freigesetzt wird und gasförmige Produkte erzeugt werden existiert eine enge Kopplung zwischen der Biologie und den zuvor genannten Einflussgrößen.

Dadurch kommt den physikalischen Prozessen auch eine bedeutende Rolle zu. Durch die Durchströmung der Schüttung werden gasförmige Produkte abgeführt und neuer, verwertbarer Sauerstoff eingetragen. Die konvektiven Effekte wirken besonders im Randbereich der Schüttung, während im Inneren Stoffe und Wärme diffusiv transportiert werden. Die entscheidenden Einflussgrößen sind hier die Partikelgröße, Schüttungsporosität und Geometrie der Halde. Einer der wichtigsten Transportprozesse im Zusammenhang mit der Selbsterwärmung ist der Feuchtetransport. Die Trocknung der Schüttung verhindert einen weiteren biologischen Abbau. Allerdings ist ein trockener Haufen Biomasse anfälliger für eine mögliche Zündung. Bei dem Transport von Feuchte wird gleichzeitig Wärme transportiert, welche durch Adsorption/Kondensation freigesetzt wird bzw. im Falle von Desorption/Verdampfung lokal entzogen wird. Die Entstehung von Feuchtenestern beeinflusst zudem die Konvektion/Diffusion.

4. Forschungsziel

4.1. Angestrebte Forschungsergebnisse

LEAT:

1. Untersuchung des Feuchtetransportes in durchströmten Schüttungen:

Es wurde ein Reaktor zur Untersuchung von durchströmten Schüttungen aufgebaut. Die Durchströmung fand dabei unter genau definierten Randbedingungen (Einströmgeschwindigkeit, Temperatur, Luftfeuchte Umgebungstemperatur) statt. In einem ersten Schritt wurde eine Referenzschüttung (Material: Zeolith) durchströmt, da bei dieser die Schüttungs- und thermophysikalischen Eigenschaften bekannt sind. Ziel dieser ersten Versuchsreihe war es, Messdaten zur Überprüfung eines Simulationsmodells zu erhalten. Im Weiteren wurden Versuche mit HS-Schüttungen bei verschiedenen Holz- und Luftfeuchten durchgeführt, um die Wärmefreisetzung durch Kondensation/Adsorption abzubilden. Die Ergebnisse der HS-Versuche sollten dazu beitragen, ein besseres Verständnis über die Transportprozesse in einer Freilandschüttung aus HS zu erlangen sowie deren Einfluss auf den Vorgang der Selbsterwärmung. Durch Anpassung der Modellparameter sollte das Simulationsmodell auch für die Durchströmung von HS anwendbar sein.

2. Untersuchung von Holzhackschnitzel-Proben unter definierten Lagerbedingungen:

Die HS-Proben unterliegen zu jeder Zeit einer biologischen/chemischen Veränderung, die nicht unterbunden werden kann. Eine sukzessive Einlagerung und Untersuchung der Proben, um unterschiedliche Parameter zu realisieren, ist daher nicht möglich. Das Ursprungsmaterial verändert sich bereits während der Lagerung mikrobiologisch und chemisch, sodass damit zu späteren Zeitpunkten keine weiteren Untersuchungen mit gleichen Anfangsbedingungen mehr möglich sind. Dies ist insbesondere für lange Lagerungszeiten der Fall. Daher muss eine große Anzahl von Proben parallel untersucht werden, was mit dem zur Antragsstellung geplanten Kleinschüttungsreaktor nicht möglich gewesen wäre. Ziel dieser Versuche war es, die chemische Veränderung von HS aufgrund von biologischen und chemischen Prozessen unter verschiedenen Lagerbedingungen zu untersuchen.

Neben der Zusammensetzung der Probe wurde der Temperatur der größte Einfluss auf die Abbauvorgänge zugeschrieben. Um diese beiden Einflüsse zu untersuchen, wurden in der Projektlaufzeit unterschiedliche Holzproben (verschiedene Holzarten mit unterschiedlichen Anteilen an Rinde/Nadeln/Laub) bei verschiedenen Temperaturen für definierte Zeiträume eingelagert. Die Einlagerungszeiten variierten zwischen Tagen und Monaten, wobei im Projektverlauf der Fokus auf die Untersuchung der initialen Abbauvorgänge gelegt wurde (erste/zweite Woche), da die Abbauvorgänge hier besonders intensiv stattfinden (stärkste Wärme- und Gasentwicklung in SEBs und Freilandschüttungen). Mittels Messung der Abnahme trockener Substanzmenge und Heizwertbestimmung sollte die während der Lagerung freigesetzte Wärmemenge quantifiziert werden. Gasmessungen von CO₂ und O₂ sollten Aufschlüsse über die biologische/chemische Aktivität der Proben geben.

3. Simulation der SEB/Container:

Die Selbsterwärmungsvorgänge in den SEBs und den Containern sollten simuliert werden. Dazu war eine CFD-Modellierung der biologischen, chemischen und physikalischen Vorgänge notwendig. Die physikalischen Vorgänge wurden unabhängig von den chemisch/biologischen Vorgängen im durchströmten Kleinschüttungsreaktor untersucht und für den Kleinschüttungsreaktor simuliert. Bei den in der Literatur genannten biologischen/chemischen Modellansätzen zeigte sich, dass diese wegen ihrer Detailtiefe nicht dazu geeignet sind, die Prozesse unter beliebigen Bedingungen abzubilden. Die Modelle haben i.d.R. einen empirischen Charakter und wurden für den jeweiligen Untersuchungsfall kalibriert. Es fehlt die Abhängigkeit zur Temperatur, Sauerstoffkonzentration, dem Feuchtegehalt und der holzchemischen Zusammensetzung. Aus diesem Grund wurde dazu übergegangen, eine Methodik zu entwickeln, mit der die während der Lagerung auftretenden Änderungen in den HS (Massenänderung, holzchemische Bestandteile, Heizwert) sowie die CO₂/O₂-Entwicklung erfasst werden. Die Erfassung dieser Änderungen erlaubt möglicherweise die Bestimmung der für die Simulation notwendigen Wärme- und Stoffquellterme. Um eine quantitative Aussage zur integral freigesetzten Wärmemenge der untersuchten Holzproben zu treffen, wurde ein empirischer Ansatz für den Wärmequellterm verwendet. Dadurch sollte es möglich sein, die untersuchten Holzproben hinsichtlich ihres Selbsterwärmungspotentials einzuordnen.

ATS:

1. Ziel der Experimente in Systemen unterschiedlicher Größenordnung (SEB, Container und Freilandschüttung) ist der Versuch Effekte zu detektieren, die auf eine Skalierbarkeit der Prozesse hindeuten oder grundlegende von der Menge der gelagerten Hackschnitzel unabhängige Mechanismen nachzuweisen. Hierfür wurden die Containerversuche in Bezug auf die Größenordnung zwischen der SEB und der Freilandschüttung etabliert.
2. Der Einsatz von verschiedenen Ausgangsmaterialien soll zudem klären, ob die messbaren Effekte bestimmten Inhaltsstoffen oder anderen spezifischen Faktoren zugeordnet werden können. Um einen möglichen Bezug zu den physikalischen Parametern herzustellen und um geeignete Daten für die Simulationen zu ermitteln, wurden der statische Schüttwinkel, der dynamische Schüttwinkel, die Porosität und die Schüttdichte ausgewählter Hackschnitzelproben bestimmt.
3. Wie im Antrag beschrieben soll eine Weiterentwicklung der bereits erprobten Versuchsaufbauten zu neuen Erkenntnissen beitragen und den Projektpartnern (insbesondere LEAT) durch geeignete Messdaten bei der Modellierung der beteiligten Prozesse unterstützen. Hierfür wurde das SEB-Messsystem durch entsprechende Komponenten erweitert.

IPHC:

Ziel der chemischen Analysen von Hackschnitzeln während der Lagerung besteht darin, den Abbauvorgang der Holzbestandteile (Extrakte, Lignin, Cellulosen und Hemicellulosen) durch die Lagerung der Hackschnitzel unter realen aber auch unter definierten Bedingungen zu quantifizieren. Dabei sollen die Einflüsse der Holzart, des Zustands der Hackschnitzel, der Lagerungsmethoden und -bedingungen auf diesen Prozess untersucht und analysiert werden.

UHO:

Für die verschiedenen Modelle zur Abbildung von Holzhackschnitzelhaufwerken im Freiland (SEB-Boxen und HS-Schüttungen in Containern) und im Labormaßstab (geschlossenen Systeme in Kleinvolumenansätzen (1-Litergläser) sollten die zentralen mikrobiologischen Parameter erfasst werden.

Hierbei wurden für die Proben neben dem Wassergehalt die Leitwerte der Lebendkeimzahl (Koloniebildenden Einheiten KBE pro g HS) und die taxonomische Zusammensetzung (Hauptgruppen relevanter Eubakterien und Archaeen) ermittelt. Ziel dieser Analysen war (1) die Darstellung der mikrobiellen Sukzession während des Lagerungsprozesses und (2) der Vergleich der unterschiedlichen o.g. Modelle in den verschiedenen Maßstäben (Labor/Freiland) in Bezug auf die mikrobiologischen Parameter. Es sollten sich erste Hinweise darauf ergeben, ob die Kleinvolumenansätze dazu geeignet sind, die Vorgänge in den größeren HS-Schüttungen insgesamt abzubilden und ob die Modelle eine mikrobiologische Sukzession generell darzustellen in der Lage sind.

4.2. Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

1. Untersuchung des Feuchtetransportes in durchströmten Schüttungen:

- Die Untersuchung der Durchströmung von Haufwerken aus stückiger Biomasse in Verbindung mit dem Vorgang der Selbsterwärmung erfolgte bisher nur sehr eingeschränkt. Erkenntnisse aus Kohle- und Komposthaufwerken deuten aber klar darauf hin, dass die Berücksichtigung von konvektiven Strömungen von großer Bedeutung ist. Eine orts- und zeitaufgelöste Untersuchung von Temperatur und Feuchtegehalt in einer durchströmten Schüttung trägt dazu bei, den Gesamtprozess besser zu beschreiben. Auch abseits der Selbsterwärmungsthematik spielt der Feuchtetransport in durchströmten Schüttungen eine Rolle, wie etwa bei der Festbettverbrennung in Feuerungsanlagen. So kann das Simulationsmodell beispielsweise auch in die Simulation einer HS-Festbettfeuerung eingebunden werden.

2. Untersuchung von Holzhackschnitzel-Proben unter definierten Lagerbedingungen:

- Es wurden bisher kaum Detailuntersuchungen der Abbauvorgänge in HS durchgeführt. Für derartige Untersuchungen ist die Übertragung des Lagerungsprozesses von Freilandversuchen hin zu Laborversuchen notwendig. Erst in diesem kleinen Maßstab ist es möglich, genau definierte und kontrollierte Rand- und Anfangsbedingungen für die Lagerung zu erzeugen.

So kann etwa die Zusammensetzung und Homogenität der Probe sichergestellt werden und die zeitliche Temperatur und Gasentwicklung nachverfolgt werden. Aus der Messung von holzchemischen-, biologischen- und Brennstoffeigenschaften können dann Rückschlüsse auf die abgelaufenen Prozesse gezogen werden. Dadurch kann das Zusammenwirken von Biologie, Prozessbedingungen und Probenzusammensetzung untersucht werden. Die Ergebnisse könnten Rückschlüsse darauf geben, unter welchen Lagerbedingungen die Biomasse besonders anfällig für die Selbsterwärmung ist, wodurch gezielte Gegenmaßnahmen getroffen werden könnten.

3. Simulation von SEBs/Containern:

- Die numerischen Simulationen des LEAT erfolgen komplementär zu den SEB- und Container-Versuchen und sollen zu einem besseren Verständnis der dort ablaufenden Transportprozesse sowie der Transportgrößen untereinander führen. Wie bereits beschrieben werden für eine Detailbeschreibung Sauerstoff-, Temperatur-, Material- und feuchtegehaltabhängige Wärme- und Stoffquellterme benötigt. Um diese zu erhalten wurden Laborversuche durchgeführt. Bei bekannten Quelltermen kann die Wärme und Gasentwicklung dann simuliert werden. Zur Interpretation der Ergebnisse werden die Ergebnisse aus SEB, Container und Laborversuchen herangezogen.

5. Lösungsweg und Ergebnisse

5.1. Verwendung der Zuwendungen

Arbeitspaket 1: Grundlegende Untersuchungen – Beschaffung und Auswahl sowie Bestimmung physikalischer, biologischer und chemischer Eigenschaften der Biomassen (ATS, IPHC)

- Verwendung der Zuwendungen
 - Wissenschaftlich-technisches Personal:

IPHC: Die chemische-technische Assistentin (CTA) Claudia Steglich führte unter Anleitung von den Herren M.Sc. Martin Hielscher und Dr. Trung Cong Nguyen die nasschemischen Analysen der Hackschnitzel vor der Lagerung durch. (1,5 Personenmonate WiMi und 2 Personenmonate CTA)

UHOH: Beteiligt an der Beschaffung und Verteilung der Ausgangsmaterialien sowie der Analyse der physikalischen Parameter waren S. Awiszus, S. Reyer, K. Intani, Z. Wu und K. Meissner. Bestimmt wurden insbesondere der statische Schüttwinkel, der dynamische Schüttwinkel, die Porosität und die Schüttdichte sowie der Wassergehalt der entsprechenden Proben.

Erzielte Ergebnisse:

Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 5.10 und Kapitel 5.2 beschrieben. Das Teilziel ist zu 100 % erreicht.

Arbeitspaket 2: Aufbau eines adiabaten/isothermen Kleinschüttungsreaktors (AKR) (LEAT)

- Verwendung der Zuwendungen
 - Wissenschaftlich-technisches Personal:

Der wissenschaftliche Mitarbeiter Bo Jaeger hat den Versuchsaufbau geplant und die durchgeführten Versuche koordiniert. (6 Personenmonate WiMi)

- Erzielte Ergebnisse:
Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 5.3 beschrieben. Das Teilziel ist zu 100 % erreicht.

Arbeitspaket 3: Untersuchung von Kleinschüttungen unter isothermen und adiabaten Bedingungen (LEAT)

- Verwendung der Zuwendungen
 - Wissenschaftlich-technisches Personal:
Der wissenschaftliche Mitarbeiter Bo Jaeger hat die Versuchsdurchführung geplant, durchgeführt und die Ergebnisse ausgewertet. (16 Personenmonate WiMi)
 - Erzielte Ergebnisse:
Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 5.3 und 5.4 beschrieben. Das Teilziel ist zu 95 % erreicht.

Arbeitspaket 4: Arbeit mit den Selbsterwärmungsboxen/Erweiterung der Messmethodik (ATS)

- Verwendung der Zuwendungen
 - Wissenschaftlich-technisches Personal:
Die SEB wurden mit jeweils sieben NTC-Temperaturfühlern ausgestattet, die eine höhere Genauigkeit und Zuverlässigkeit als die bisher verwendeten USB-Datenlogger bieten und eine permanente Überwachung der Messwerte ermöglichen. Die Umrüstung wurde von S. Reyer konzipiert und durchgeführt. Die Gasmessungen (Gasmeter FT-IR DX4000) und die Konzeption der dazu notwendigen Entnahmetechnik wurden von S. Awizus und K. Intani durchgeführt. Für die Etablierung der Containerversuche war K. Meissner zuständig während die Gasmessungen von Z. Wu durchgeführt wurden.
 - Erzielte Ergebnisse:
Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 5.5 beschrieben. Das Teilziel ist zu 100 % erreicht.

Arbeitspaket 5: Erstellung/Anpassung des Simulationsmodells (LEAT)

- Verwendung der Zuwendungen
 - Wissenschaftlich-technisches Personal:
Die Erstellung und kontinuierliche Anpassung des Simulationsmodells wurde vom wissenschaftlichen Mitarbeiter Bo Jaeger durchgeführt. (4 Personenmonate WiMi)
 - Erzielte Ergebnisse:
Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 5.6 und Kapitel 5.8 beschrieben. Das Teilziel ist zu 95 % erreicht.

Arbeitspaket 6: Simulation der Selbsterwärmungsboxen (LEAT)

- Verwendung der Zuwendungen
 - Wissenschaftlich-technisches Personal:
Der wissenschaftliche Mitarbeiter Bo Jaeger führte die Simulationen zu den Selbsterwärmungsboxen durch und verglich diese mit den experimentellen Daten. (2 Personenmonate WiMi)
 - Erzielte Ergebnisse:
Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 5.6 beschrieben. Das Teilziel ist zu 95 % erreicht.

Arbeitspaket 7: Probenentnahme und Datenerfassung an Hackschnitzelschüttungen im Freiland (ATS)

- Verwendung der Zuwendungen
 - Wissenschaftlich-technisches Personal:
Die Messungen an den Freilandschüttungen wurden von S. Awizus und S. Reyer durchgeführt. Anmerkung: aufgrund von Änderungen an den Versuchsabläufen, die von den Projektpartnern in Abstimmung mit dem Projektträger vorgenommen wurden, reduzierte sich der Aufwand für die Freilandmessungen (insbesondere die Probenentnahme).

Die dadurch freigewordenen Kapazitäten wurden in die Etablierung der Containerversuche investiert.

- Erzielte Ergebnisse:

Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 5.7 beschrieben. Das Teilziel ist zu 100 % erreicht.

Arbeitspaket 8: Mikrobiologische Analysen (UHO)

- Verwendung der Zuwendungen

- Wissenschaftlich-technisches Personal: Die Biologisch-Technische Assistentin Bettina Schmidt (50 % TV-L6, 9 Monate) und die wissenschaftliche Mitarbeiterin Eva Pross (50 % TV-L13, 10 Monate) haben die experimentellen Arbeiten in der Start- und Testphase sowie in den ersten Versuchsläufen geleistet. Nathanael Arnold (50 % TV-L13, 6 Monate) und Falko Gröner (50 % TV-L13, 3,5 Monate) haben insbesondere die experimentellen molekularbiologischen Arbeiten durchgeführt. Markus Peschke (50 % TV-L13, 3 Monate) hat die Sequenzanalysen durchgeführt und dokumentiert.

- Erzielte Ergebnisse:

Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 5.9 beschrieben. Das Teilziel ist zu 100 % erreicht.

Arbeitspaket 9: Chemische Analysen (IPHC)

- Verwendung der Zuwendungen

- Wissenschaftlich-technisches Personal: Die chemische-technische Assistentin (CTA) Claudia Steglich führte unter Anleitung von den Herren M.Sc. Martin Hielscher und Dr. Trung Cong Nguyen die nasschemischen Analysen während der Lagerung durch. Dr. Nguyen führte die qualitativen Analysen der Extrakte durch und bewertet die gesamten Ergebnisse der chemischen Analysen. (13,775 Personenmonate WiMi und 6,95 Personenmonate CTA)

- Erzielte Ergebnisse:

Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 5.10 beschrieben. Das Teilziel ist zu 100 % erreicht.

Arbeitspaket 10: Simulation von Haufwerken im Freiland (LEAT)

- Verwendung der Zuwendungen
 - Wissenschaftlich-technisches Personal:
Der wissenschaftliche Mitarbeiter Bo Jaeger führte die Simulationen zu den Containerversuchen durch und verglich diese mit den experimentellen Ergebnissen. (2 Personenmonate WiMi)
 - Erzielte Ergebnisse:
Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 5.8 beschrieben. Das Teilziel ist zu 90 % erreicht.

Arbeitspaket 11: Leitfaden zur schonenden Hackschnitzzellagerung (LEAT, ATS, IPHC)

- Verwendung der Zuwendungen
 - Wissenschaftlich-technisches Personal: Die Projektpartner führten die Ergebnisse zusammen und stellten einen Leitfaden auf.
 - Erzielte Ergebnisse:
Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket werden in Kapitel 6 beschrieben. Das Teilziel ist zu 100 % erreicht.

5.2. Beschaffung und Auswahl sowie Bestimmung physikalischer, biologischer und chemischer Eigenschaften der Biomassen

Für alle Versuche wurden Holzhackschnitzel der Korngröße G30 oder vergleichbar verwendet. Damit ist die Partikelgrößenverteilung (PGV) wie folgt: die Hauptfraktion besteht zu über 60 % aus Partikeln, die eine Länge zwischen 2,8 mm und 16 mm sowie ein durchschnittliches Volumen von 30 mm² aufweisen. Der Grobanteil und der Feinanteil bestehen jeweils zu weniger als 20 % aus Partikeln, die größer als 16 mm oder kleiner als 2,8 mm sind. Die Bezeichnung G30 stammt aus der ÖNORM M 7133, die in Deutschland und Österreich gebräuchlich ist und entspricht der Bezeichnung P16 der gültigen europäischen Norm EN 14961. Für die Versuche wurden von zwei unterschiedlichen Lieferanten frisch gehackte Hackschnitzel beschafft und untersucht. Hauptlieferant war der kommunale Land- und Forstdienstleister M. Jetter (70794 Filderstadt). Nebenlieferant war das Holzwerk Keck (71139 Ehningen).

Für die Untersuchungen in den SEBs (Eigenbau, Probenvolumen 0,5 m²) und im Container (System Müller-Mitteltal Typ COM/38385, Probenvolumen 4,5 m²) ist die Korngröße G30 aufgrund des vergleichsweise großen Probenvolumens gut geeignet. Die mikrobiologischen und chemischen Untersuchungen wurden mit sehr viel geringeren Probenvolumina durchgeführt, wodurch deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen innerhalb der Proben zu erwarten waren, was reproduzierbare Messungen erschwerte. An den genannten drei Systemen (SEB, Container und Freilandschüttung) wurden je nach Versuchsansatz die Parameter Temperatur, Feuchtigkeit und Gaszusammensetzung bestimmt.

Die Tabelle 1 listet alle während der Projektlaufzeit untersuchten Proben auf, deren qualitative Zusammensetzung, wie sie gelagert wurden und das Einlagerungsdatum. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Analysen an den untersuchten Proben.

Tabelle 1: Im Projektzeitraum verwendete Materialien, deren Zusammensetzung, Lagermethode und Einlagerungsdatum

Index	Material	Kurzbezeichnung	Zusammensetzung				Lagerungsmethode	Einlagerungsdatum
			Sortenrein	Rinde	Nadeln/Laub	Bemerkung		
1	Buche	BU (1)	FAST	JA	NEIN	Vorgetrocknet	SEB	18.07.2017
2	Buche	BU (2)	FAST	JA	NEIN	Vorgetrocknet	SEB	02.09.2017
3	Buche	BU (3)	FAST	JA	NEIN	Vorgetrocknet	SEB	07.11.2017
4	Nadelholzmischung	Nh-Mix (1)	NEIN	JA	JA	Vorgetrocknet	SEB	18.07.2017
5	Nadelholzmischung	Nh-Mix (2)	NEIN	JA	JA	Vorgetrocknet	SEB	02.09.2017
6	Nadelholzmischung	Nh-Mix (3)	NEIN	JA	JA	Frisch, viel Schmutz	SEB	05.03.2018
7	Esche	ES (1)	JA	NEIN	NEIN	Frisch	SEB	14.11.2017

Index	Material	Kurzbezeichnung	Zusammensetzung				Lagerungsmethode	Einlagerungsdatum
			Sortenrein	Rinde	Nadeln/Laub	Bemerkung		
8	Esche	ES (2)	JA	NEIN	NEIN	Frisch	SEB	30.01.2018
9	Esche Mischung	ES-Mix (1)	NEIN	NEIN	NEIN	Frisch	SEB	07.11.2017
10	Esche Mischung	ES-Mix (2)	NEIN	NEIN	NEIN	Frisch	SEB	30.01.2018
11	Praxisübliche Mischung	Praxisübliche-Mischung	NEIN	JA	JA	Frisch	Freiland	23.02.2018
12	Kirsche	K	NEIN	JA	JA	Frisch	SEB + Glas	09.07.2018
13	Pappel	PA	NEIN	JA	JA	Frisch	SEB + Glas	14.11.2018
14	Tanne/Fichte/Pappel-Mischung	TA/FI/PA-Mix	NEIN	JA	JA	Frisch	Container + Glas	11.02.2019
15	Nadel-Laubholzmischung	Nh/Lh-Mix	NEIN	JA	JA	Frisch	Container + Glas	20.03.2019/ 09.04.2019

Index	Material	Kurzbezeichnung	Zusammensetzung				Lagerungsmethode	Einlagerungsdatum
			Sortenrein	Rinde	Nadeln/Laub	Bemerkung		
16	Fichte	FI	JA	NEIN	NEIN	Frisch	Glas	05.08.2019
17	Fichte + Rinde	FI/Ri	JA	JA	NEIN	Frisch	Glas	05.08.2019

Tabelle 2: Überblick der im Projektzeitraum angewendeten Lagerungsmethoden und der durchgeführten Analysen

System	Material	Lagerdauer	Gasmessung	Holzchemische Analysen		Mikrobiologische Analysen		Brennstoffanalysen	
				Nasschemisch	GC-MS	KBE	taxonomisch	Kalorimeter	Elementaranalysen
SEB	BU (1)	6 Wochen	NEIN	JA	NEIN	JA	JA	NEIN	NEIN
SEB	BU (2)	10 Tage	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN
SEB	BU (3)	11 Wochen	NEIN	NEIN	NEIN	JA	JA	NEIN	NEIN

System	Material	Lagerdauer	Gasmessung	Holzchemische Analysen		Mikrobiologische Analysen		Brennstoffanalysen	
				<i>Nasschemisch</i>	<i>GC-MS</i>	<i>KBE</i>	<i>taxonomisch</i>	<i>Kalorimeter</i>	<i>Elementaranalysen</i>
SEB	Nh-Mix (1)	6 Wochen	NEIN	JA	NEIN	JA	JA	NEIN	NEIN
SEB	Nh-Mix (2)	10 Tage	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN
SEB	Nh-Mix (3)	12 Wochen	JA	JA	JA	JA	JA	NEIN	NEIN
SEB	ES (1)	11 Wochen	JA	JA	NEIN	JA	JA	NEIN	NEIN
SEB	ES (2)	11 Wochen	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN
SEB	ES-Mix (1)	12 Wochen	NEIN	JA	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN
SEB	ES-Mix (2)	10 Tage	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN
Container	TA/FI/PA-Mix	15 Tage	JA	JA	NEIN	JA	JA	NEIN	NEIN

System	Material	Lagerdauer	Gasmessung	Holzchemische Analysen		Mikrobiologische Analysen		Brennstoffanalysen	
				<i>Nasschemisch</i>	<i>GC-MS</i>	<i>KBE</i>	<i>taxonomisch</i>	<i>Kalorimeter</i>	<i>Elementar-analysen</i>
Container	Nh/Lh-Mix	15 Tage	JA	JA	NEIN	JA	JA	NEIN	NEIN
Freiland	Praxisübliche Mischung	5 Wochen	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN	NEIN
Labor	K	66 Tage	NEIN	JA	NEIN	JA	JA	JA	JA
Labor	PA	14 Tage	JA	JA	NEIN	NEIN	NEIN	JA	JA
Labor	TA/FI/PA-Mix	15 Tage	NEIN	JA	NEIN	JA	JA	JA	JA
Labor	Nh/Lh-Mix	6 tage	NEIN	JA	NEIN	JA	JA	JA	JA
Labor	FI	14 Tage	JA	JA	JA	NEIN	NEIN	JA	JA
Labor	FI/Ri	14 Tage	JA	JA	JA	NEIN	NEIN	JA	JA

Bestimmung der Schüttdichte

Die Bestimmung der Schüttdichte wurde nach DIN EN 15103:2009, Feste Biobrennstoffe – Bestimmung der Schüttdichte (Deutsche Fassung) durchgeführt. Die Schüttdichte ist ein bedeutender Parameter für Brennstoffe, die auf Volumenbasis bereitgestellt werden. Zusammen mit dem Heizwert bestimmt sie die Energiedichte. Sie ermöglicht die Abschätzung des erforderlichen Platzbedarfes bei der Lagerung und kann Hinweise auf die Durchlässigkeit für Gase geben, was für die Selbsterwärmung sowohl in Bezug auf die Sauerstoffverteilung wie auch für den Wärmetransport von Bedeutung sein kann. Die DIN EN 15103:2009 legt ein Verfahren zur Bestimmung der Schüttdichte von festen Biobrennstoffen unter Verwendung eines Standard-Messbehälters fest. Dieses Verfahren gilt für sämtliche festen Biobrennstoffe mit einer nominellen Siebgröße von höchstens 100 mm – also auch für G30 Hackschnitzel wie sie in diesem Projekt verwendet wurden. Die Schüttdichte ist kein absoluter Wert und die Bedingungen für die Bestimmung müssen genormt sein, um vergleichbare Messergebnisse zu erreichen. Die Ergebnisse aus den Messungen (n=5), die im Labor des ATS durchgeführt wurden, sind als Mittelwerte in Tabelle 3 aufgeführt.

Bestimmung der Porosität

Die Bestimmung der Porosität wurde mit einer Versuchseinrichtung durchgeführt, welche aus zwei Gefäßen besteht, die mit einer Luftdruckleitung und einem Ventil in der Mitte verbunden sind. Im leeren Behälter wurde Umgebungsluft eingefüllt, sodass in diesem zu Beginn des Versuchs ein Überdruck entstand. Der andere Behälter war zu Beginn bei Umgebungsdruck vollständig mit Hackschnitzeln gefüllt. Nach dem Öffnen des Ventils herrschte zwischen beiden Behältern ein Gleichgewichtsdruck. In diesem modifizierten Luftdrucksystem wurden die Messungen durchgeführt. Folgende Formel wurde zur Berechnung der Porosität verwendet:

$$\varepsilon = \left[\frac{p_1 - p}{p} \right] \cdot 100 \quad \text{Formel 1}$$

Dabei ist ε die Porosität in Prozent, p_1 der Druck im leeren Behälter vor dem Öffnen des Ventils und p der im System vorliegende Gleichgewichtsdruck nach dem Öffnen des Ventils. Die Ergebnisse aus den Messungen (n=3), die im Labor des ATS durchgeführt wurden, sind als Mittelwerte in Tabelle 3 aufgeführt.

Bestimmung des statischen Schüttwinkels

Zur Bestimmung des statischen Schüttwinkels wurde eine Hele-Shaw Zelle verwendet. Diese besteht aus einem stabilen Holzboden und zwei Plexiglasplatten, zwischen denen die

Hackschnitzel eingefüllt werden. Durch einen Trichter werden die Hackschnitzel in die Messvorrichtung gefüllt. Anhand der eingezeichneten Markierung auf den Plexiglasplatten, kann die Steigung mit einem elektronischen Winkelmessgerät ermittelt werden. Die Ergebnisse aus den Messungen (n=5), die im Labor des ATS durchgeführt wurden, sind als Mittelwerte in Tabelle 3 aufgeführt.

Bestimmung des dynamischen Schüttwinkels

Die Bestimmung des dynamischen Schüttwinkels erfolgte mit einem bodenlosen Zylinder (Länge: 200 mm, Durchmesser: 190 mm). Der Zylinder wurde auf einer ebenen Fläche bis zum oberen Rand mit Hackschnitzeln gefüllt. Anschließend wurden die Hackschnitzel aus dem Zylinder entleert, indem dieser langsam angehoben wurde. An dem entstandenen Schüttkegel konnte der Radius und die Höhe gemessen werden. Mit der entsprechenden Formel wurde der dynamische Schüttwinkel ermittelt:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{2H}{D} \quad \text{Formel 2}$$

Dabei bezeichnet θ den dynamischen Schüttwinkel, H die Höhe (mm) und D den Durchmesser (mm) des Schüttkegels. Die Ergebnisse aus den Messungen (n=5), die im Labor des ATS durchgeführt wurden, sind als Mittelwerte in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: gemessene physikalische Parameter der untersuchten HS

Parameter	Esche ES (1,2)	Esche Mischung ES-Mix (1,2)	Nadelholz mischung Nh-Mix (1,2,3)	Kirsche K	Praxisübliche Mischung Praxisübliche Mischung	Pappel PA	Nadel- Laubholz mischung Nh/Lh- Mix
Statischer Schüttwinkel (°, n=5)	44	55	52	45	49	48	48
Dynamischer Schüttwinkel (°, n=5)	76,1	81,4	30,6	32,9	32,7	32	30
Porosität (%, n=3)	35,8	27,2	47,6	45,9	46,9	48,9	49,8
Schüttdichte (kg·m ⁻³ , n=5)	149,9	189,4	196	193,6	282,7	288,2	258,6

5.3. Aufbau eines adiabaten/isothermen Kleinschüttungsreaktors (AKR)

Zur Untersuchung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in durchströmten Schüttungen, wurde ein Kleinschüttungsreaktor entwickelt und aufgebaut. In den Experimenten wurden Schüttungen unterschiedlicher Materialien (Zeolithe als Referenz, Holzhackschnitzel) bei variierenden Versuchsbedingungen (Luftvolumenstrom, Lufttemperatur, Feuchtegehalt, Reaktortemperatur, Anfangsbeladung) untersucht. Um die Wärme- und Stofftransportvorgänge in der Schüttung besser nachvollziehen zu können, wurden parallel zu den Untersuchungen numerische Simulationen der Experimente durchgeführt. Dazu wurde das kommerzielle CFD-tool ANSYS FLUENT genutzt

Versuchsaufbau und Messkonzept

Der Aufbau des Experiments ist in Abbildung 1 dargestellt. Eine der wesentlichen Komponenten zur Untersuchung von durchströmten Schüttungen ist der Reaktor zur Aufnahme des Schüttgutes. Dabei handelt es sich um ein doppelwandiges Rohr, in dessen Innerem ein Lochblech zur Platzierung der Schüttung eingeschweißt ist. Der Spalt zwischen den zwei Wänden wird über ein Thermostat mit Thermoöl versorgt, wodurch isotherme Bedingungen an der Wand geschaffen werden. Die zulässige Arbeitstemperatur beträgt max. 300 °C. Eine Isolierung um das äußere Rohr sorgt für niedrige Wärmeverluste an die Umgebung. Es können Schüttungen bis zu einer Höhe von 400 mm untersucht werden. Bei einem Innendurchmesser von 105 mm können auch vergleichsweise grobstückige Materialien im Reaktor verwendet werden.

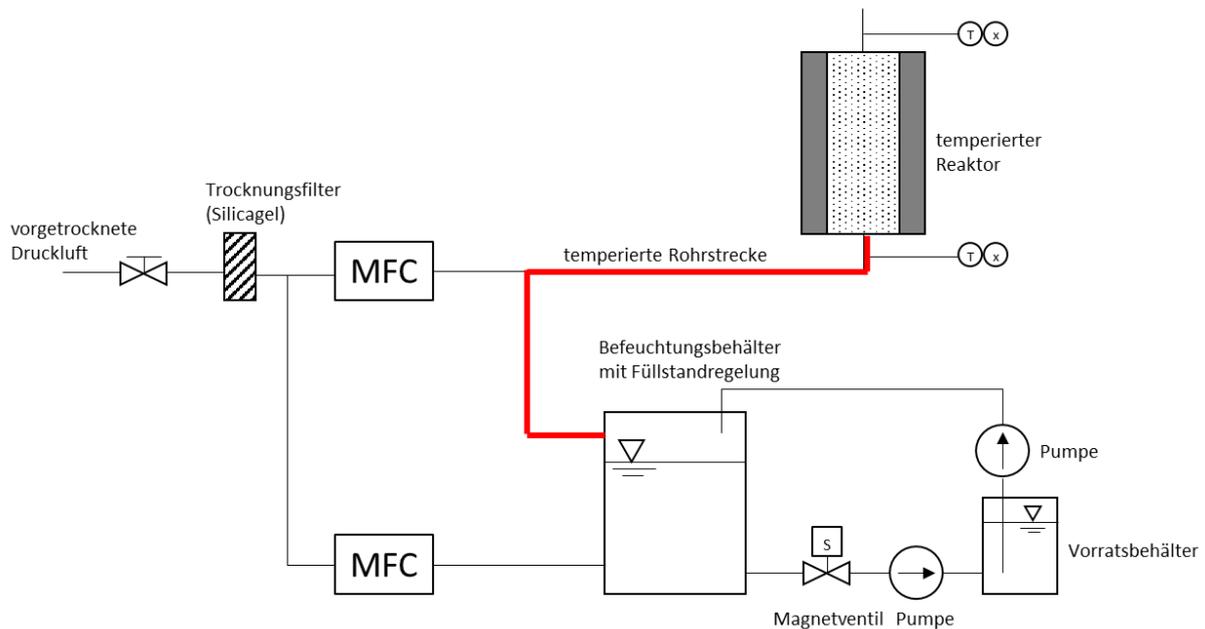


Abbildung 1: schematischer Aufbau des Versuchsaufbaus zur Untersuchung von durchströmten Schüttungen

Die Luft wird von unten in den Reaktor eingeführt, da bei den vorliegenden (Leerrohr-) Geschwindigkeiten von maximal 0,5 m/s andernfalls Auftriebseffekte der Strömung entgegenwirken würden. Zum Einstellen der Luftfeuchte des Eintrittsströms ist ein Befeuchtungssystem vorangeschaltet. Darin werden ein trockener und ein feuchter Volumenstrom in einem definierten Mischungsverhältnis zusammengeführt. Dazu wird zunächst ein vorgetrockneter Luftstrom mittels Mass-Flow-Controller (Fa. Bürkert, Typ 8713) aufgeteilt. Der Strom im feuchtem Strang wird in einem Befeuchtungsbehälter mit Wasser gesättigt, ehe er wieder mit dem Strom im trockenem Strang vermischt wird. Mit den MFCs werden sowohl die Leerrohrgeschwindigkeit im Rohr als auch das Mischungsverhältnis eingestellt. Nachdem die beiden Ströme vermischt wurden, muss die Rohrleitung bis zum Reaktoreintritt temperiert werden, um eine Kondensation des Wassers im Gasstrom zu vermeiden. Dies geschieht mittels eines temperaturgeregelten Heizdrahtes. Über zwei Ventile kann zudem der Sättigungszustand des feuchten Stranges kontrolliert werden.

Zur Kontrolle von Eintrittsfeuchte und Temperatur befindet sich am Einlass des Reaktors unterhalb des Lochbleches ein Feuchtesensor (Fa. Sensirion, SHT75). Über den Druck und die Temperatur an dieser Position kann der Wasserdampfpartialdruck berechnet werden. Ein weiterer Feuchtesensor befindet sich am Reaktorausstritt.

Durch den Vergleich zwischen Eintritt- und Austrittsfeuchte der Luft kann auf den Sättigungszustand der Schüttung geschlossen werden. Ein wesentlicher Bestandteil der verbauten Messtechnik ist die Thermosonde zur orts aufgelösten Messung der Temperatur innerhalb der Schüttung. Die Sonde besteht aus neun Thermoelementen (Typ T), welche entlang eines Metallstabes in einem Abstand von 5 cm zueinander angeordnet sind. Diese Sonde wird vor Befüllung des Reaktors auf dessen Mittelachse positioniert und ermöglicht eine zeitaufgelöste Verfolgung der Temperaturfront in der Schüttung.

Vorgehensweise bei den Experimenten:

Da der simultane Transport von Feuchte und Wärme einschließlich der durch Adsorption freigesetzten Wärme untersucht werden sollte, mussten zunächst geeignete Startbedingungen im ganzen Reaktorvolumen geschaffen werden. Die Schüttung im Reaktor wurde auf Solltemperatur (Anfangstemperatur typischerweise 40 °C) temperiert, so dass ein stationärer Zustand vorlag. Dadurch wird vermieden, dass sich im Versuch die Erwärmung der Schüttung durch Feuchteadsorption oder sogar Kondensation und die Erwärmung durch das Thermoöl überlagern. In dieser Phase war die Luftzufuhr abgestellt. Weiterhin musste eine genau definierte Anfangsfeuchte innerhalb der gesamten Schüttung realisiert werden, welche zudem in einem Bereich liegt, in welchem weitere Adsorption möglich ist. Dies wurde dadurch erreicht, dass im Anschluss an die stationäre Erwärmung die Schüttung mit trockener Luft (RH < 1 %) durchströmt wurde. In Abhängigkeit von Wasserdampfpartialdruck und Temperatur stellt sich in der Schüttung eine entsprechende, räumlich konstante Wasserbeladung ein. Die Abhängigkeit dieser drei Größen (Partialdruck, Wassergehalt, Temperatur) wird durch sogenannte Adsorptionsisothermen vorgegeben und ist materialabhängig. Bei der Durchströmung mit trockener Luft handelt es sich um einen Desorptionsvorgang mit dem Ziel, eine möglichst geringe Wasserbeladung in der Schüttung als Anfangsbedingung zu erzeugen. Unmittelbar im Anschluss an diesen Desorptionsvorgang erfolgt ein Adsorptionszyklus. Der feuchte Luftstrom wird zugeschaltet und durch die Adsorption von Wasser im Feststoff Wärme freigesetzt. Direkt im Anschluss an den abgeschlossenen Adsorptionszyklus erfolgt ein weiterer Desorptionszyklus.

Experimentelle Ergebnisse

Material: Zeolith

Bei Zeolithen handelt es sich um technische Adsorbentien, die beispielsweise in Wärmespeichern Anwendung finden. Zeolithe sind kristalline Materialien und verfügen daher über eine homogene Porenverteilung bei gleichzeitig großer innerer Oberfläche, die überwiegend durch Mikroporen gebildet wird. Zeolithe sind zudem hydrophile Materialien. Es gibt zwei ausschlaggebende Gründe für die Versuchsdurchführung mit Zeolithen: Zum einen ist die Bindungsenergie des Stoffpaares Zeolith – Wasser sehr groß. Das bedeutet bei der Adsorption wird sehr viel Wärme freigesetzt, was sich in einem großen Messsignal äußert. Zum anderen sind die Material- und Adsorptionseigenschaften von Zeolithen gut dokumentiert. Die Versuche mit Zeolith eignen sich also dazu, ein numerisches Modell für den gekoppelten Wärme- und Stofftransport zu überprüfen. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die Material- und Schütteeigenschaften des eingesetzten Zeoliths.

Tabelle 4: Material- und Schütteeigenschaften der Zeolith Typ13x

Partikeldurchmesser d [mm]	1,6 – 2,5
Dichte ρ [kg/m ³]	1050 – 1150
Schüttdichte ρ_{sch} [kg/m ³]	655 – 700
Schüttporosität ϵ_{sch} [%]	38,6 – 41,4
Wärmeleitfähigkeit λ	0,16 – 0,26
Spezifische Wärmekapazität c_p [J/kgK]	0,85 – 0,95

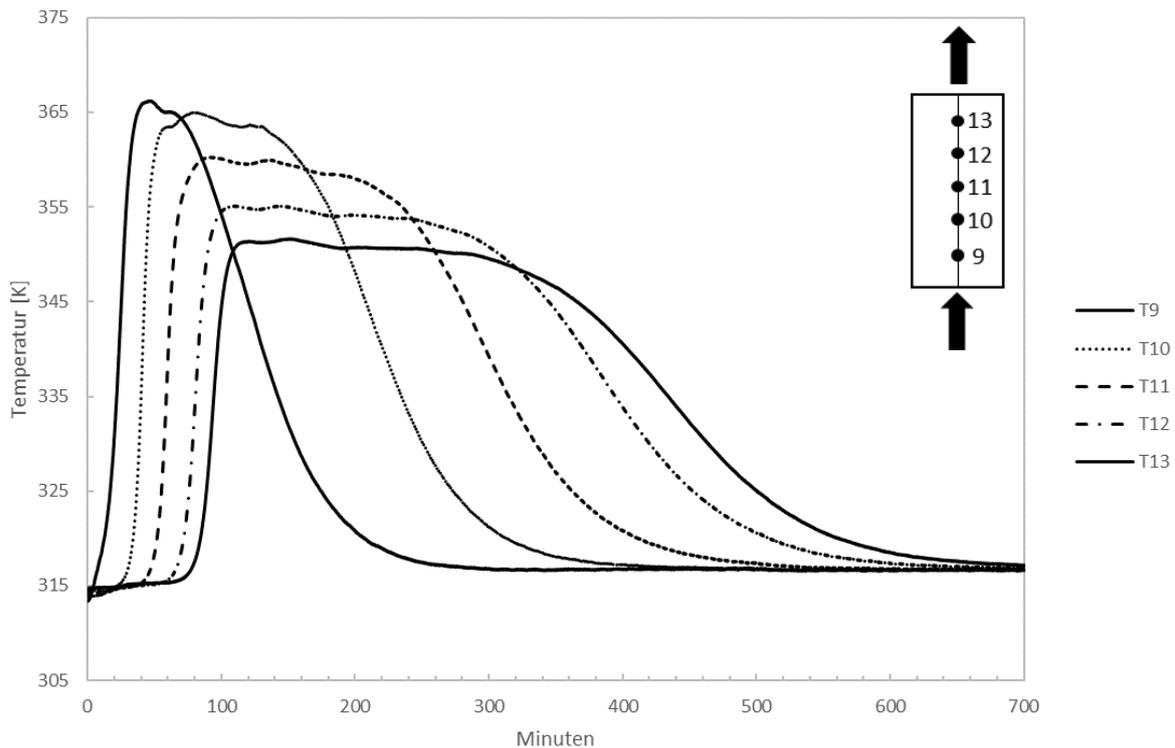
Durchströmung von Zeolith

Abbildung 2: Temperaturverlauf über Zeit an den Messpositionen T9 (Reaktor unten) bis T13 (Oben).

Abbildung 2 zeigt den zeitlichen Temperaturverlauf entlang der Mittelachse des Reaktors für einen kompletten Adsorptionszyklus einer Zeolithschüttung. Beim Eintritt der feuchten Luft in den Reaktor adsorbiert Wasser am Zeolith, Wärme wird freigesetzt und die Temperatur (T9) steigt stark an. Das in der Luft enthaltene Wasser geht dabei vollständig in das Zeolith über, sodass ein heißer, trockener Gasstrom die nachfolgenden Bereiche der Schüttung durchströmt. Der Bereich innerhalb der Schüttung, in dem die Adsorption maßgeblich stattfindet, wird auch als Massentransferzone bezeichnet. Da der Stoffübergang mit einer Wärmefreisetzung gekoppelt ist, breitet sich zusätzlich eine Temperaturfront in der Schüttung aus. Bei dem Stoffpaar Zeolith-Wasser wandert die Temperaturfront sehr viel schneller durch die Schüttung als die Beladungsfront. Die freigesetzte Wärme wird sowohl konvektiv als auch diffusiv in Richtung Reaktorausstritt transportiert und wärmt die Schüttung auf (T10). Da im isothermen Betrieb Wärme über die Wände abgeführt wird, sinkt die Temperatur mit zunehmender Reaktorhöhe (T11 – T13). Nach etwa 100 Minuten hat die Temperaturfront den Reaktorausstritt erreicht (T13). Am Austritt steht nun ein heißer, trockener Gasstrom zur Verfügung.

Die Temperatur wird weiterhin gehalten, da sich die Massentransferzone noch innerhalb der Schüttung ausbreitet und durch die Wasseradsorption Wärme freigesetzt wird. Gleichzeitig beginnt die Temperatur im unteren Teil des Reaktors zu sinken, da die einströmende Luft die aufgewärmte Zeolithschüttung abkühlt. Sobald die die Massentransferzone den Reaktorausstritt nach 700 Minuten erreicht hat, ist die Schüttung vollständig beladen.

Ergebnisse der Zeolith-Versuche

Es wurden Adsorptionszyklen für verschiedene Beladungszustände der Schüttung und Eintrittsfeuchten durchgeführt. Die Durchströmungsgeschwindigkeit betrug in allen Versuchen 0,05 m/s bei einer Eintrittstemperatur von 42 °C. Der Reaktor war dabei auf 42 °C temperiert. Die Tabelle 5 gibt einen Überblick über die eingestellten Versuchsparmeter. Bei der aufgeführten Eintrittsfeuchte der Luft handelt es sich um zeitliche Mittelwerte über die gesamte Versuchsdauer.

Tabelle 5: Wasserbeladung $Y_{w,s}$ und Eintrittsfeuchte $Y_{vap, ein}$ der Zeolithversuche. Die Leerrohrgeschwindigkeit betrug 0,05 m/s, die Gleichgewichtstemperatur 42 °C und die Schütthöhe 299 mm

Versuch	$Y_{vap, ein}$ [m-%]	$Y_{w,s}$ [g/g]
1	2,1	Max 0.1 (Desorption im Muffelofen)
2	2,4	0,157
3	2,3	0,225
4	1,7	0,176
5	1,8	0,171
6	1,9	0,203

Die Abbildung 3 zeigt die zeitlichen Temperaturverläufe ausgewählter Versuche gemessen an der Position T9 und am Schüttungsausstritt.

Die höchste Temperatur wird für den Versuch 1 mit maximal 110 °C gemessen. Das Zeolith dieses Versuchs wurde zuvor bei 250 °C im Muffelofen desorbiert und ein Großteil der gebundenen Flüssigkeit entfernt. In diesem Versuch liegt die Anfangswasserbeladung bei unter 0,1 g/g, wodurch die Wasseraufnahmekapazität am größten ist und somit am meisten Wärme durch Adsorption freigesetzt werden kann.

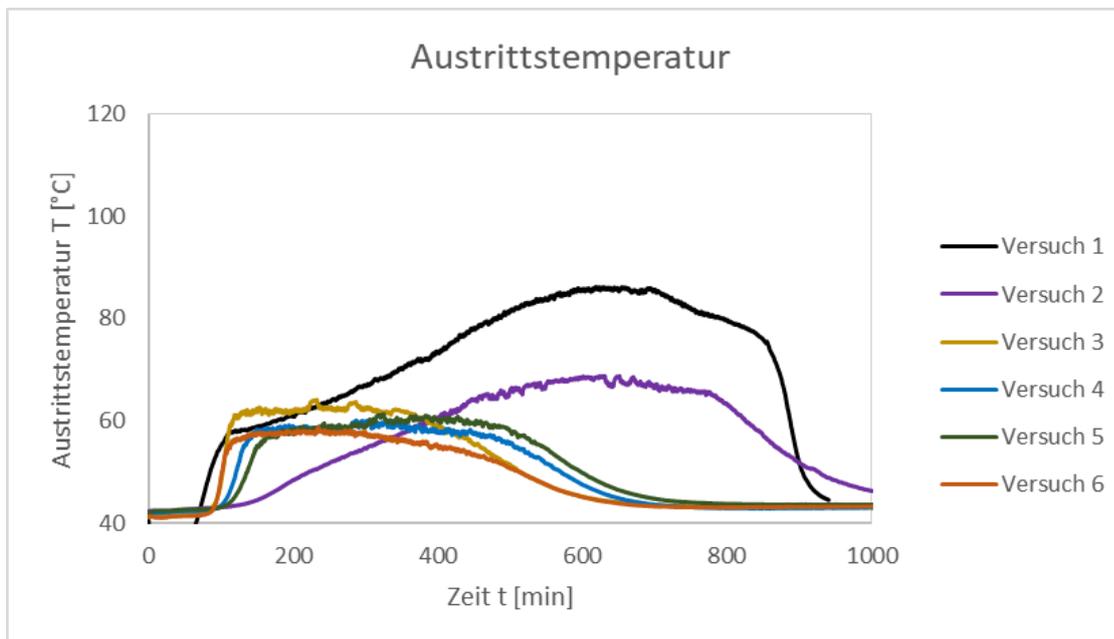
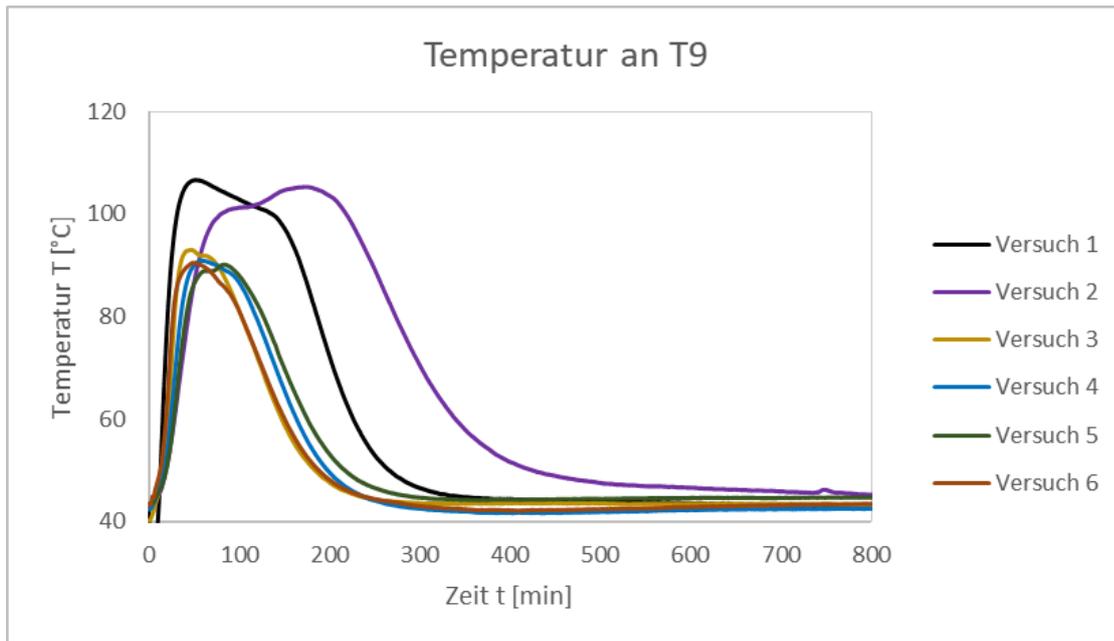


Abbildung 3: Temperaturverlauf in der Zeolithschüttung gemessen an Position T9 (oben) und am Austritt (unten) für die verschiedene Beladungen und Eintrittsfeuchten

Nach dem Erreichen des Maximums bleibt die Temperatur nicht konstant, sondern sinkt unmittelbar wieder ab, was mit der hohen Temperaturdifferenz zur einströmenden Luft zu erklären ist. Die Temperaturfront bewegt sich durch die Schüttung hindurch, bis sie nach etwa 100 Minuten den Schüttungsausstritt erreicht. Ab diesem Zeitpunkt findet ein Temperaturanstieg statt, der auf einen ansteigenden Wassergehalt der einströmenden Luft zurückzuführen ist. Im Versuch 1 nahm die Eintrittsfeuchte im Zeitraum von 100 – 600 Minuten von $Y_{\text{vap}} = 1,8 \text{ m-}\%$ auf $Y_{\text{vap}} = 2,2 \text{ m-}\%$ zu, was zu einer stärkeren Adsorption und somit einer höheren Wärmefreisetzung führt. Nach 600 Minuten bricht die Massentransferzone durch und die Austrittsfeuchte steigt an, bis die Schüttung nach 900 Minuten vollständig beladen ist.

Im Versuch 2 lag die Anfangsbeladung der Schüttung etwas höher als im Versuch 1, wodurch die Schüttung über ein geringeres Energiefreisetzungspotential verfügte. Die höhere Eintrittsfeuchte kompensiert dies teilweise, da durch den höheren Wasserdampfpartialdruck eine größere Gleichgewichtsbeladung vorliegt. Wie beim ersten Versuch stieg der Eintrittsfeuchtegehalt während des Versuchs an, was am Verlauf der Austrittstemperatur zu erkennen ist. Am Austrittstemperaturverlauf wird deutlich, dass die Anfangsbeladung der Schüttung einen großen Einfluss auf die integral freigesetzte Wärmemenge und damit die maximale Temperatur hat. Die Temperatur am Austritt liegt bei geringer Anfangsbeladung im Versuch 1 um $20 \text{ }^\circ\text{C}$ über der des Versuchs 2.

Die Versuche 3 bis 6 steigen alle auf ein Temperaturniveau von $60 \text{ }^\circ\text{C}$, das über einen längeren Zeitraum konstant gehalten wird. Im Gegensatz zu den Versuchen 1 und 2 ist keine steigende Temperatur zu beobachten, da die Eintrittsluftfeuchte konstant bleibt. Die beiden Versuche 3 und 6 sowie 4 und 5 können jeweils gruppiert werden, da sie über ähnliche zeitliche Temperaturverläufe verfügen. Beim Versuch 3 ist die Temperatur um $5 \text{ }^\circ\text{C}$ höher als bei Versuch 6. Die Anfangsbeladung im Versuch 3 ist mit $0,225 \text{ g/g}$ etwas größer als bei Versuch 6, allerdings ist der Wasserdampfpartialdruck auch höher, sodass am Ende der Adsorption eine höhere Wasserbeladung erreicht wird. Der Versuch 4 und 5 starteten mit fast gleichem Beladungszustand und der Wasserdampfpartialdruck war ebenfalls sehr ähnlich. In deren Temperaturverlauf sind daher kaum Unterschiede zu erkennen.

Die Unterschiede in der maximalen Temperatur der Versuche 1+2 (T_9 ca. $110 \text{ }^\circ\text{C}$) und 4 bis 6 (T_9 ca. $90 \text{ }^\circ\text{C}$) lassen sich damit begründen, dass in den ersten beiden Versuchen mit einer sehr geringfügig beladenen Schüttung bei gleichzeitig hoher Eintrittsfeuchte gearbeitet wurde. Dadurch konnte lokal sehr viel Wasser adsorbiert und Wärme freigesetzt werden.

Durchströmung von trockenen HS

Bei der Durchströmung von trockenen HS treten die gleichen physikalischen Effekte wie bei dem Zeolith auf. Bedingt durch die innere Porenstruktur der HS und die geringere Bindungsenthalpie der Paarung Wasser – Holz sind die auftretenden Adsorptionseffekte und die resultierende Wärmefreisetzung allerdings schwächer ausgeprägt. Zum Vergleich werden zwei Versuche mit trockenen HS gegenübergestellt. Wie bei den Zeolith-Versuchen war die Reaktortemperatur 42 °C. Der Reaktor wurde kurz vor Versuchsbeginn bis zu einer Höhe von 276 mm mit HS befüllt (ca. 400 g). In Versuch 1 betrug der Wasseranteil im Eintrittsstrom $Y_{\text{vap}} = 1,67 \text{ m-}\%$ ($\text{RH}(42 \text{ °C}) = 32 \%$) und in Versuch 2 $Y_{\text{vap}} = 2,24 \text{ m-}\%$ ($\text{RH}(42 \text{ °C}) = 44 \%$). Die HS wurden vorgetrocknet und der Feuchtegehalt lag mit 3,42 % deutlich unter dem Feuchtegehalt von frisch geschlagenen HS.

Der Temperaturverlauf kurz nach dem Eintritt in die Schüttung (T9) und am Austritt der Schüttung sind in Abbildung 4 dargestellt. In beiden Versuchen sinkt die Temperatur zu Beginn ab, da der Reaktor mit den bei Umgebungstemperatur gelagerten HS befüllt wird. Im Anschluss steigen die Temperaturen durch die Freisetzung von Adsorptionswärme an. Im Versuch 1 steigt die Temperatur am Eintritt moderat um 5 °C über die Reaktortemperatur an. Die höchste Temperatur im Versuch 1 ergibt sich an Position T12 (mittig der Schüttung) mit ca. 51 °C. Bis zum Austritt sinkt die Temperatur durch Wärmeabfuhr an den Reaktorwänden auf 45,5 °C ab. In Versuch 2 bewirkt der höhere Anteil an Wasser im Eintrittsstrom höhere Temperaturen. An T9 wird eine maximale Temperatur von 54 °C, an T12 von 62 °C und am Austritt von 54 °C gemessen. Die maximale Temperaturerhöhung beträgt hier 20 °C.

Sowohl qualitativ als auch quantitativ weist die Temperatur deutliche Unterschiede zu den Zeolith-Versuchen auf. Die quantitativen Unterschiede ergeben sich insbesondere durch eine sehr viel geringere Bindungsenergie von Wasser an HS. Im Gegensatz zum Zeolith bleibt die lokale Temperatur nicht über längere Zeit konstant, sondern sinkt unmittelbar nach Erreichen des Maximums wieder ab. Dies liegt daran, dass Konzentrations- und Temperaturfront parallel durch die Schüttung laufen und eine gleichmäßige Erwärmung und Wasserbeladung innerhalb der ersten 20 Minuten bewirken. Durch die sehr flache Adsorptionsisotherme der HS im Bereich geringer Wasserdampfpartialdrücke entsteht früher ein lokaler Gleichgewichtszustand, wodurch sich die Konzentrationsfront schneller als beim Zeolith (steile Adsorptionsisotherme) durch die Schüttung bewegen kann. Im Unteren Bereich der Schüttung kühlt die Eintrittsluft die aufgewärmte Schüttung bereits wieder ab.

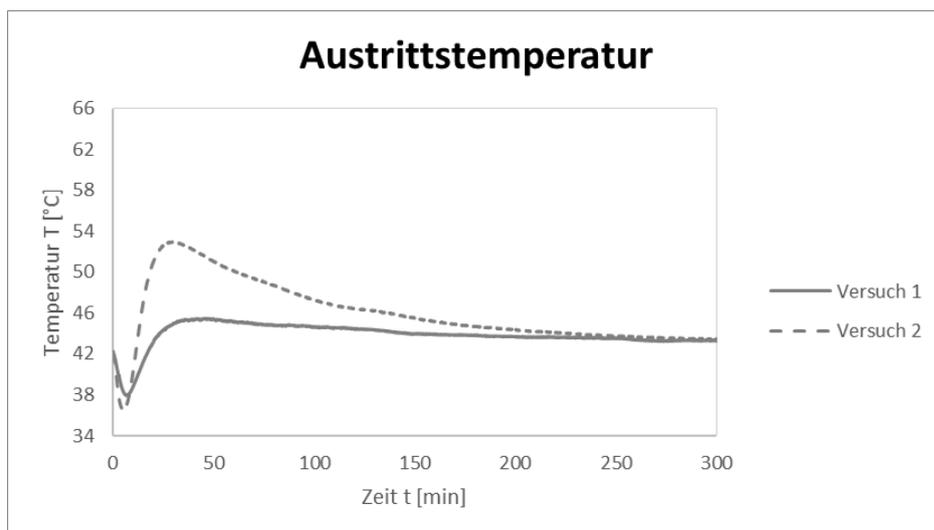
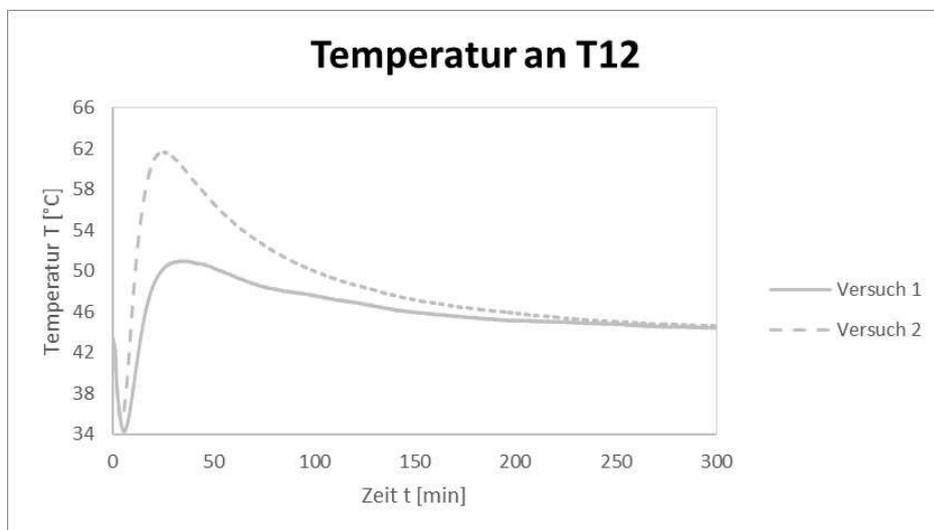
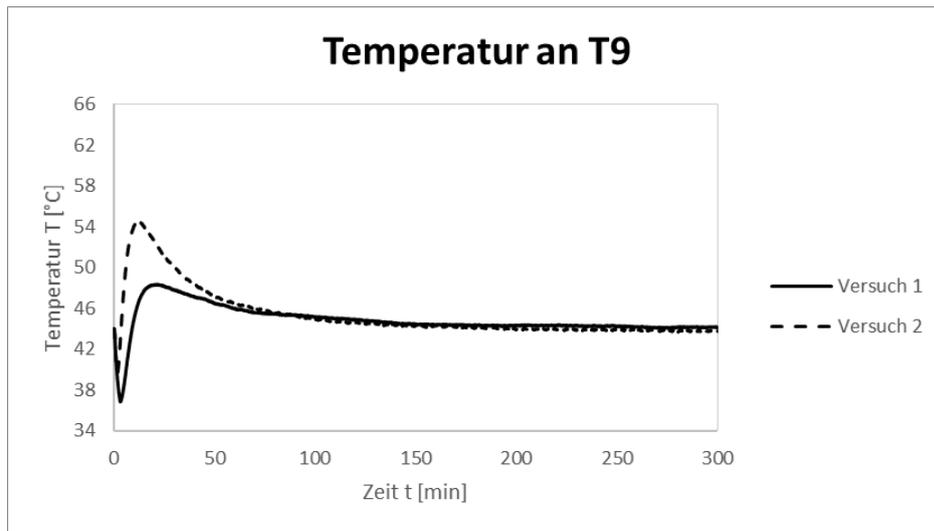


Abbildung 4: Temperaturverlauf in der HS-Schüttung gemessen an Position T9 (oben), T12 (mitte) und am Austritt (unten) für die verschiedenen Beladungen und Eintrittsfeuchten

Zur Modellvorstellung der Selbstentzündung: Die Versuche mit HS zeigen, dass unter bestimmten Bedingungen spontan größere Wärmemengen freigesetzt werden können. Innerhalb einer großen Schüttung wird diese Wärme nicht direkt abgeführt, sondern verbleibt zunächst in der Schüttung, wodurch es lokal zu großen Temperaturanstiegen kommen kann. Liegt im Inneren der Schüttung eine entzündbare Gasphase vor, könnte diese Temperaturerhöhung als potentielle Zündquelle dienen.

Besonders gefährdet wären demnach trockene Schüttungen, die mit einem feuchten Luftstrom durchströmt werden und bereits seit längerer Zeit bestehen. Ein möglicher Fall von Selbstentzündung könnte wie folgt ablaufen: Durch die initiale Erwärmung der Schüttung wird Feuchte aus dem Inneren der Schüttung zunächst diffusiv an die Oberfläche transportiert, wo sie kondensiert. Dadurch entsteht eine Feuchtefront an der Oberfläche, die wiederum weitere Stoffdiffusion aus der Schüttung heraus behindert. Durch chemischen und biologischen Abbau entstehende Gase können dadurch schlechter ausdiffundieren und sammeln sich in erhöhten Konzentrationen innerhalb der (getrockneten) Schüttung. Wenn die Schüttung nun konvektiv von Außen angeströmt wird, muss die Luft zunächst die Feuchtefront durchlaufen um ins Innere der Schüttung zu gelangen. Dabei wird sie mit Wasser gesättigt. Nun läge der oben beschriebene, ungünstige Fall vor, in dem feuchte Luft auf eine trockene Schüttung trifft, in der ggf. auch zündfähige Gase vorliegen. Die Biologie/Chemie schaffen also die Ausgangsbedingungen, während die Ursache der Zündung in einer aktiven Durchströmung liegt. Die beschriebenen Vorgänge finden über eine Zeitskala von mehreren Wochen/Monaten statt, die benötigt werden, um die Schüttung zu trocknen und ausreichend hohe Gaskonzentrationen im Inneren anzusammeln. Einen wesentlichen Einfluss hätten nach dieser Modellvorstellung demnach die Umgebungsbedingungen. Im Sommer liegen hohe Lufttemperaturen vor, wodurch die Wasseraufnahmekapazität der Luft sehr hoch ist. Dadurch kann diese mehr Wasser aus dem Kondensationskegel der Schüttung aufnehmen und ins Innere transportieren. Eine besonders hohe Entzündungsgefahr läge demnach auch an warmen Regentagen vor, da an solchen die Luft stark mit Wasser gesättigt wird. Auch eine zuvor gut getrocknete Schüttung könnte wieder „zündfähig“ werden, da die oberen Schichten wieder befeuchtet werden. Das Aufschütten von frischem HS-Material bewirkt ebenfalls einen Feuchteeintrag an der Oberfläche. Weitere Einflussfaktoren auf die Durchströmung sind zudem: Der Ort der Aufschüttung, die Form der Schüttung und die Packungsdichte der Schüttung.

In den meisten Arbeiten über Selbstentzündung wird der Fokus auf biologische und chemische Phänomene gelegt. Die Durchströmung spielte dort meistens eine untergeordnete Rolle. Neben dem Transport von Feuchte in die Schüttung und dem daraus resultierenden Temperaturanstieg ist zu beachten, dass mit der Luft auch Sauerstoff konvektiv in die Schüttung transportiert wird und als Oxidator für eine Zündung zur Verfügung steht. Folglich muss der Durchströmung der Schüttung eine größere Bedeutung zugeordnet werden.

Wenn die Zündung tatsächlich durch die Strömung initiiert werden sollte, dann wären vor allem die Zustände innerhalb der Schüttung nach mehrwöchiger Lagerung von Interesse. Dies sind die Gaszusammensetzung im Schüttungsinneren und die orts aufgelöste Feuchtigkeits- und Temperaturverteilung in der Schüttung.

5.3.1. Simulation von durchströmten Schüttungen

Zur Überprüfung des Simulationsmodells wurde ein Zeolithversuch simuliert. Die Anfangsbeladung im Versuch lag bei $Y_{w,s} = 0,169 \text{ g/g}$, die Eintrittstemperatur bei 42 °C , der Eintrittswassergehalt bei $Y_{\text{vap}} = 1.7 \text{ m-\%}$ und die Eintrittsgeschwindigkeit bei $v = 0,05 \text{ m/s}$. Die Abbildung 5 stellt die Ergebnisse aus Versuch und Simulation gegenüber.

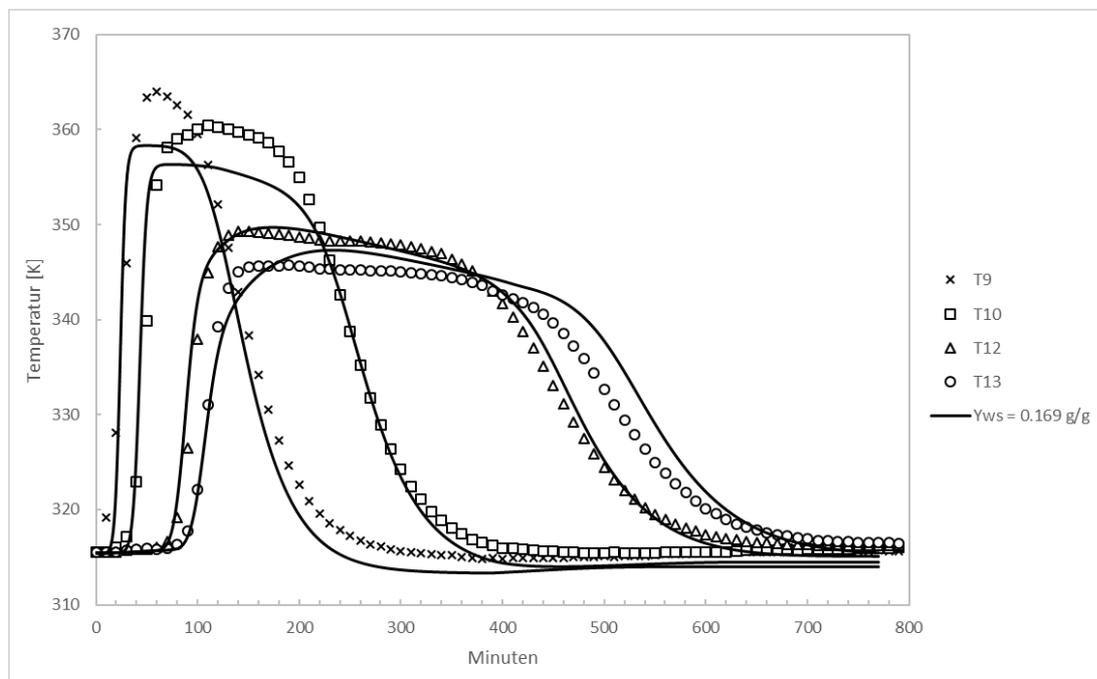


Abbildung 5: Temperaturverläufe T9 bis T13 in den Zeolith-Versuchen (Punkte) und in der Simulation (durchgezogene Linie)

Die Temperaturverläufe der Simulation liegen an T9 und T10 etwa 5 °C unterhalb der gemessenen Werte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der Simulation eine homogene Beladung vorgegeben wurde, diese in den Versuchen aber nicht vorlag. Zur Erzeugung der Gleichgewichtsbeladung wurde die Schüttung für 20 Stunden desorbiert. Die Gleichgewichtsbeladung von 0,169 g/g wurde über Temperatur und Wasserdampfpartialdruck am Austritt nach diesen 20 Stunden berechnet. Allerdings zeigten Simulationen des Desorptionsvorgangs, dass zur vollständigen Desorption des Zeoliths mehrere Tage notwendig wären. Nach 20 Stunden hat sich daher in der Schüttung ein Beladungsprofil eingestellt, wobei der untere Teil der Schüttung die niedrigste Beladung aufweist. Die vorgegebenen 0,169 g/g sind hier also zu hoch, weshalb die simulierten Temperaturen etwas zu niedrig sind. Für T12 und T13 zeigen sich gute Übereinstimmungen mit dem Versuch.

Die weitergehende Überprüfung des Modells an einer durchströmten HS-Schüttung konnte aus Zeitmangel nicht mehr durchgeführt werden. Bei der Übertragung müssten Materialparameter angepasst und die Adsorptionsisothermen für verschiedene Temperaturen hinterlegt werden.

5.4. Lagerung frischer Holzhackschnitzel auf definierten Temperaturniveaus

Zu Beginn des Projektes waren SEB-Versuche (Volumen $\sim 1 \text{ m}^3$) und Freilandversuche (Volumen $\sim 1\text{-}10 \text{ m}^3$) vorgesehen. Nach den ersten SEB-Versuchsreihen zeigte sich jedoch, dass ergänzende Versuche mit Schüttungen kleineren Volumens (Volumen $< 0,001 \text{ m}^3$) durchgeführt werden müssen. Das Versuchskonzept für die Untersuchungen auf kleinen Skalen wird im Kapitel 5.4.1 vorgestellt. Die Beschreibung der Vorgehensweise erfolgt im Kapitel 5.4.2 bis 5.4.4. Die Ergebnisse der Versuchsreihe werden in den Kapiteln 5.4.5 und 5.4.6 dargestellt.

5.4.1. Vorstellung des Versuchskonzeptes

Ziel des hier vorgestellten Versuches ist es, die Umwandlung von HS aufgrund biologischer Aktivität unter verschiedenen Lagerbedingungen zu quantifizieren. Um dies zu erreichen, wird eine große Anzahl an Proben parallel und unter definierten Temperaturen eingelagert. Eine sukzessive Einlagerung und Untersuchung der Proben ist insbesondere deshalb nicht möglich, weil sich das Ursprungsmaterial bereits während der Lagerung mikrobiologisch und chemisch verändert und damit zu späteren Zeitpunkten keine weiteren Untersuchungen mit gleichen Anfangsbedingungen mehr möglich wären.

Das Grundkonzept des Versuchsablaufs ist in Abbildung 6 dargestellt. Eine Ursprungsprobe Holzhackschnitzel, die repräsentativ für die gesamte betrachtete Schüttung sein muss (also nach DIN EN 14780 beprobt wurde), wird homogenisiert und in mehrere Teilproben aufgeteilt. Dadurch soll, wie bereits angeführt, sichergestellt werden, dass jede Teilprobe hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und des biologischen Milieus gleiche Anfangsbedingungen aufweist. Anschließend werden die Proben in Glasbehälter eingefüllt und gasdicht verschlossen in temperierten Schränken auf definierten Temperaturniveaus T_i gelagert. Dort verweilen sie für unterschiedliche Zeiträume. Nach der Entnahme zum Zeitpunkt E_i werden die Proben für die Analysen aufbereitet. Von den Proben werden die elementare Zusammensetzung (CHN), der Heizwert, die Abnahme der trockenen Substanzmenge sowie die entstandene Wassermenge bestimmt. Um die Streuung der Eigenschaften und der Analysewerte quantifizieren und bewerten zu können, wurden dafür je Entnahmezeitpunkt mehrere Proben P_i (üblicherweise 3) entnommen.

Die Abnahme der trockenen Substanzmenge gibt Aufschluss über die Abbaurate durch die Mikroorganismen oder oxidative Vorgänge mit gasförmigen Produkten. In Kombination mit der Änderung des Heizwertes soll die während der Lagerung freigesetzte Wärmemenge abgeschätzt werden. Änderungen in der elementaren Zusammensetzung und die Wasserbildung können Hinweise darauf geben, welche Edukte abgebaut und welche Produkte gebildet wurden.

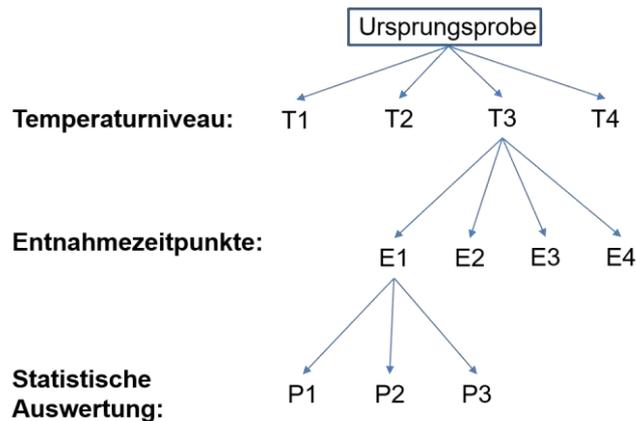


Abbildung 6: konzeptueller Ablauf der Lagerversuche

Das Versuchskonzept bietet ergänzend und im Vergleich zu den SEB-Versuchen mehrere Vorteile: Zum einen findet die Lagerung unter genau kontrollierten Laborbedingungen statt. Unkontrollierbare Einflüsse auf die (Klein-)Schüttung von Außen wie z. B. wetterbedingte Temperatur/Feuchtigkeitsänderung oder der Eintrag von Verunreinigungen werden vermieden. Die Temperatur in einem Glasbehälter ist für jeden Zeitpunkt der Lagerung (mit Ausnahme einer kurzen anfänglichen Aufwärmphase) bekannt. Auch kann durch CO_2/O_2 -Messungen die Gaszusammensetzung in den Gläsern bestimmt werden. Da die Gläser während der Lagerung verschlossen bleiben, ist eine Bilanzierung der abgebauten (trockenen) Substanzmenge bzw. der entstandenen Wassermenge möglich. Jede Probe wird in einem eigenen Glas gelagert, wodurch die Proben unabhängig voneinander sind. Die Entnahme einer Probe hat somit keinen Einfluss auf die Abbauprozesse in den anderen Probengläsern.

Isotherme Lagerung vs. Temperaturgradienten

Im Verlaufe des Projektes wurden Versuchsreihen bei zwei verschiedenen Temperaturfahrweisen durchgeführt. In einigen Versuchsreihen wurden die Proben isotherm gelagert und in einigen weiteren wurde ein zeitlicher Temperaturgradient aufgeprägt. Jede der beiden Fahrweisen hat Vor- und Nachteile, die im Folgenden erläutert werden.

In der ersten Versuchsreihe wurde die Lagerung bei konstanten Temperaturen durchgeführt. Die Lagerung bei konstanten Temperaturen diente neben der Erprobung der Vorgehensweise vor allem auch einer Abschätzung der quantitativen Güte der Experimente und Analysen. Es war zunächst zu klären, ob eine Veränderung der zu betrachtenden Größen (Zusammensetzung, Heizwerte, Wassergehalte, ...) tatsächlich messbar ist, wie groß diese Werte sind und wie sehr sie bei exakt gleich eingelagerten Proben (Mehrfach-Messungen auf einem T-Niveau) streuen. Dieses Vorgehen gestattet es, den Einfluss der Temperatur auf die Umwandlung zu ermitteln. Zudem liefern die bei niedrigeren (37 °C, 50 °C) Temperaturen (aerob) eingelagerten Proben z. B. die Anfangsintensität der Umwandlungsvorgänge durch Messung der O₂ und CO₂ Konzentrationen. Allerdings entsprechen isotherme Bedingungen nicht den Zuständen, denen die HS (und damit die Mikrobiologie) in einer realen Schüttung tatsächlich ausgesetzt sind. In einer Miete findet ein kontinuierlicher Temperaturanstieg statt, der räumlich unterschiedlich verläuft, von verschiedenen Feuchtegehalten begleitet wird und daher vor allem von der Position in der Schüttung und lokalen Bedingungen abhängt. Nahe der Schüttungsoberfläche ist der zeitliche Temperaturgradient flacher als in der Mitte der Schüttung. Die biologischen Prozesse durchlaufen während dieser Temperaturentwicklung sukzessive verschiedene Stoffwechselphasen und erzeugen dabei Produkte, die als Edukt für nachfolgende Abbauprozesse zur Verfügung stehen können. Diese Entwicklung kann durch die isotherme Fahrweise der Versuche nicht abgebildet werden, weshalb nach der Erprobungsreihe auch Experimente mit konstanten Temperaturgradienten durchgeführt wurden. Für Vergleichszwecke wurde dabei mit jeder Probe auch ein isothermer Versuch bei 37 °C durchgeführt.

Bei vergleichbaren Temperaturgradienten sollten zwischen den Laborproben und den (ebenfalls gleichzeitig eingelagerten) Proben in den SEB/Container-Versuchen ähnliche Umsatzverläufe vorliegen. Allerdings war der Temperaturverlauf in den SEBs/Containern nicht bekannt, da diese zur Sicherstellung gleicher Anfangsbedingungen ja erst zeitgleich mit den Einzelproben befüllt werden konnten. Als Richtwert für den Temperaturgradienten wurde daher auf vorausgegangene SEB-Temperaturverläufe zurückgegriffen und um Versuche mit flacheren und steileren Gradienten ergänzt. Die verschiedenen zeitlichen Gradienten können auch als Temperaturentwicklung an verschiedenen Positionen in der Schüttung interpretiert werden. Die Schwierigkeit liegt in der Vergleichbarkeit der Proben untereinander. Neben der Temperatur als Einflussfaktor kommt hier noch die Verweilzeit auf der jeweiligen Temperatur und die räumliche Verteilung des Wassergehalts hinzu.

5.4.2. Beschreibung der Vorgehensweise

Labora Aufbau der Glasversuche

Zur Aufnahme der Proben wurden Glasgefäße mit einem Innenvolumen von 1 Liter verwendet. Die Gläser wurden mit zweiteiligen Aufschraubdeckeln verschlossen, bestehend aus einem Metalldeckel und einem Überwurfring. In einigen der Deckel waren zudem Ventile verschraubt. Die Gläser mit Ventildeckel konnten an ein Gasmesssystem angeschlossen werden, um die Gasphase im Glas durch eine externe Küvette umzuwälzen und CO_2/O_2 -Konzentrationen zu messen. Die Beschreibung des Gas-Messsystems erfolgt weiter unten. An das Ventilende, welches zum Glasinneren ausgerichtet ist, wurde ein bis zum Glasboden reichendes Schlauchstück befestigt, um die Gasphase im Glas effektiv umzuwälzen zu können. Der Vorteil der zweiteiligen Deckelkonstruktion bestand darin, dass beim Zuschrauben des Glases die Schüttung durch das Schlauchstück nicht durchmischt wird und das Gas auch aus dem unteren Bereich der Schüttung zum Sensor geführt wird.

Die ursprünglich geplanten Versuche sahen lediglich isotherme Lagerung vor, entsprechend waren die vorhandenen Temperierschränke nur für diese Betriebsweise ausgerüstet. Um auch Versuche mit Temperaturgradienten durchführen zu können, wurden die Schränke modifiziert und programmierbare Temperaturregler eingebaut. Weiterhin wurden die Schränke mit einer thermischen Isolation versehen, um den Einfluss äußerer Temperaturschwankungen auf die Solltemperatur zu minimieren.



Abbildung 7: Gläser mit (rechts) und ohne (links) Ventil



Abbildung 8: Temperierschrank (ohne Isolierung)

In der ersten Messreihe wurden auf die Hackschnitzel in den Gläsern noch Glaskugeln gelegt, um eine einheitliche Verdichtung der Partikel zu erreichen und um das Gasvolumen in den Gläsern unabhängig von der Probe gleich einstellen zu können. In den weiteren Versuchen wurde darauf verzichtet, da die Trennung von Glaskugeln und Proben sich als zu aufwendig herausstellte und durch das verringerte Volumen auch weniger Sauerstoff zur biologischen Verwertung vorhanden war.

CO₂- und O₂-Messung in den Gläsern

Um die in den Gläsern vorliegende CO₂/O₂-Konzentration zu diskreten Zeitpunkten zu messen, wurde eine CO₂/O₂-Messstation (Sensor: Fa. Pewatron, Carbonoxy CO₂/O₂-Modul) eingesetzt. Das Schema der Messstation ist in Abbildung 9 dargestellt.

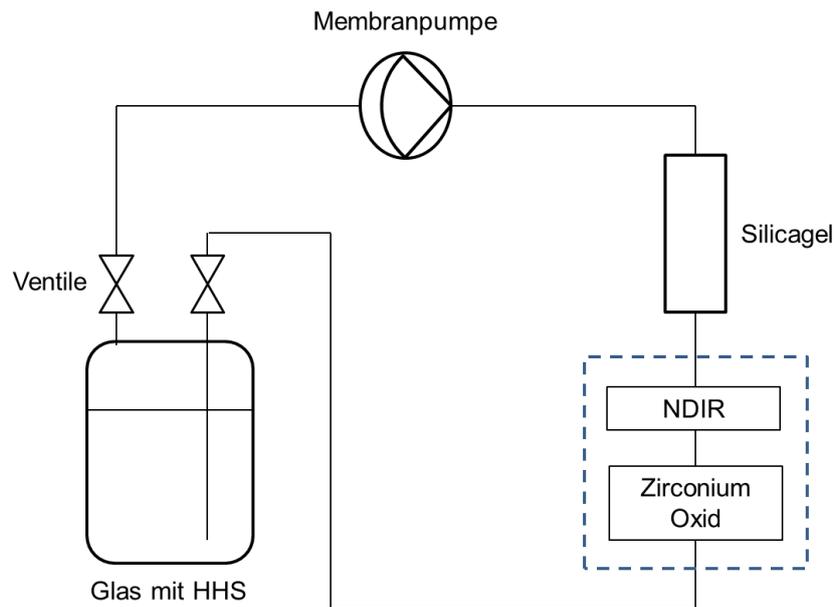


Abbildung 9: Schema der CO₂/O₂- Messstation

Das zu vermessende Gas wird zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt, um für verschiedenen Proben vergleichbare Gasdichten zu realisieren. Anschließend wurden die Ventile mit den Schlauchleitungen der Messstation verbunden und geöffnet. Mit einer Membranpumpe wurde das Gas im System umgewälzt bis eine vollständig homogene Verteilung der Spezies in der Gasphase vorlag. Eine homogene Verteilung lag dann vor, wenn die online gemessenen Gaskonzentrationen sich zeitlich nicht mehr veränderten. Die CO₂-Konzentration wird mittels NDIR-Sensor gemessen, die O₂-Konzentration mittels Zirkonium-Oxid-Sensor. Nachdem das Gas homogenisiert wurde, wurde die Membranpumpe ausgeschaltet und die Konzentrationen im ruhenden Zustand gemessen. Zur Vermeidung von Kondensation in der Messkuvette war dem Sensor ein Trocknungsfilter mit Silicagel vorgeschaltet. Dadurch wird bei jeder Messung der Wassergehalt im Glas verringert, weshalb der Umwälz-Zyklus möglichst kurz gehalten werden musste.

Vorbereitung der Proben und Überführung in die Temperierschränke

In jedes der Gläser wurde eine für die gesamte Ursprungsmenge repräsentative Menge an HS eingefüllt. Dazu wurden die Ursprungsprobe vor dem Einfüllen homogenisiert, indem sie auf einer Papierplane ausgebreitet und durchmischt wurden. Durch eine niedrige Aufschüttung sollte vermieden werden, dass sich Grob- und Feinanteil separieren. Anschließend wurde die HS-Schüttung kreisförmig angeordnet und in mehrere, gleich große Bereiche eingeteilt

Abbildung 10 verdeutlicht diese Aufteilung. Die Anzahl der Bereiche entsprach der Anzahl an Proben, die bei gleichen Temperaturen gelagert und zum gleichen Zeitpunkt entnommen wurden. In den anfänglichen Versuchsreihen wurde die Ursprungsprobe in drei Bereiche (A, B, C) aufgeteilt. Für eine bessere statistische Sicherheit, insbesondere bei undefinierten Proben mit hohem Rinden/Laub/Nadel-Anteil, wurden die Ursprungsproben der letzten beiden Messreihen in fünf Bereiche (A-E) eingeteilt. Für jedes Temperaturniveau wurde je Entnahmezeitpunkt ein Glas mit 120-130 g frischer HS aus einem Bereich gefüllt.

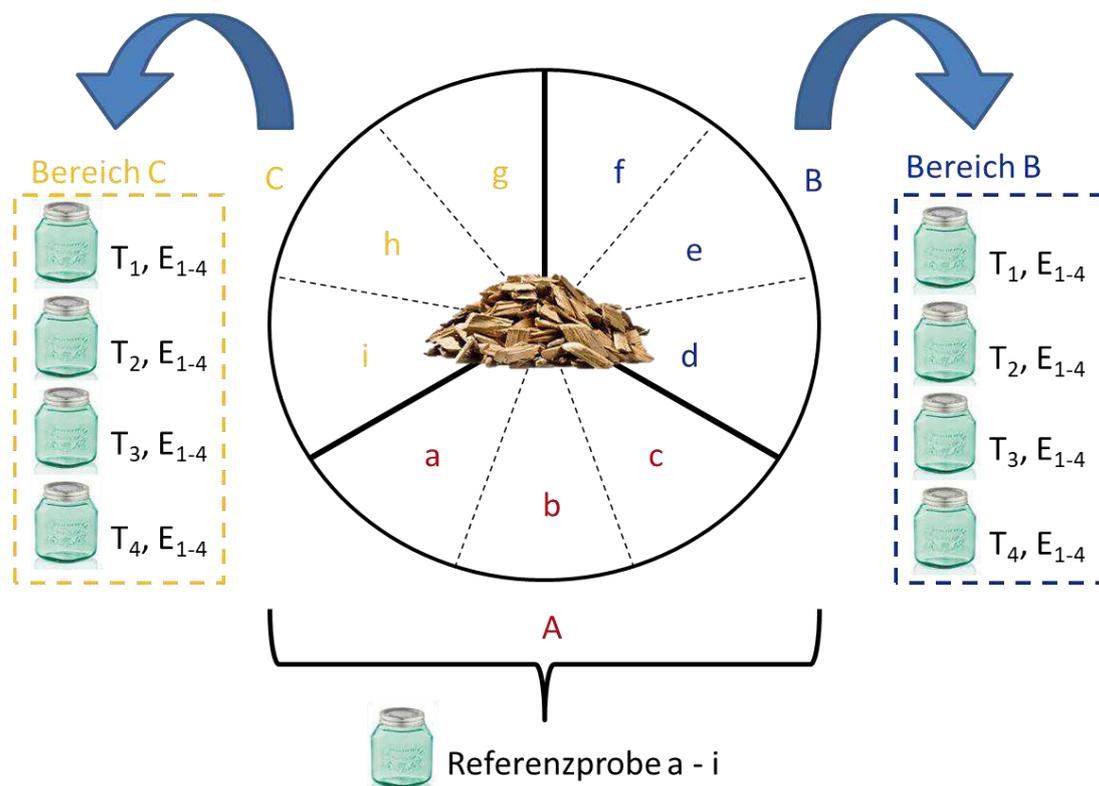


Abbildung 10: Aufteilung der Ursprungsprobe in drei Bereiche

Neben den Proben zur Lagerung in den Temperierschränken wurden aus der Ursprungsprobe Referenzproben gezogen. Die mikrobiologischen-, holzchemischen- und Brennstoffeigenschaften dieser Referenzproben werden als repräsentativ für den jeweiligen Bereich betrachtet, aus dem die Referenzprobe stammt. Aus jedem Bereich wurden drei Referenzproben gezogen. Die gemessenen Eigenschaften einer entnommenen Glasprobe wurden mit denen ihrer Referenzprobe verglichen. Änderungen der Eigenschaften einer Probe sind in dieser Arbeit immer als Änderung im Vergleich zur Referenzprobe zu betrachten. Im Idealfall sollten sich damit entlang der Zeitachse eindeutige Trendverläufe ergeben.

Nach der Befüllung wurden jeweils alle Probengläser eines Temperaturniveaus in den vorgesehenen Schrank eingestellt, ehe die Gläser eines anderen Temperaturniveaus folgten. Bei der isothermen Fahrweise wurden die Schränke bereits am Vortag auf ihre Soll-Temperatur vorgewärmt. Bei den Versuchen mit zeitlichen Temperaturrampen starteten die Versuche bei 25 °C bzw. 30 °C.

Entnahme der Proben aus den Temperierschränken

Analog zum Einstellen erfolgte die schrankweise Entnahme der Probengläser. Vor dem Abwiegen der Gläser kühlten diese im geschlossenen Zustand für eine Stunde ab. Die Gläser wurden anschließend im geschlossenen und geöffneten Zustand gewogen. Durch das Öffnen konnte das während der Lagerung entstandene Gas entweichen. Es folgte ein dreitägiger Trocknungsprozess der Proben bei 58 °C. Durch die niedrige Trocknungstemperatur und die aus trocknungstechnischer Sicht ungünstige Aufschüttung im Glas konnte nicht die gesamte Feuchtigkeitsmenge in der Probe entfernt werden. Aus diesem Grund wurden Teile der Probe nach DIN-Norm (ISO 18134-2:2015) bei 105 °C getrocknet, um die gesamte Feuchtigkeitsmenge im Glas zu bilanzieren.

Nach der Trocknung wurde jede Glasprobe in zwei Teile aufgeteilt. Ein Teil verblieb in Bochum und wurde kryogen zermahlen bzw. für die Bestimmung der trockenen Masse nachgetrocknet. Der übrige Teil wurde für die holzchemischen Analysen nach Dresden geschickt.

5.4.3. Bestimmung der Abnahme der trockenen Substanzmenge

Ein Teil des Feststoffs wird während der Lagerung umgewandelt und aus der Feststoffmatrix als Gas bzw. (kondensierte) Flüssigkeit freigesetzt. Während der Trocknung bei 58 °C/105 °C werden diese Anteile aus dem Material entfernt. Als trockene Substanzmenge wird im Weiteren die Masse der HS im getrocknetem Zustand bezeichnet. Die Masse an trockener Substanz in jedem Glas vor der Einlagerung wurde über den Wassergehalt der Referenzprobe bestimmt. Die Differenz dieser beiden Werte ergibt die Abnahme der trockenen Substanzmenge.

Die Bestimmung der Abnahme an trockener Substanzmenge und gebildeter Flüssigkeit erfolgte bei allen Versuchsreihen auf die gleiche Weise. Die initiale Wassermenge im Glas wurde dabei auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt. Im ersten Fall wurde der Feuchtegehalt der Referenzproben nach DIN-Norm bestimmt.

Hierbei werden 50 – 100 g (abhängig von der zur Verfügung stehenden Probenmenge) der Referenzprobe in einer Keramischale bis zur Massenkonstanz im Trocknungsofen (105 °C) getrocknet. Der gemessene Feuchtegehalt wird dann als repräsentativer, initialer Feuchtegehalt für alle Proben verwendet, die aus dem gleichem Bereich (Abbildung 10) stammen wie die Referenz. Im zweiten Fall wurde für jeden Bereich eine Referenzprobe in ein Glas gefüllt und für drei Tage bei 58 °C getrocknet. Im Anschluss wurden Teilmengen der so getrockneten Probe erneut nach DIN-Norm getrocknet, um die Restfeuchte in der Probe zu entfernen. Aus diesem zweistufigen Trocknungsprozess wurde der Gesamtfeuchtegehalt der Referenzprobe berechnet. Diese zweistufige Trocknung erfolgte identisch zur in 5.4.3 beschriebenen Trocknung der eingelagerten Proben. Durch die identische Vorgehensweise bei der Trocknung, sollte eine bessere Vergleichbarkeit und größere Genauigkeit bei der Bilanzierung des Wassergehaltes erreicht werden.

5.4.4. Ergebnisse der Versuchsreihen

Ergebnisse der Kirsch-HS (K)

In der ersten Versuchsreihe wurden die Proben auf vier Temperaturniveaus (37 °C, 50 °C, 60 °C und 80 °C) isotherm eingelagert. Die Lagerdauer betrug insgesamt 66 Tage, da vermutet wurde, dass eine Änderung der holzchemischen Bestandteile und eine Entwicklung der biologischen Population erst nach einem längeren Zeitraum sichtbar wird. Das Entnahmintervall der Proben lag bei etwa 14 Tagen. Je Entnahme wurden drei Proben eines Temperaturniveaus entnommen und analysiert.

Trockene Substanzmenge: Bei den Proben bei 37 °C ist nach 13 Tagen eine Abnahme der trockenen Substanzmenge von etwa 2 % im Vergleich zur Referenz festzustellen. Innerhalb der nächsten 25 Tage konnte keine weitere Massenabnahme beobachtet werden. Erst ab Tag 52 findet eine weitere Abnahme statt, wobei diese je nach Glasprobe unterschiedlich stark ausfällt. In den darauffolgenden 14 Tagen sinkt die trockene Substanzmenge weiter ab, sodass am Ende der Lagerung noch eine kontinuierliche Abnahme vorliegt. Die Probe bei 50 °C verhält sich ähnlich, wobei die Massenabnahmen weniger stark ausgeprägt sind. Auch bei dieser Probe nimmt die trockene Substanzmenge zunächst ab, bleibt dann konstant, ehe sie weiter abnimmt. Die Abnahme zu Beginn ist das Ergebnis eines starken, initialen Abbauprozesses, bei dem viel Wärme freigesetzt wird, wie auch an den Temperaturanstiegen in den SEB-Versuchen zu erkennen ist. Ein zweiter solcher Abbauprozess setzt offensichtlich erneut nach >50 Tagen ein.

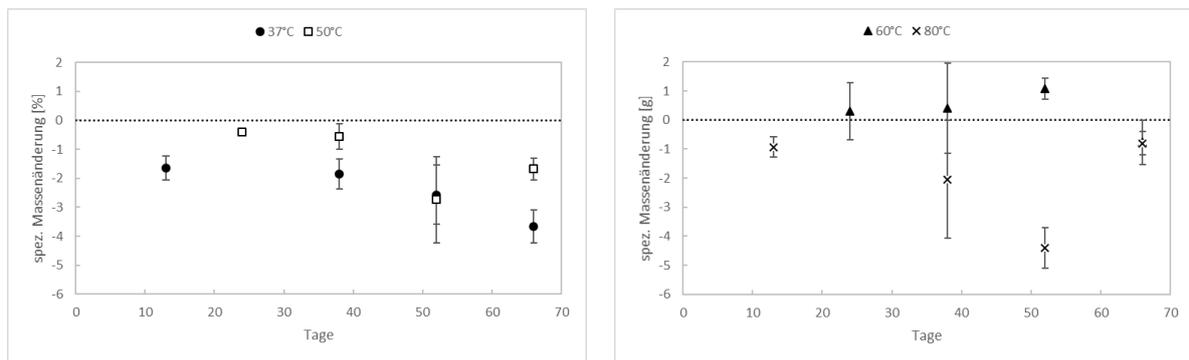


Abbildung 11: Verlauf der trockenen Substanzmenge in den Proben mit Kirsch-HS

Bei den Proben bei 60 °C ist kein Trend mehr zu erkennen. In den ersten beiden Entnahmen liegt im Mittel keine Abnahme vor, die dritte und vierte Entnahme bewegen sich bei +1 % bzw. -1 %. Die zu Beginn starke Erwärmung auf 60 °C dürfte sich negativ auf die Mikroorganismen ausgewirkt haben, sodass die Abbauprozesse unterbunden werden. Bei 80 °C liegt zu allen Entnahmepunkten eine Massenabnahme vor. Die Abnahme dürfte aber insbesondere auf chemische Abbauprozesse zurückzuführen sein, insbesondere zu den späteren Entnahmepunkten. Nach 66 Tagen Lagerung wiesen die bei 80 °C gelagerten Kirsch-HS eine deutliche Verfärbung im Vergleich zu den bei 60 °C gelagerten HS auf. Optisch ähneln die HS einer leicht torrefizierter Biomasse, was darauf hindeutet, dass eine schwache Pyrolyse stattfindet (vgl. Abbildung 12). Das Deckelmaterial war durch die Gasbildung stark korrodiert und durch die Entstehung von Essigsäure bildete sich an einigen Ventilen Zinkacetat. Die großen Massenabnahmen (E2/E3 in Abbildung 11) resultieren teilweise daher, dass sich beim Öffnen des Glases Deckelmaterial abgelöst hat.



Abbildung 12: Kirsch-HS nach 66 Tagen Lagerung bei 80 °C (links) und 60 °C (mitte, links) und oxidierter Deckel (mitte, rechts) sowie Zinkacetat an Ventilen (rechts)

Auf eine Freilandschüttung transferiert würde dies bedeuten, dass sich im Anschluss an die initiale Umwandlung bei genügend hohen Temperaturen eine Phase anschließt, während der eine thermochemische Freisetzung von Pyrolysegasen stattfindet, vorausgesetzt, die initialen Prozesse setzten genug Wärme frei, um eine Temperatur von $\geq 80\text{ °C}$ zu erreichen und für einen längeren Zeitraum zu halten. Dies ist wiederum auch von der Größe der Schüttung und deren Packungsdichte abhängig. Es ist noch anzumerken, dass die Bildung von Pyrolysegasen in den Gläsern eingesetzt hat, ohne dass mikrobiologische Prozesse vorausgegangen sind. Durch den starken Temperaturgradienten bei der Einlagerung fand (zumindest teilweise) eine Inhibierung der Biologie statt.

Heizwerte: Eine Abnahme des Heizwertes ist für die Proben bei 37 °C innerhalb des ersten und des dritten Lagerintervalls zu erkennen (Abbildung 13). Dies korreliert mit den beobachteten Abnahmen an trockener Substanzmenge. Innerhalb des zweiten Lagerintervalls blieben Heizwert und Masse konstant. Die Proben bei 50 °C weisen im Vergleich zur Referenz einen geringfügig niedrigeren Heizwert auf, mit stärkeren Schwankungen bei E2 und E4, die auf Inhomogenitäten in der Probe zurückzuführen sind. Da im Vergleich zu den Proben bei 37 °C weniger Masse abgebaut wird, ist die Abnahme des Heizwertes auch schwächer ausgeprägt. Die Heizwerte der Proben bei 60 °C liegen alle unterhalb des Heizwertes der Referenz und befinden sich auf dem Niveau bei 37 °C . Die größte Änderung tritt innerhalb der ersten 13 Tage auf, danach bleibt der Heizwert praktisch konstant. Im Falle der 60 °C Proben konnte die Heizwertabnahme nicht eindeutig mit der Massenabnahme korreliert werden, da in der Massenabnahme kein eindeutiger Trend zu erkennen ist. Auch die Proben bei 80 °C zeigen eine Abnahme des Heizwertes, der sich in der Größenordnung der Proben von 37 °C und 60 °C befindet. Wie bereits im vorherigem Absatz beschrieben, hängt dies vermutlich mit der Freisetzung von Pyrolysegasen zusammen.

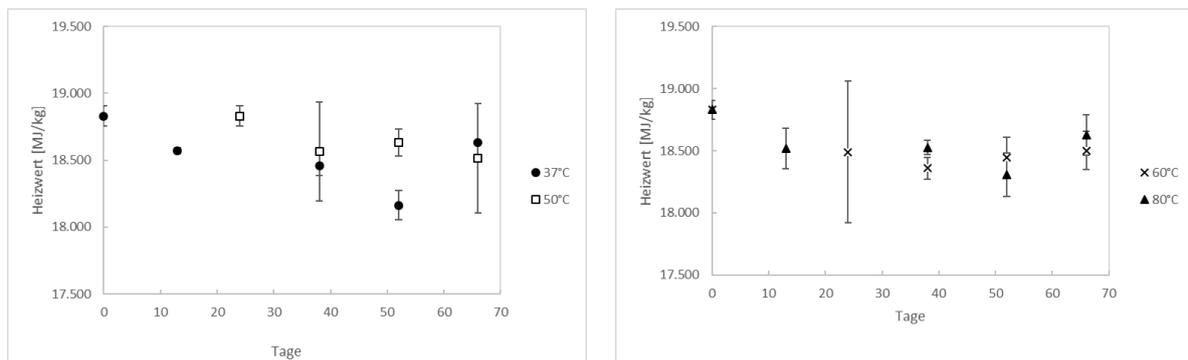


Abbildung 13: Verlauf der Heizwerte in den Proben mit Kirsch-HS

Ergebnisse der Kirsch-HS: In der ersten Versuchsreihe sollte insbesondere die Vorgehensweise bei der Einlagerung, der Entnahme und den Analysen erprobt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass Änderungen in der Glasprobe messbar und grundsätzliche Trends zu erkennen sind. Ein kritischer Faktor bei der Untersuchung spielt die Homogenität der Probe. Die gemessene Änderung wird immer im Bezug zur Referenzprobe gestellt, weshalb es wichtig ist, diese genau zu charakterisieren. Bei den Kirsch-HS wurden vor der Einlagerung lediglich vier Referenzproben gezogen, in allen anderen Versuchsreihen mindestens neun (siehe 5.4.2). Dadurch wurde versucht, die Streuung der Messwerte aufgrund der Probeninhomogenität besser zu kontrollieren. Zudem wurden weitere Detailverfeinerungen für nachfolgende Versuchsreihen vorgenommen, auf die hier nicht weiter eingegangen wird.

Hinsichtlich der Gesamtlagerdauer von 66 Tagen stellten die Kirsch-HS eine Ausnahme innerhalb des Projektes dar. Alle anderen Proben wurden für maximal zwei Wochen gelagert, da sich die Projektpartner nach den ersten orientierenden Untersuchungen darauf einigten, den Fokus auf den initialen Bereich der Selbsterwärmung zu legen. Innerhalb der ersten 14 Tagen fanden die stärksten Abbauvorgänge statt, was auch mit dem Erwärmungsverhalten in den SEBs (Kapitel 5.5) und dem Container (Kapitel 5.7) korreliert.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei höheren Temperaturen ($>60\text{ °C}$) zunehmend thermochemische Abbauvorgängen stattfinden. Die Keimzahl der 60 °C -Gläser waren um zwei bis drei Größenordnungen geringer als bei den 50 °C -Gläsern (vgl. 5.9.3). Im Bereich mittlerer Temperaturniveaus ($\sim 40 - 50\text{ °C}$) kommt es zu einer Überlagerung der beiden Prozesse, so dass die getrennte Untersuchung der Prozesse nur schwer möglich ist. Eine direkte Überführung der Gläser auf ein hohes Temperaturniveau (80 °C) führt zum Erliegen initialer biologischer Abbauprozesse.

Ergebnisse der Pappel-HS (PA)

Die Versuchsreihe mit Pappel-HS wurde isotherm (37 °C) und mit drei verschiedenen Temperaturanstiegen (diskontinuierliche Stufenfunktion: 2,5, 5, 10 °C/d) durchgeführt. Die Ausgangstemperatur in den Schränken betrug 30 °C und die Temperaturen wurden bis zu einer Endtemperatur von 60 °C gefahren, da dies sich als Grenze für einen überwiegend mikrobiologisch bedingten Abbauprozess herausgestellt hatte. Die Lagerdauer betrug insgesamt 14 Tage, während der vier Entnahmen durchgeführt wurden (nach 38,67, 63, 279,5 und 327,17 Stunden).

Trockene Substanzmenge: Von allen Proben der Pappel-HS zeigen die isotherm gelagerten HS insgesamt die größte Massenabnahme (Abbildung 14). Innerhalb der ersten beiden Tage sinkt die trockene Substanzmenge mit ~3 % des Einlagerungsgewichtes am stärksten. Anschließend ist bis zum Ende der Einlagerung eine abnehmende Tendenz zu erkennen, was für einen konstant anhaltenden Abbau spricht. Ein ähnlicher Trendverlauf, wenn auch etwas abgeschwächt, ist bei dem Temperaturgradienten von 2,5 °C/d zu beobachten. Die Proben bei 5 °C/d weisen nach zwei Tagen eine Abnahme von 1,4 % auf und nach 3 Tagen von 1,9 %, die in den nachfolgenden 11 Tagen aber nicht weiter ansteigt. Die Abnahme in den ersten drei Tagen ist geringer als bei 37 °C bzw. 2,5 °C/d. Dies führt zu der Annahme führt, dass ein höherer Gradient den Massenabbau inhibiert. Das komplette Aussetzen des Masseabbaus dürfte auf die hohen Temperaturen (60 °C nach sechs Tagen) zurückzuführen sein.

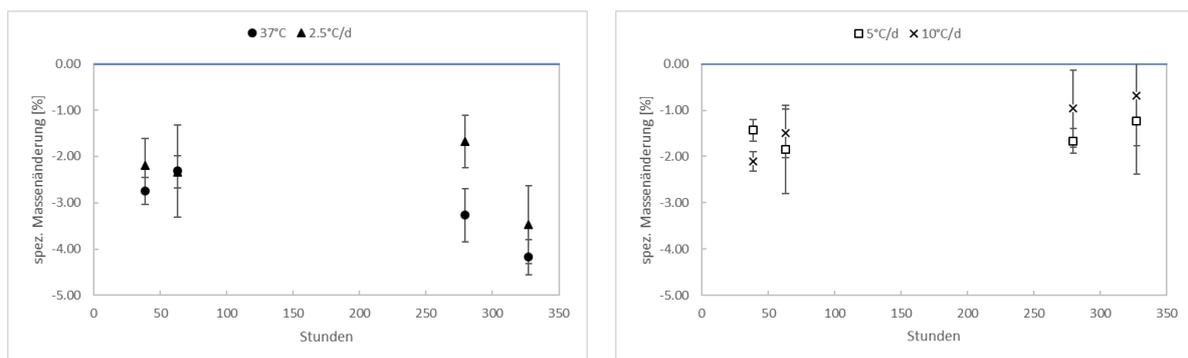


Abbildung 14: Verlauf der trockenen Substanzmenge in den Proben mit Pappel-HS

Für 10 °C/d liegt die gemessene Massenabnahme der ersten beiden Entnahmen in etwa bei denen von 5 °C/d, danach ist sie niedriger, was bedeutet, dass Masse „aufgebaut“ werden müsste. Einzelne Gläser zeigten nach ihrer Entnahme sogar eine größere trockene Masse

(aber eine geringere Gesamtmasse) als vor ihrer Einlagerung. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich während der Trocknungsphase Fremdmaterial auf der Probe abgesetzt hat.

Heizwerte: Die Pappelprobe war sehr inhomogen (Rinde/Laub), womit die Streuungen in den Messergebnissen zu erklären sind (Abbildung 15). Minimaler und maximaler gemessener Heizwert der Referenzprobe weichen um ca. 0,3 MJ/kg vom Mittelwert ab. Der mittlere Heizwert aller Proben liegt zumeist nur geringfügig über- bzw. unterhalb des Mittelwertes der Referenz. Bei keiner der Proben hat sich ein definierter Trendverlauf ergeben.

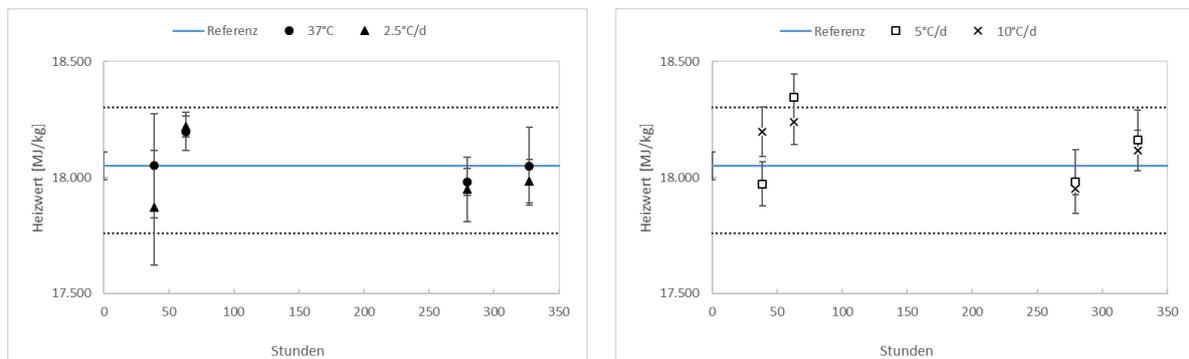


Abbildung 15: Verlauf der Heizwerte in den Proben mit Pappel-HS

Ähnliche Beobachtungen werden auch bei der folgenden Versuchsreihe mit einer Tanne/Fichte/Pappel-Mischung gemacht. Die Heizwerte der Referenzprobe streuen um 0,3 MJ/kg und die Heizwerte der Proben liegen innerhalb des Streubereichs. Dieser kann erneut auf eine sehr inhomogene Probe mit unterschiedlichen Anteilen an Nadeln/Rinde/Laub bzw. Holzarten-Zusammensetzung zurückgeführt werden.

Ergebnisse der Tanne/Fichte/Pappel-Mischung (TA/FI/PA-Mix)

Erneut wurde eine der Proben isotherm (37 °C) eingelagert und die übrigen drei Proben wurden einem Temperaturgradienten ausgesetzt. Die Gradienten wurden in dieser Versuchsreihe als kontinuierliche Rampe gefahren und waren flacher als in der vorherigen Versuchsreihe mit Pappel-HS. Sie lagen bei 2 °C/d, 4 °C/d und 8 °C/d. Start- und Endtemperaturen waren erneut 30 °C und 60 °C. Die Entnahmen waren nach 58,67, 130,67, 178,83 und 322,92 Stunden

Trockene Substanzmenge: Der Einfluss des Temperaturgradienten auf die Massenabnahme (Abbildung 16) kann hier nur schwer beurteilt werden, da sich zwei den Abbau beeinflussende Effekte überlagern. Zum einen steigt die Temperatur kontinuierlich an, zum anderen sinkt die Sauerstoffkonzentration (mit einer temperaturabhängigen Sauerstoffumwandlungsrate) ab.

Dadurch liegen in einem Glas zum selben Zeitpunkt unterschiedliche Zustände entlang der Zeitachse vor. Die Massenabnahme bei 37 °C und 2 °C/d ist für die erste Entnahme am größten, da die Temperaturbedingungen günstiger sind. Bei 5 °C/d und 10 °C/d werden die Abbauvorgänge durch den steilen Gradienten vermutlich gehemmt. Da unter den günstigen Bedingungen fast der komplette Sauerstoff in den ersten 59 Stunden umgewandelt wurde, findet ein weiterer Masseabbau nur sehr eingeschränkt statt. Bei dem Gradienten von 4 °C/d kann ein weiterer Abbau stattfinden, wohingegen bei einem Gradienten von 8 °C/d die hohen Temperaturen (60 °C nach 90 Stunden) biologisch hemmend wirken. Hier ist wiederum anzumerken, dass durch die längere Lagerung der Proben bei höheren Temperaturen vermutlich auch thermochemische Effekte zunehmend an Einfluss auf die Massenabnahme gewinnen. Eine genaue Differenzierung, welcher Einfluss auf die Massenabnahme am größten ist, war unter diesen Bedingungen daher nicht feststellbar. In der folgenden Versuchsreihe (Nh/Lh-Mix) wurde die Anzahl der Variationen in der Temperaturführung daher auf zwei beschränkt und die Probenzahl je Entnahme von drei auf fünf erhöht, um eine bessere statistische Sicherheit zu erhalten.

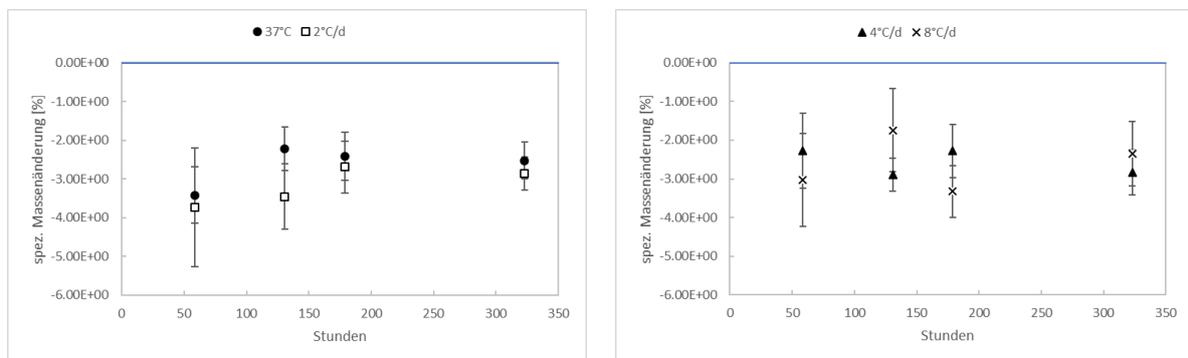


Abbildung 16: Verlauf der trockenen Substanzmenge in den Proben mit Tanne/Fichte/Pappel-Mischung

Ergebnisse der Nadel_Laubholzmischung (Nh/Lh-Mix)

Die Proben wurden bei von Temperaturgradienten von 2 °C/d und 10 °C/d eingelagert. Die Entnahmen fanden nach 17, 41,67, 62,75 und 158,5 Stunden statt. Wie zuvor erwähnt bildet nun jeder Datenpunkt den Mittelwert aus fünf entnommenen Proben ab.

Trockene Substanzmenge: Die Massenänderungen (Abbildung 17) für die Proben zeigen deutlich, dass ein großer zeitlicher Temperaturgradient den Abbau zu Beginn der Lagerung hemmt.

Die mittlere Massenabnahme bei einem Gradienten von 10 °C/d ist etwa um den Faktor drei kleiner als bei einem Gradienten von 2 °C/d. Bei dem geringeren Gradienten zeigte sich im Anschluss an die erste Entnahme erneut keine wesentliche Änderung mehr in der Massenabnahme, was durch den Sauerstoffmangel im Glas zu begründen ist. Für die Probe bei 10 °C/d konnte zu den Entnahmen E3 und E4 keine Massenabnahme bestimmt werden, da die Proben nicht vollständig getrocknet wurden. Es ist aber zu erwarten, dass die Masse weiter abnimmt.

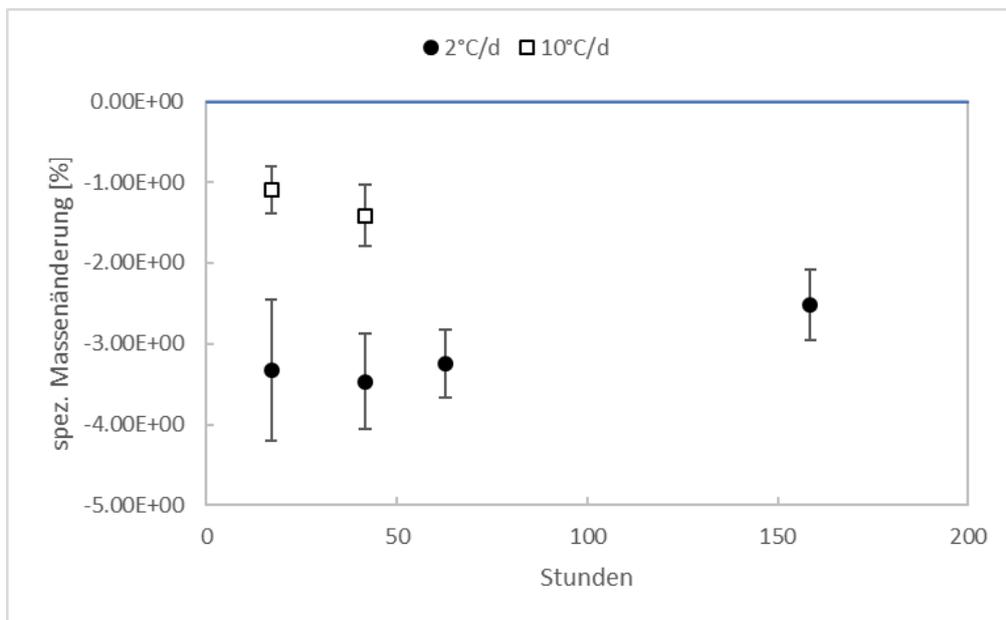


Abbildung 17: Verlauf der trockenen Substanzmenge in den Proben mit Nadel_Laubholz Mischung

Heizwert: Ausgehend von der Referenzprobe steigt der Heizwert der Proben an. Für die ersten beiden Entnahmen sind die Heizwert beider Gradienten dicht beieinander. Bei dem Gradienten von 10 °C/d steigt der Heizwert weiter an, während sich der Heizwert der Probe von 2 °C/d kaum ändert. Bei der vierten Entnahme ist der Heizwert der Probe von 2 °C/d erneut angestiegen und der Heizwert der Probe von 10 °C/d abgesunken. Der Anstieg im Heizwert könnte auf den selektiven Abbau eines niederkalorischen Bestandteils in der Probe zurückgeführt werden. Ein ähnliches Verhalten des Heizwertes zeigte sich auch bei Einlagerung von Fichten-HS und wird im nachfolgenden Kapitel detailliert erläutert. Das Absinken des Heizwertes dagegen könnte im Umkehrschluss eine Folge des Abbaus von höher kalorischen Bestandteilen sein.

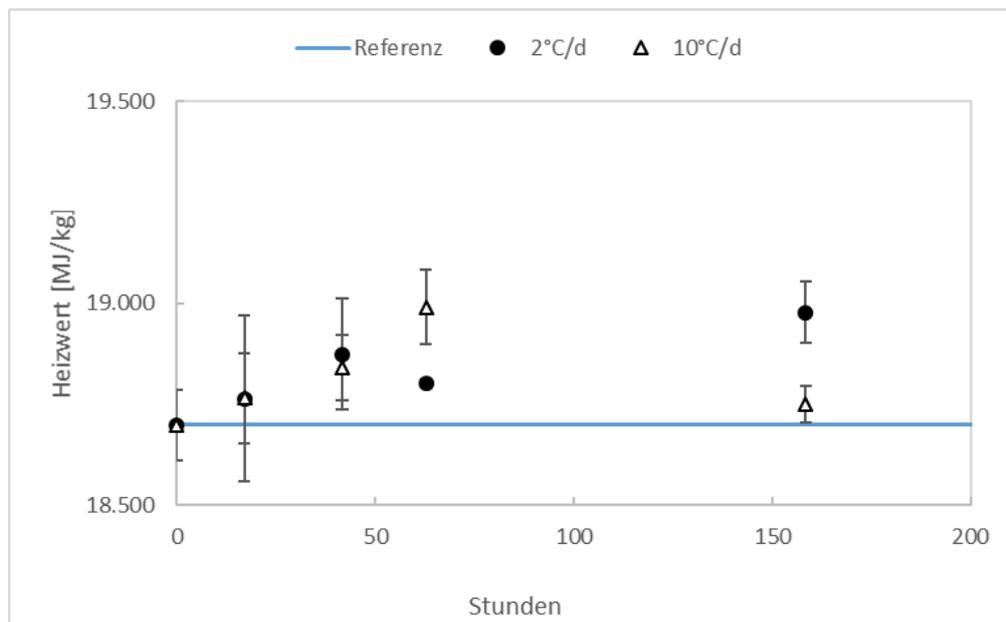


Abbildung 18: Verlauf der Heizwerte in den Proben mit Nadel_Laubholzmischung

Überprüfung der Messwertstreuung in den Proben: In der Versuchsreihe mit Nh/Lh-Mix wurde Streuung der Messwerte innerhalb einer einzelnen Probe sowie die Streuung der Messwerte bei zwei identisch eingelagerten Proben genauer untersucht. Dazu wurden zwei Gläser (S1, S1*) mit einer per Hand sortierten Probe befüllt, aus der Rinde, Nadeln und Laub entfernt wurden, so dass nur das Kernholz übrigblieb. Die Menge in einem Glas wurde auf ca. 35 g beschränkt, die im Anschluss an die Entnahme vollständig zerkleinert und homogenisiert wurde. Es wurde also der komplette Inhalt des Glases aufbereitet. Die so erstellte Analysenprobe wurden dann erneut in sechs Einzelproben aufgeteilt, von welchen dann Brennwerte und elementare Zusammensetzung bestimmt wurden. Dadurch sollte die (In-)homogenität der Messwerte innerhalb eines Glases untersucht werden. Bei einer zweiten Glasprobe wurde identisch verfahren, so dass diese beiden unabhängigen Glasproben miteinander verglichen werden konnten. Die eingefüllte Probenmaterial für die beiden Gläser stammte aus dem zweiten Sektor der Referenzprobe und wird daher gegen diese verglichen. Die Proben wurden bei einem Gradienten von 2 °C/d eingelagert und nach 63 Stunden entnommen. Der Aschegehalt der beiden Proben war durch das Entfernen der Verunreinigungen niedriger als bei den anderen Proben und lag für die Probe S1 bei $0,43 \pm 0,16$ % und bei der Probe S2 bei $0,55 \pm 0,12$ %. Zum Vergleich: Der mittlere Aschegehalt aller Referenzproben liegt bei $1,17 \pm 0,37$ %.

Die Heizwerte der Proben S1, S1* und von Referenz R2 sind in Abbildung 19 dargestellt. Der Heizwert der Probe S1 liegt bei $19,176 \pm 0,21$ MJ/kg und der von S1* bei $19,124 \pm 0,16$ MJ/kg. Die Vergleichsweise hohe Streuung um den Mittelwert ist das Ergebnis von einzelnen Ausreißern nach oben bzw. nach unten. Die Ausreißer nach unten dürfte auf eine partiell unvollständige Verbrennung der Probe zurückzuführen sein. Ein Ausreißer nach oben trat nur bei einer der 12 Proben auf. Bei der großen Mehrheit der Proben betrug die Abweichungen vom Glasmittelwert weniger als 1 %. Insgesamt ist daher von einer guten Homogenität in den beiden Glasproben auszugehen.

Zwischen den beiden Glasproben existiert praktisch keine Abweichung zwischen den mittleren Heizwerten, worauf zu schließen ist, dass in beiden Gläsern gleiche Ausgangsbedingungen vorlagen und die Abbauvorgänge in den beiden Gläsern ähnlich abgelaufen sind. Daher ist prinzipiell eine Vergleichbarkeit der Proben aus verschiedenen Gläsern möglich.

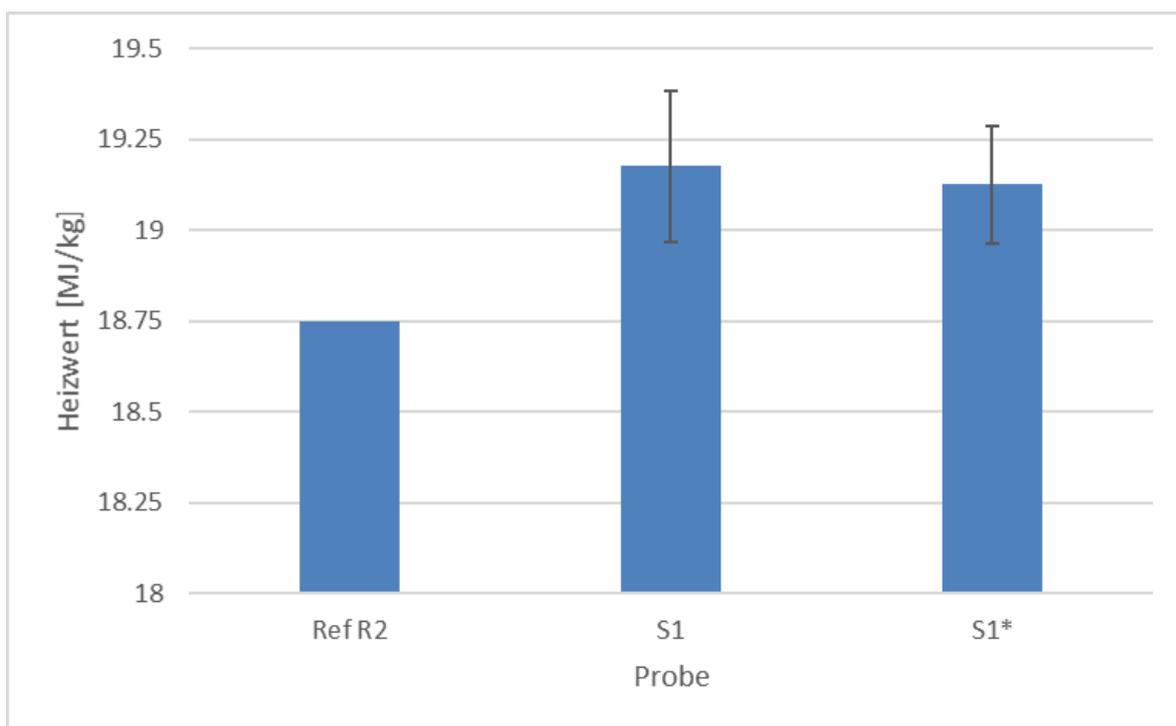


Abbildung 19: Heizwerte der Referenzprobe R2 und der beiden Glasproben S1 und S1* nach 63 Stunden und einem Gradienten von $2 \text{ }^\circ\text{C/d}$

Beide Gläser zeigen im Vergleich zur Referenz einen Anstieg des Heizwertes um $0,42$ MJ/kg. Die in den anderen, inhomogeneren Proben beobachtete Heizwertzunahme (Abbildung 18) kann damit nochmals bestätigt werden.

Die Analyse der elementaren Zusammensetzung (Abbildung 20) der beiden Proben zeigt, dass der Anteil an Kohlenstoff in der Probe wächst. Die Zunahme des Kohlenstoffgehaltes entsteht durch den Abbau leicht abbaubarer Bestandteile (z. B. könnte dies Hemicellulose sein) mit niedrigem C-Gehalt, die wiederum über einen geringen Heizwert verfügen und dadurch die Zunahme des Proben-Heizwertes bewirken.

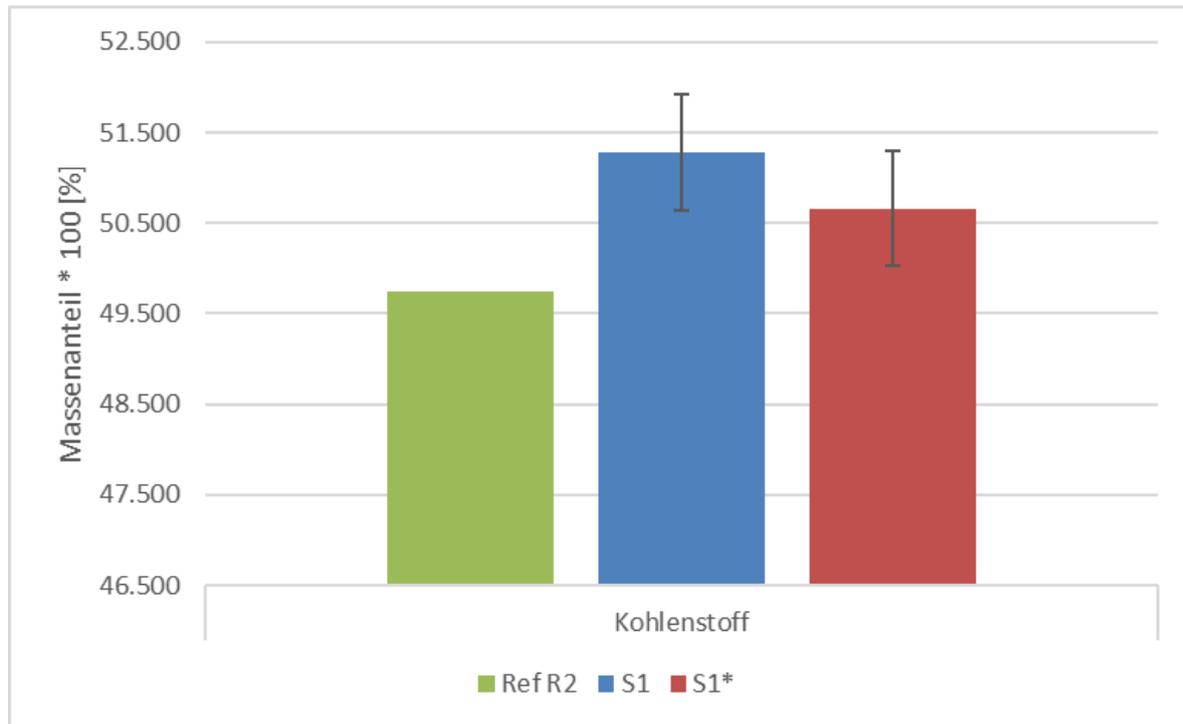


Abbildung 20: Kohlenstoffgehalt der Referenzprobe R2 und der beiden Glasproben S1 und S1* nach 63 Stunden und einem Gradienten von 2 °C/d

Ergebnisse der Fichten-HS (FI) und Fichten + Rinde-HS (FI/Ri)

Trockene Substanzmenge: Die Ergebnisse der beiden vorherigen Versuchsreihen zeigten, dass zur Untersuchung der Proben eine sehr genau definierte Zusammensetzung erforderlich ist. Bei der Versuchsreihe mit Fichte wurde die Proben entsprechend der Beschreibung in Kapitel 5.2 aufbereitet. Die Lagerdauer betrug insgesamt 14 Tage und die Proben wurden nach 15,33, 63,33, 159,33 und 327,33 Stunden entnommen. Die Massenabnahmen sind Abbildung 21 dargestellt.

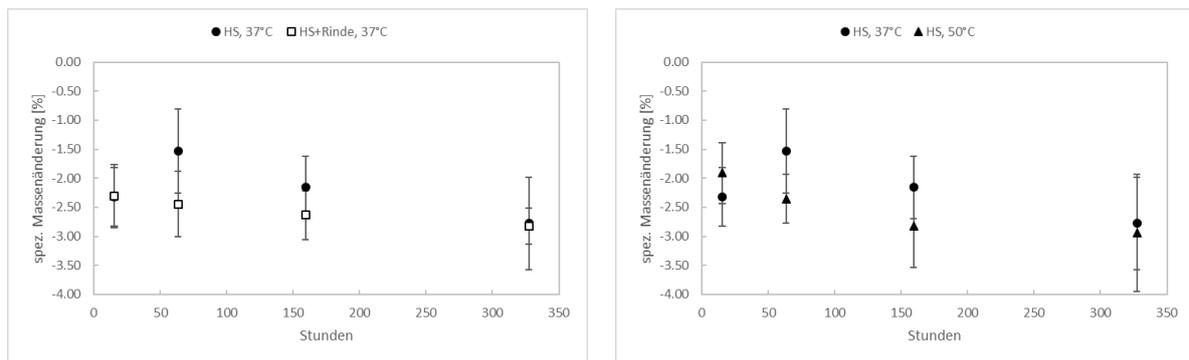


Abbildung 21: Verlauf der trockenen Substanzmenge in den Proben mit Fichte und Fichte + Rinde

Alle Proben zeigen die größte Abnahme im Intervall von 0 – 15,33 Stunden (Entnahme E1). Bezogen auf die eingelagerte (feuchte) Masse nimmt die trockene Substanz um 1,91 % (HS, 50 °C) bis 2,32 % (HS, 37 °C und HS + Rinde, 37 °C) ab. Bei allen Proben ist ein abnehmender Trend zu erkennen. Bei den HS, 37 °C ist dieser Trend erst ausgehend von der zweiten Entnahme gut sichtbar, da die gemessene Trockensubstanzabnahme der ersten Entnahme kleiner ist als die der zweiten (E2) bzw. gleich mit der dritten Entnahme (E3) ist. Bei der vierten Entnahme der HS, 37 °C liegt die absolute Massenabnahme bei 2,78 % der eingelagerten Gesamtmasse, was im Vergleich zur ersten Entnahme eine zusätzliche Abnahme von ca. 0,5 % darstellt. Bei den Proben HS + Rinde, 37 °C und HS, 50 °C ist die gemessenen Abnahme bei E4 im Vergleich zu E1 um 0,5 % (HS + Rinde) bzw. 1 % (HS, 50 °C) gestiegen. Die Massenabnahme der HS, 50 °C ist damit am größten, nachdem die Abnahme zur ersten Entnahme noch am geringsten ausgefallen ist. Unerwartet war, dass die Massenänderungen der HS, 37 °C (mit Ausnahme der ersten Entnahme) kleiner ausfallen als für die anderen zwei Proben, da eine Temperatur von 37 °C für gewöhnlich als optimale Temperatur für biologisches Wachstum betrachtet wird. Vermutlich spielen auch thermophysikalische und thermochemische Prozesse bei der Abnahme der trockenen Substanzmenge eine Rolle, deren Anteil allerdings schwer zu quantifizieren ist. Die Massenabnahmen der Proben 37 °C, HS + Rinde und 50 °C, ähneln sich hingegen sehr stark.

Im Hinblick auf den Einfluss von Rinde (Abbildung 21 links) lässt sich sagen, dass diese zu Beginn der Einlagerung einen den Abbau beschleunigenden Effekt aufweist. Zu den betrachteten Entnahmen weisen die Probengläser mit Rinde fast immer größere Massenabnahmen auf als die Gläser ohne Rinde. Im Verlauf der gesamten Lagerdauer laufen die beiden Massenabnahmen zusammen und liegen bei der letzten Entnahme gleich auf.

Um festzustellen, ob darüber hinaus ein weiterer Abbau stattfindet, müssten die Proben länger gelagert werden. Der Trendverlauf der 37 °C, HS + Rinde spricht jedenfalls dagegen, da ausgehend von der ersten Entnahme die spez. Massenänderung lediglich um 0,5 % steigt. Dem Trendverlauf zufolge könnte bei den HS, 37 °C darüber hinaus ein weiterer Abbau stattfinden.

Heizwert: Die Verläufe der Heizwerte sind in Abbildung 22 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Trendverläufe der Heizwerte der reinen Fichte sich von denen der Fichte + Rinde deutlich unterscheiden. Bei dem Heizwert von Fichte, 37 °C wird nach dem ersten Lagerungsintervall ein Anstieg von 0,4 kJ/g festgestellt. Anschließend verändert sich der Heizwert nicht mehr. Der Heizwert der Fichte + Rinde, 37 °C hingegen zeigt einen kontinuierlich abfallenden Trend. Der höhere Heizwert von Fichte + Rinde ist auf die in der Holzchemie als „Extrakte“ bezeichneten Anteile der Rinde zurückzuführen. Dieser ist mit etwa 9 % mehr als doppelt so hoch wie der der reinen Proben (siehe: Holzchemische Analysen). Die Abnahme des Heizwertes ist damit zu erklären, dass der Extraktanteil der Probe während der 14-tägigen Lagerung absinkt.

Die Lagerung auf einem höheren Temperaturniveau hat keinen nennenswerten Einfluss auf den Heizwert. Zu allen Entnahmepunkten liegen die Heizwerte fast gleichauf. Die holzchemischen Analysen zeigen ebenfalls, dass sich die Zusammensetzung für die Proben der beiden Temperaturniveaus zu allen Zeitpunkten kaum voneinander unterscheiden.

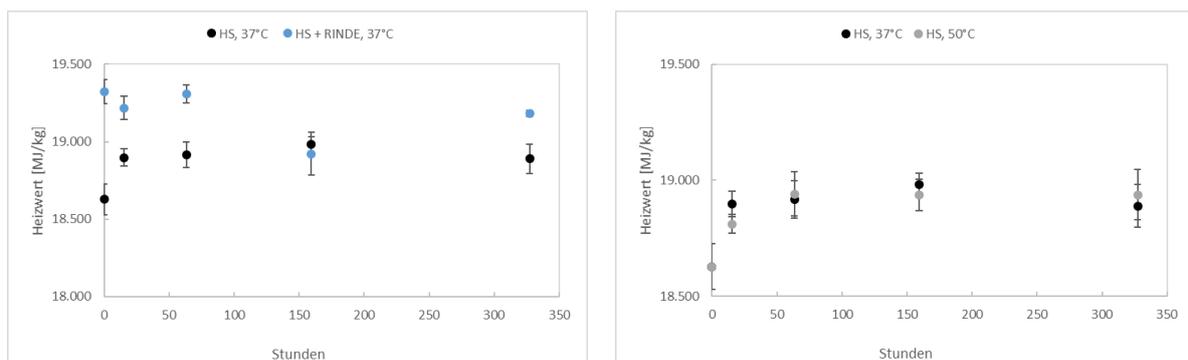


Abbildung 22: Verlauf der Heizwerte in den Proben mit Fichte und Fichte + Rinde

Verknüpfung von Brennwert und holzchemischer Zusammensetzung (HS, 37 °C)

Aus der Änderung des Heiz- bzw. Brennwertes kann auf die Änderung der holzchemischen Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Als Überprüfung stehen zudem die Ergebnisse der holzchemischen Analysen zur Verfügung. Eine Biomasseprobe beinhaltet die Bestandteile Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Extrakte (Tabelle 6).

Von diesen vier Bestandteilen besitzen Cellulose und Hemicellulose die niedrigsten Brennwerte von 16,9 – 18,6 kJ/g, gefolgt vom Lignin mit 20 – 29 kJ/g. Der Brennwert von Extrakten liegt bei etwa 38 – 40 kJ/g und steigt mit zunehmender Molekülmasse an.

Tabelle 6: Beispielhafte Brennwerte ($\Delta_c H_i^\circ$) und Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f H_i^\circ$) für Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Extrakte [10]

Probe	Formel	M [g/mol]	$\Delta_c H_i^\circ$ [kJ/g]	$\Delta_f H_i^\circ$ [kJ/g]
Cellulose	$C_6H_{10}O_5$	162	17,48	5,92
Hemicellulose	$C_6H_{10}O_5$	162	17,49	5,91
Lignin-Nadelholz	$C_{11}H_{10}O_{3.2}$	193	26,94	2,89
Lignin-Laubholz	$C_{10.8}H_{10}O_{3.6}$	197	25,65	3,18
Extrakte	Formel	M [g/mol]	$\Delta_c H_i^\circ$ [kJ/g]	$\Delta_f H_i^\circ$ [kJ/g]
ABA	$C_{20}H_{30}O_2$	302	38,34	1,91
TGP	$C_{51}H_{98}O_6$	806	39,75	2,52
TGS	$C_{57}H_{110}O_6$	890	40,43	2,43
Mittelwert			39,50 ± 0,95	2,28 ± 0,4

Bei bekannter Zusammensetzung der Holzprobe lässt sich deren Brennwert über die Produktregel berechnen. Eine Zunahme des Brennwertes der Probe resultiert daraus, dass der Massenanteil niederkalorischer Bestandteile im Verhältnis zu dem der höher kalorischen Bestandteilen abnimmt. Die bei HS, 37 °C und HS, 50 °C beobachteten Brennwertzunahmen könnten eine Folge des Abbaus von Cellulose oder Hemicellulose sein. Es wurde daher geprüft, welche Mengen an (Hemi-)cellulose (dm_t_calc, Abbildung 23) abgebaut werden müsste, um die in den Versuchen gemessene Brennwerterhöhung zu erreichen. Für die Brennwerte wurden die Daten aus Tabelle 6 verwendet. Die Berechnung wurde für alle Proben eines Temperaturniveaus der Einlagerung durchgeführt, d. h. für die HS, 37 °C wurden 20 Massenabnahmen an (Hemi-) Cellulose berechnet, die notwendig sind, um den Brennwert der Referenzprobe auf den gemessenen Wert anzuheben.

Die so berechneten Werte werden gegen die gemessenen trockenen Substanzmengen (dm_{t_mess}) gestellt. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Abbildung 23 auf der Ordinate gegenüber der gemessenen trockenen Substanzabnahme (Abzisse) in einem parity plot aufgetragen.

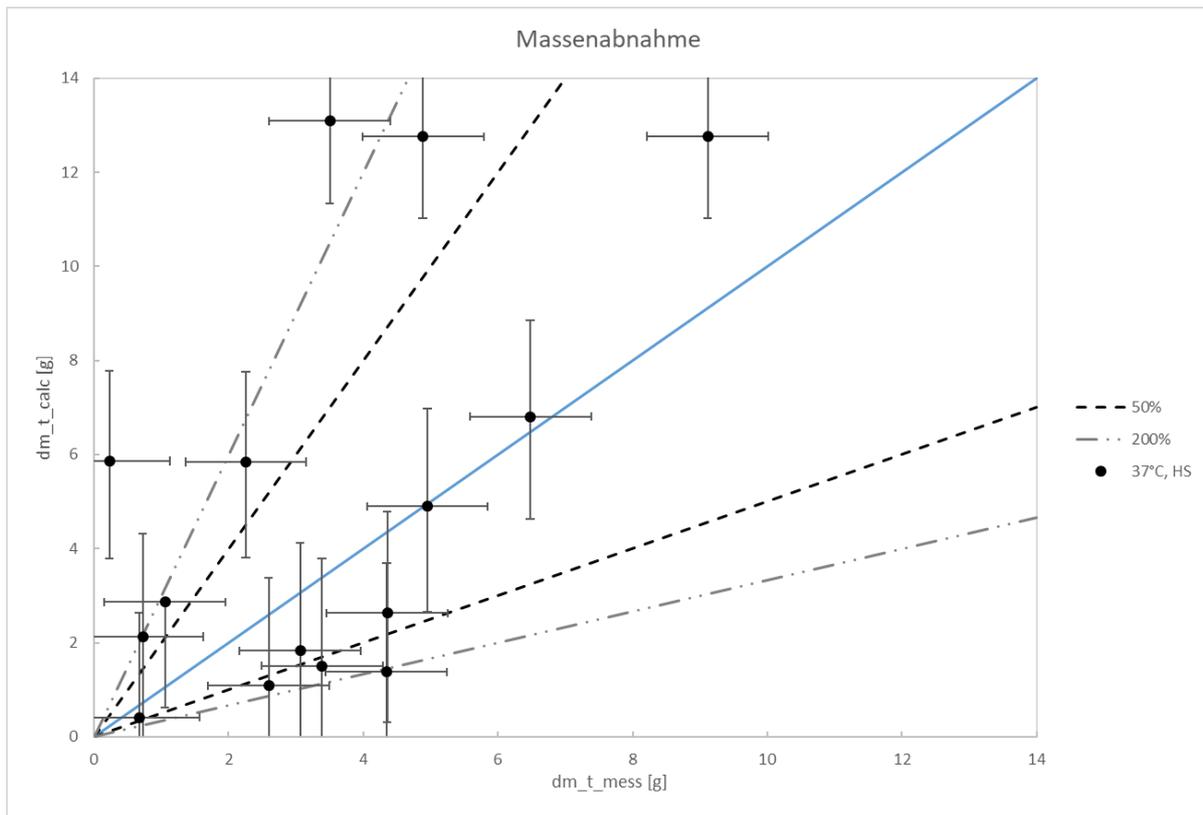


Abbildung 23: gemessene Abnahme der trockenen Substanzmenge gegenüber der theoretisch berechneten (Hemi-)celluloseabnahme. Lignin-Brennwert = 26,94 kJ/g

Es ist zu sehen, dass die berechneten Massenabnahmen überwiegend um den Faktor 2-3 über bzw. unter den gemessenen Werten liegen. Die eingezeichneten Fehlerbalken beziehen die Messfehler bei der Brennwertbestimmung und der Bestimmung der trockenen Substanzmenge mit ein. Ein Teil der Datenpunkte steht in Kontakt mit den 45° Winkelhalbierenden, auf welcher gemessene und berechnete Massenabnahme übereinstimmen. Die Größenordnung der gemessenen und berechneten Werte stimmen in Anbetracht der möglichen Fehlerquellen gut überein. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Zunahme des Brennwertes auf den Abbau niederkalorischer Bestandteile, wie z. B. Hemicellulose, gerechtfertigt ist. Zu erwähnen sind noch die drei oberen Datenpunkte in Abbildung 23, die alle zur Glasprobe B gehören.

Die theoretisch berechnete Massenabnahme liegt mit 13 g sehr hoch, da sich der Brennwert im Vergleich zur Referenz um 0,85 kJ/g erhöht hat. Hier wird vermutet, dass der gemessene Brennwert der Referenzprobe B zu niedrig gewesen ist, wodurch die starke Zunahme zu erklären ist.

Eine weitere wesentliche Rolle bei der Berechnung des Brennwertes und damit bei der Bestimmung der theoretisch abzubauenen trockenen Substanzmenge spielen die Brennwerte der einzelnen Komponenten. Bereits der aus den Bestandteilen berechnete Brennwert der Referenzprobe ist um 1-1,5 kJ/g höher als der am LEAT gemessene Brennwert. Die Daten des IPHCs wurden mit Daten nach Ioelovich [10] verglichen und zeigen recht gute Übereinstimmungen, daher wurden diese Daten für die Berechnung des Brennwertes der Referenzprobe verwendet. Dennoch muss erwähnt werden, dass die angegebene holzchemische Zusammensetzung der Referenz aus einer Mischprobe von A-E bestimmt wurde und nicht wie beim Brennwert für jede Referenzprobe einzeln. Die holzchemische Zusammensetzung und der Brennwerte der Referenzproben sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Zusammensetzung und Brennwerte der Referenzproben Fichte und Fichte + Rinde

Probe	Holocellulose	Lignin	Extrakte	Asche	Brennwert
Referenzprobe HS (Dresden)	0,6701	0,2888	0,0383	0,0028	21,01*
Referenzprobe HS + Rinde (Dresden)	0,6327	0,2703	0,0907	0,0063	21,93*
Literatur	0,69	0,27	0,03	0,01	20,50
HS / HS+Rinde					19,895 / 20,56**

*Berechneten mit Produktregel und Brennwerten aus Tabelle 6

**Mit Kalorimeter gemessen

Der gegenüber dem Literaturwert (20,5 kJ/g) höhere, berechnete Brennwert von 21,01 kJ/g für reine HS ergibt sich aus den höheren Anteilen von Lignin und Extrakten. Diese Bestandteile, die etwa 1/3 der Probe ausmachen, haben größere Brennwerte als (Holo-)Cellulose. Der Unterschied zwischen den gemessenen Brennwert und dem berechneten Brennwert entsteht vermutlich daher, dass für Lignin mit 26,94 kJ/g ein Wert am oberen Ende des in der Literatur angegebenen Wertebereichs verwendet wurde. Dieser reicht von 20 kJ/g bis 29 kJ/g.

Ein Lignin-Brennwert von 24,3 kJ/g führt für die reine Fichten-HS bereits zu einer deutlich besseren Übereinstimmung mit dem Gesamtbrennwert. Die Abweichung zwischen dem gemessenen Brennwertes der Referenz und dem berechneten Wert läge hier im Mittel bei 1,8 %. Die Abweichungen im gemessenem Brennwert und im berechnetem Brennwert der Proben E1-E4 beträgt weniger als 1 %.

Unter der Annahme das Lignin einen geringeren Brennwert besitzt, müsste im Verhältnis nun mehr Holocellulose abgebaut werden, um eine Erhöhung des Brennwertes zu erreichen. Dementsprechend steigt also die berechnete Menge an abzunehmender trockener Substanz an, wie in Abbildung 24 zu sehen ist.

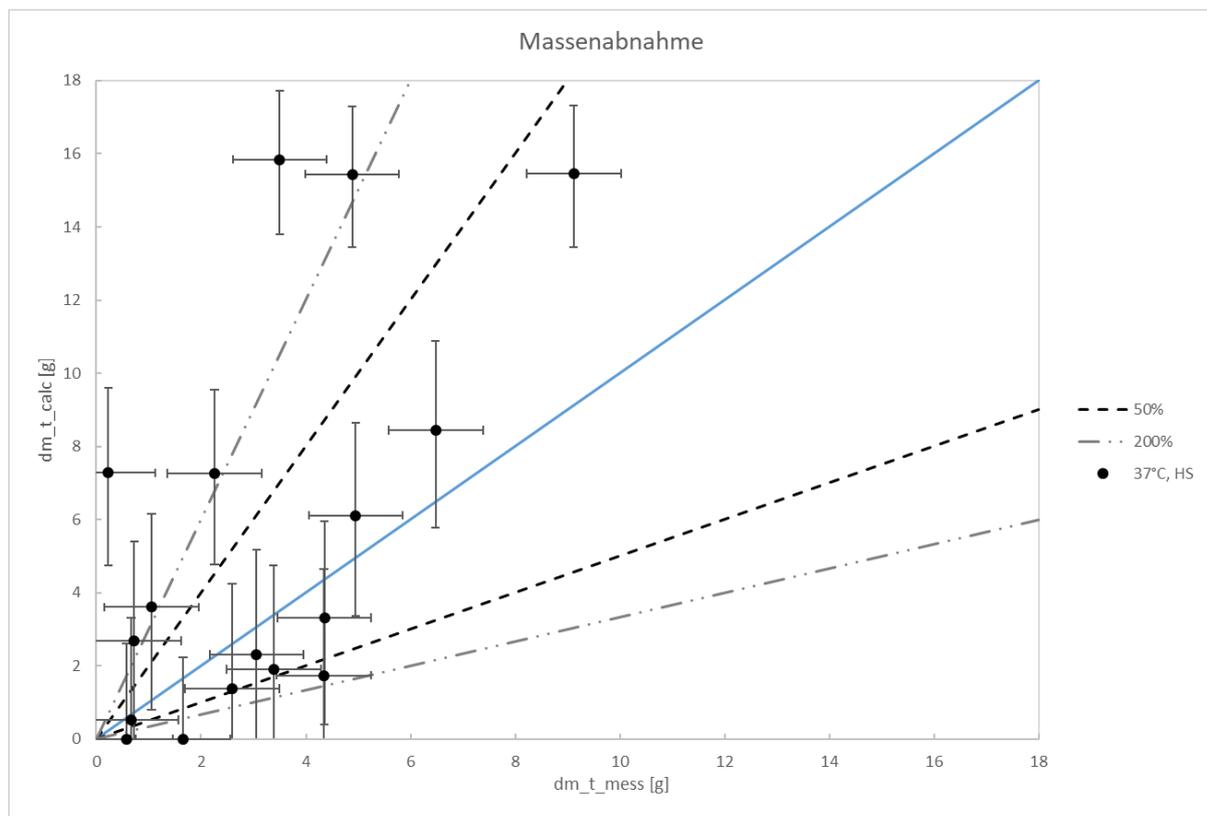


Abbildung 24: gemessene Abnahme der trockenen Substanzmenge gegenüber der theoretisch berechneten (Hemi-)celluloseabnahme. Lignin-Brennwert = 24,3 kJ/g

Mit der Korrektur des Lignin-Brennwertes nach unten konnte geprüft werden, ob auch bei übereinstimmenden Probenbrennwerten eine Brennwerterhöhung möglich ist und die berechnete (theoretische) Massenabnahme mit der gemessenen Massenabnahme übereinstimmt. Die berechneten Massenabnahmen im Falle der korrigierten Brennwerte sind nun im Mittel um 25 % größer und liegen damit nach wie vor in der gemessenen

Größenordnung. Somit ist die gemessene Abnahme der trockenen Substanzmenge mit der gemessenen Zunahme des Brennwertes auch für diesen Fall konsistent.

Elementarbilanz der Fichten-HS (FI) (37 °C)

C-Gehalt: Im Weiteren werden die Ergebnisse der Elementaranalyse verwendet, um den Abbauprozess im Feststoff genauer zu untersuchen. Es wird nach wie vor davon ausgegangen, dass Holocellulose ($C_6H_{10}O_5$, Kohlenstoffanteil $Y_C = 0,4444$, Wasserstoffanteil $Y_H = 0,0617$) als Hauptprodukt abgebaut wird. Unter dieser Annahme wird mit der gemessenen Abnahme trockener Substanzmenge die umgesetzte Kohlenstoffmenge (C_{calc}) berechnet. Zudem wird die Abnahme der trockenen Substanzmenge mit dem aus der Elementaranalyse berechneten Kohlenstoffgehalt verrechnet (C_{mess}). Die Werte sind in Abbildung 25 in einem parity-plot gegenüber gestellt.

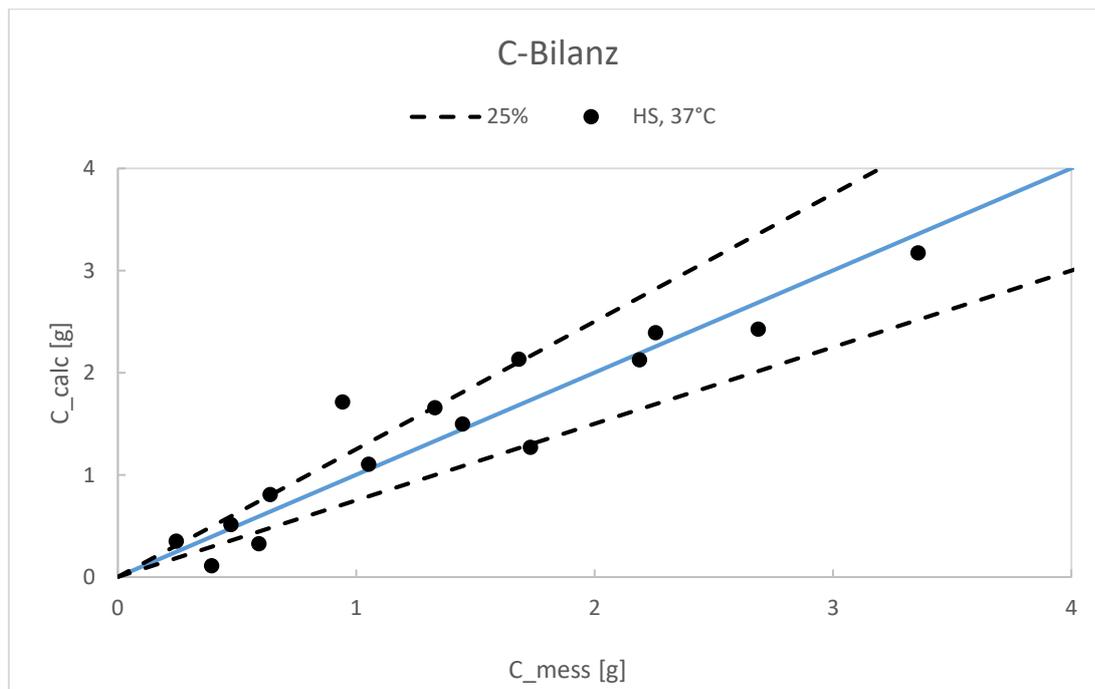


Abbildung 25: Abnahme der C-Gehaltes. Über die EA gemessen (C_{mess}) und unter der Annahme eines Holocelluloseabbaus (C_{calc})

Ein Großteil der berechneten Massenabnahmen weicht um weniger als 25 % voneinander ab. C_{mess} und C_{calc} stimmen gut überein, was dafür spricht, dass Holocellulose-ähnliche Moleküle abgebaut werden. Zusätzlich zu der Vorgabe eines bestimmten Moleküls wurde mittels Least-Square-Fitting der Kohlenstoffgehalt Y_C berechnet, welcher die besten Übereinstimmungen mit der Kohlenstoffabnahme aus der Elementaranalyse aufweist.

Dabei ergab sich ein Kohlenstoffgehalt von $Y_C = 0,49$ und somit ein leicht höherer Gehalt als von Holocellulose.

H-Gehalt: Analog zur Überprüfung des C-Gehaltes wird die Abnahme des H-Gehaltes durch den Abbau von Holocellulose geprüft. Die Ergebnisse werden in Abbildung 26 vorgestellt. Die aus dem Holocelluloseabbau berechneten Massenabnahmen an Wasserstoff H_{calc} ist tendenziell kleiner als die Wasserstoffabnahme, die aus den Ergebnissen der Elementaranalyse berechnet wurde (H_{mess}). Das bedeutet, dass der vorgegebene Wasserstoffanteil des abgebauten Moleküls mit $Y_H = 0,0617$ zu niedrig ist. Ein Least-Square-Fit an den Wasserstoffgehalt aus der Elementaranalyse ergab für $Y_H = 0,0963$ die beste Übereinstimmung. Die Streuung der Messwerte um die 45°-Gerade deutet auch darauf hin, dass der Wasserstoffabbau in den Proben entlang der Zeitachse nicht gleichmäßig stattgefunden hat, sodass ein einzelnes Modellmolekül wahrscheinlich nicht ausreicht, den Abbau über die zwei wöchige Lagerung zu beschreiben.

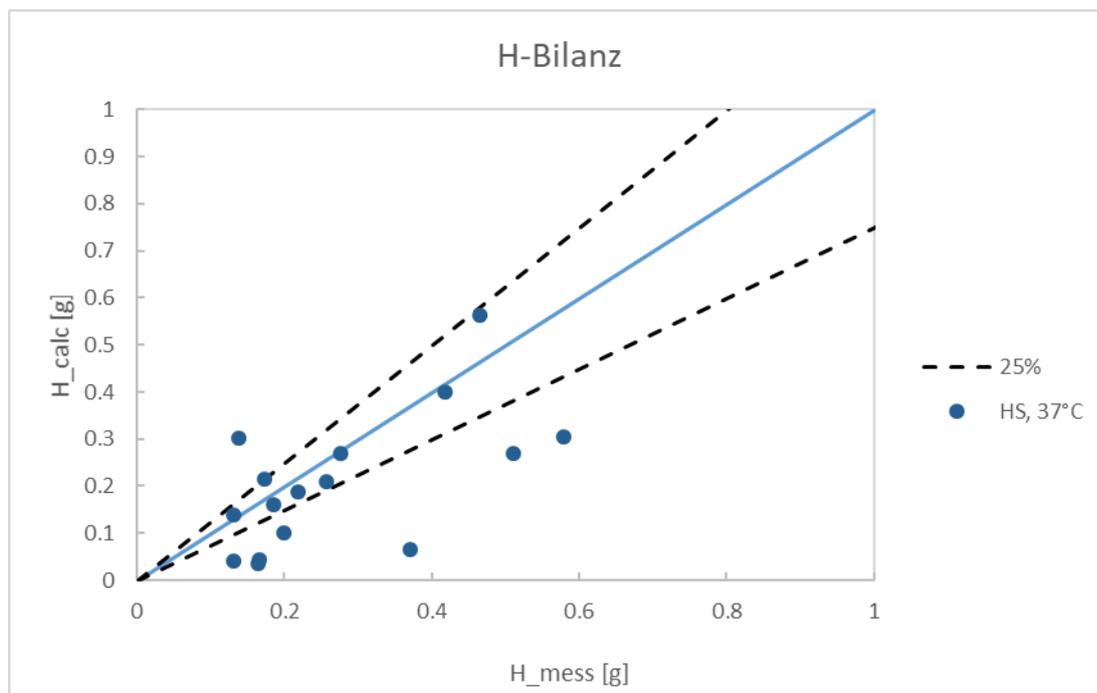


Abbildung 26: Abnahme der H-Gehaltes. Über die EA gemessen (H_{mess}) und unter der Annahme eines Holocelluloseabbaus (H_{calc})

Der Wasserstoff wird überwiegend zu Wasser umgewandelt, indem der zur Verfügung stehende Sauerstoff aus der Luft und den HS eingesetzt wird. Die Wassermenge, die aus der Umsetzung des im Feststoff gebundenen Sauerstoffs mit dem Wasserstoff entsteht, ist im Folgenden als

H₂O_{calc} bezeichnet. Dem gegenüber wird die Flüssigkeitsmenge dm_{w_korr} aufgetragen, die mittels Trocknung der Probe gemessen wurde (vgl. Kapitel .5.4.3).

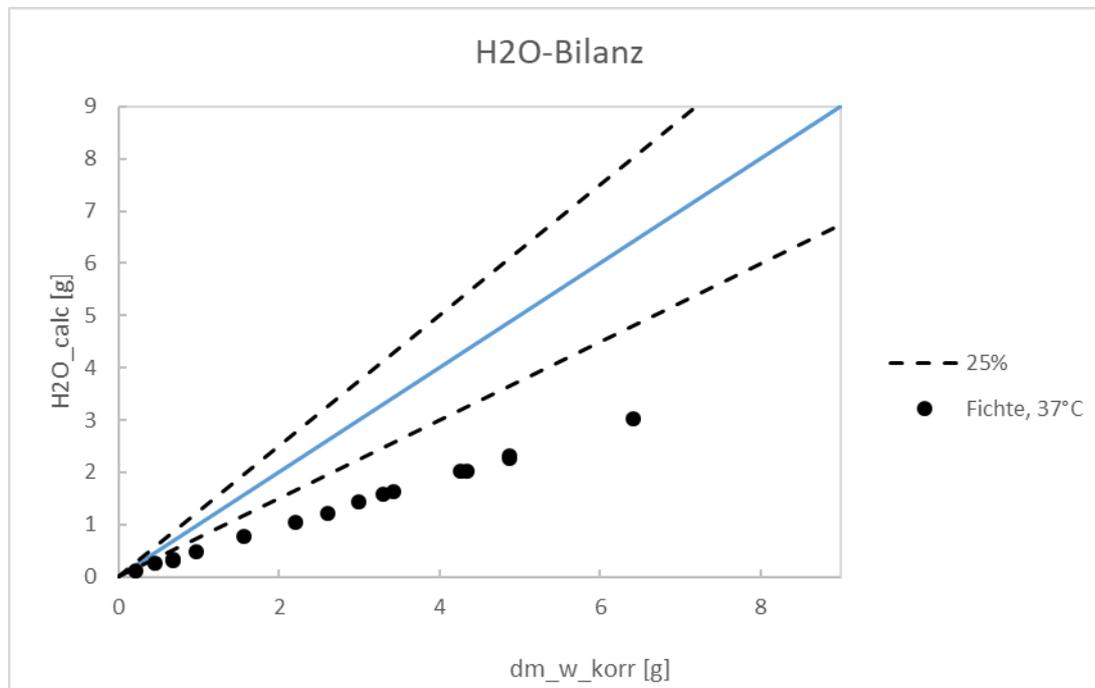


Abbildung 27: Bilanzierung der Wassermenge. Durch Probentrocknung bestimmt (dm_w_{korr}) und unter aus der Abnahme des Wasserstoffgehaltes berechnet (H_2O_{calc})

Aus Abbildung 27 ist zu entnehmen, dass es sich bei der gebildeten Flüssigkeit nicht vollständig um Wasser handeln kann, da der im Feststoff vorhandene Sauerstoff nicht in ausreichenden Mengen vorhanden ist, um sämtlichen Wasserstoff in Wasser umzusetzen. Theoretisch könnte auch der Sauerstoff aus der Luft an der Umsetzung des Wasserstoffs beteiligt sein. Im Vergleich zum gebundenem Sauerstoff ist der Luftsauerstoff allerdings in viel geringeren Mengen vorhanden und trägt damit nur geringfügig zur Wasserbildung bei, sodass sich am hier gezeigten Trendverlauf keine Änderungen ergeben würden. CO₂-Messungen in den Gläsern haben zudem gezeigt, dass Sauerstoff zur Umwandlung von Kohlenstoff zu CO₂ verwendet wird. Im Grenzfall, dass Sauerstoff ausschließlich zur Bildung von Wasser und CO₂ eingesetzt wird, verbleiben damit Kohlenwasserstoffe in der Flüssigkeit. Da im Glas anaerobe Bedingungen auftreten, ist die Bildung eines flüssigen Produktes sehr wahrscheinlich.

Ein häufig auftretendes Stoffwechselprodukt im anaeroben Bereich stellt z. B. die Essigsäure dar (C₂H₄O₂), die zur Bildung ebenfalls Sauerstoff benötigt und damit die Wasserproduktion weiter limitiert. In Glasversuchen mit Kirsch-HS wurde eine Oxidation des Deckelmaterials in Folge von Acetat-Bildung beobachtet.

Eine direkte Oxidation wurde bei den Fichten-HS (wahrscheinlich aufgrund der kürzeren Lagerdauer) nicht beobachtet, weshalb die Bildung von säurehaltigen Produkten hier nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Untersuchung der Flüssigphase der eingelagerten HS sollte daher Teil der Untersuchung eines Folgeprojektes sein.

Elementarbilanz von Pappel (PA) und Nadelholz-Laubholzmischung (Nh/Lh-Mix) (37 °C)

Für die Pappel-HS und die Nadelholz-Laubholz-HS bei 37 °C wurden ebenfalls C- und H-Bilanzen durchgeführt. Das für den Abbau repräsentative Modellmolekül der Pappel hatte die elementaren Anteile $Y_C = 0,5006$, $Y_H = 0,0864$ und das für die Nh/Lh-Mix $Y_C = 0,4613$, $Y_H = 0,066$. (Abbildung 27, Abbildung 28, Abbildung 29). Bei diesen Molekülen liegen die Unterschiede zur Massenabnahme aus der Elementaranalyse überwiegend innerhalb des $\pm 25\%$ Bereichs.

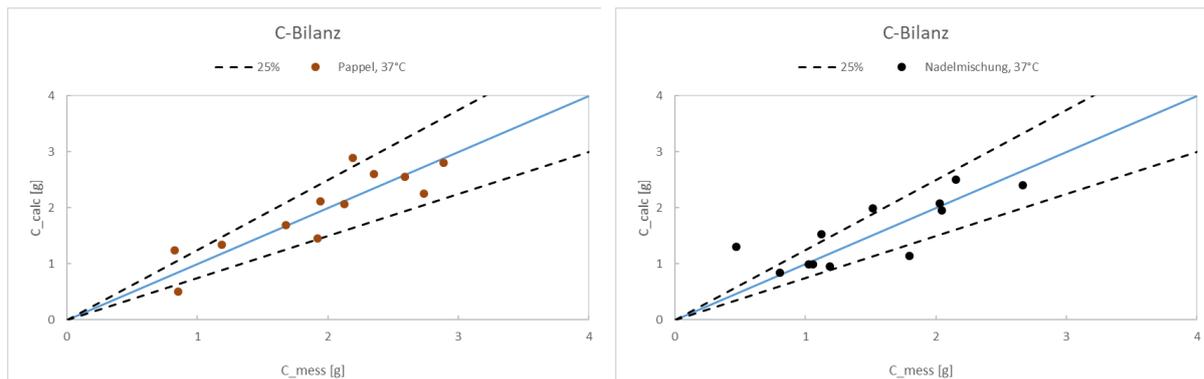


Abbildung 28: C-Bilanzierung für Proben Pappel (37 °C) und Nadelholz-Laubholz Mischung (37 °C)

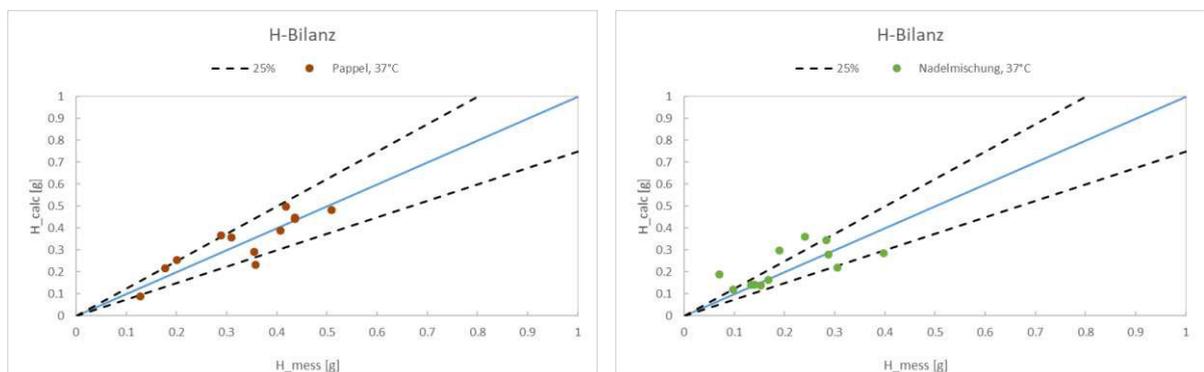


Abbildung 29: H-Bilanzierung für Proben Pappel (37 °C) und Nadelholz-Laubholz Mischung (37 °C)

Das Modellmolekül von Nh/Lh-Mix liegt in seiner Zusammensetzung nah einem Holocellulose-Molekül, die Zusammensetzung bei der Pappel liegt etwas höher. Die Streuung bei der H-Bilanz ist niedriger als bei den Fichten-HS, was für einen zeitlich konstanteren Abbau spricht.

Die Wasserbildung ist bei beiden Proben ebenfalls durch den Sauerstoff limitiert (Abbildung 30). Die aus dem stöchiometrischen Umsatz des abgebauten Sauerstoffs im Feststoff entstandene Wassermenge ist kleiner, als die durch den Trocknungsprozess verdampfte Flüssigkeit. Wie bei den Fichten-HS bestand ein Teil der gebildeten Flüssigkeit aus einem anaeroben Abbauprodukt.

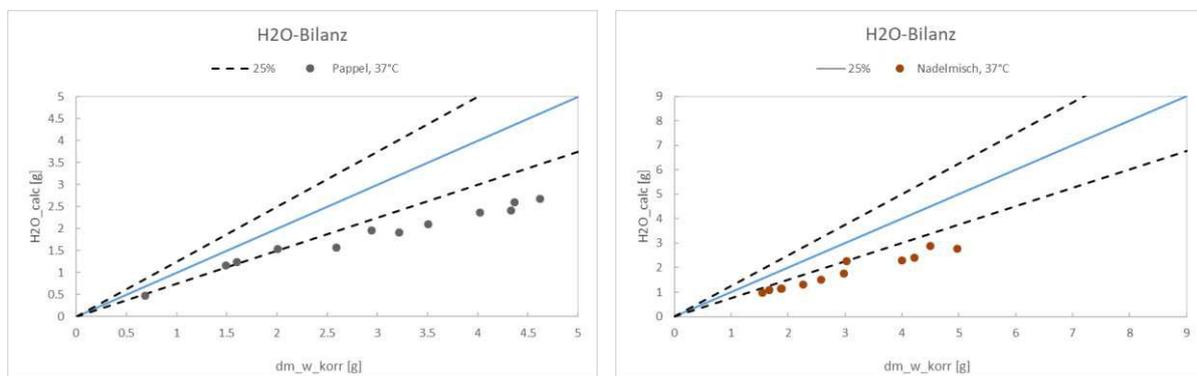


Abbildung 30: H₂O-Bilanzierung für Proben Pappel (37 °C) und Nadelholz-Laubholz Mischung (37 °C)

5.4.5. Gasmessungen in den Probengläsern mit Fichten-HS

An ausgewählten Proben wurden Gasmessungen von CO₂ und O₂ durchgeführt. Es wurden dabei reine Fichten-HS bei 37 °C und 50 °C sowie Fichten-HS mit Rinde bei 37 °C untersucht. Bei jedem Material wurde die Gasphasenkonzentration in drei Gläsern zeitaufgelöst ermittelt. Die Messintervalle waren dazu in den ersten Tagen nach der Einlagerung eng gestaffelt (tägliche Messung) und wurden mit zunehmender Lagerdauer größer. Einen Überblick der Versuchsreihe bietet Tabelle 8.

Tabelle 8: Überblick der durchgeführten CO₂/O₂-Messungen

Material	Temperatur [°C]	Anzahl Gläser [-]	Messpunkt [h]
HS	37	3	15,33,
HS + Rinde			39,33,
HS	63,33,		
	50		87,33,
			111,33,
			159,33,
			255,33,
			327,33

Sauerstoff und Kohlendioxidkonzentrationsverläufe

Abbildung 31 und Abbildung 32 stellen die Verläufe von Sauerstoff und Kohlendioxid über die Zeit dar. Wie zu erwarten war, sank in allen Gläsern die O₂-Konzentration und der CO₂-Gehalt stieg an. Am schnellsten sinkt der Sauerstoff in den Gläsern der Probe HS+ Rinde, 37 °C. Bereits nach 15 Stunden ist hier ein Großteil des Sauerstoffs aufgebraucht und die Konzentration liegt in allen Gläsern unterhalb von 2,5 Vol-%. Gleichzeitig ist die CO₂-Konzentration zu diesem Zeitpunkt mit im Mittel 16 Vol-% wesentlich größer als in den anderen Gläsern. Bereits zum nächsten Messzeitpunkt nach 40 Stunden ist der Sauerstoff in der Gasphase aufgebraucht und die CO₂-Konzentration bis auf 22,53 Vol-% gestiegen. Die CO₂-Bildung lief dabei vermutlich anaerob mit dem in der Biomasse gebundenem Sauerstoff ab, da die in der Luft zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge nicht ausgereicht hätte die entsprechende CO₂-Menge zu bilden. Ab 40 Stunden reduziert sich die CO₂-Bildungsrate stark und die CO₂-Konzentration steigt bis zum Maximum von 24,13 Vol-%. Von da an bleibt die CO₂-Konzentration auf einem hohen Wert, fällt aber in den folgenden 11 Tagen kontinuierlich bis zu einem Wert von 18,38 Vol-% ab. Die Sauerstoffkonzentration bleibt währenddessen auf einem konstant niedrigen Niveau. In der Glasprobe B wurde zum Zeitpunkt 255 Stunden erneut eine erhöhte Konzentration von 2,7 % gemessen, die bei der Folgemessung aber wieder gegen 0 % sank. Im Glas C stieg die Konzentration ab 160 Stunden auf ca. 3,5 Vol-% an und blieb bis zum Ende der Versuchsreihe bei diesem Wert. Trotz des wieder ansteigenden Sauerstoffgehaltes kam es jedoch zu keinem erneuten Anstieg in der CO₂-Konzentration.

Vielmehr sank der CO₂-Gehalt weiter ab. Der Sauerstoffanstieg könnte mit dem Lufteintrag durch die Messleitungen zu erklären sein.

Die Abnahme des CO₂ wird vermutlich ebenfalls darauf zurückzuführen zu sein. Möglicherweise entsteht weiterhin CO₂ in geringen Mengen, was aber durch den Vermischungseffekt überdeckt wird.

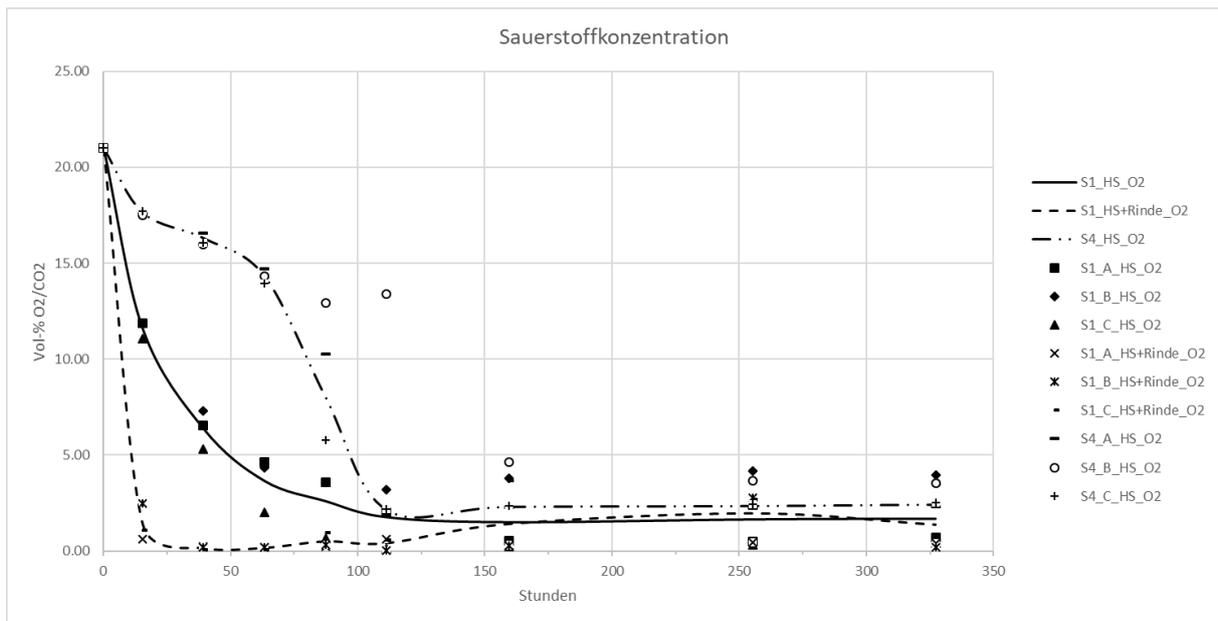


Abbildung 31: Sauerstoffkonzentration in den Probengläsern mit Fichte

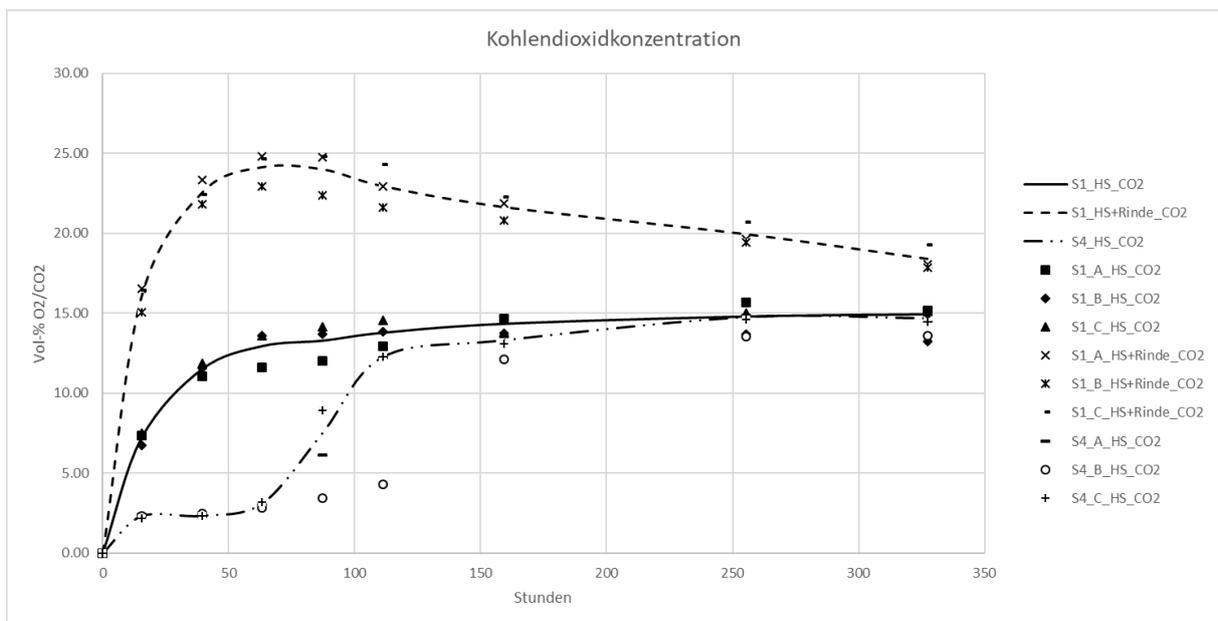


Abbildung 32: Kohlendioxidkonzentration in den Probengläsern mit Fichte

Die Verläufe der Sauerstoffkonzentration für die Gläser 37 °C, HS + Rinde korrespondieren zu den Massenabnahmen in den Gläsern.

Der starke Abbau an trockener Masse läuft wie der Verbrauch an Sauerstoff innerhalb der ersten 15 Stunden ab. Danach bleibt die Sauerstoffkonzentration auf einem sehr niedrigen Niveau, trotz stetiger Zufuhr über die Messleitungen, was auf einen fortwährenden Abbau an Biomasse hindeutet. Diese Abnahme ist auch an der Messung der trockenen Substanzmenge zu erkennen.

Im Vergleich zu den Proben mit Rinde sinken die O₂-Konzentration in den Probengläsern ohne Rinde bei 37 °C langsamer. Die minimalen Sauerstoffkonzentrationen werden im Glas A nach 160 Stunden mit 0,52 % und im Glas C nach 111 Stunden mit ca. 0,22 % gemessen. Entsprechend steigen die CO₂-Konzentrationen in den Gläsern A und C bis etwa 14,6 %. Die Umwandlungsrate im Glas C ist dabei etwas höher als im Glas A. In Glas B stellt sich nach 87,33 Stunden eine Konzentration von 0,54 % ein, welche nach 111 Stunden aber wieder auf 3,21 % angestiegen ist und bis zum Versuchsende auf ca. 4 % anwächst. Die CO₂-Konzentrationen liegen mit 13,7 % entsprechend 1-2 % unterhalb der Konzentrationen in den Gläsern A und C. Eine Ursache, wieso in Glas B trotz vorhandenen Sauerstoffs keine weitere Aktivität zu beobachten ist, konnte nicht gefunden werden. Allerdings ist ein ähnliches Verhalten der B-Probe auch bei den HS, 50 °C zu beobachten. Hier sinkt die O₂-Konzentration ebenfalls am langsamsten und liegt bei Versuchsende über den Konzentrationen der Proben A und C.

Die Gasentwicklung in den Gläsern bei 50 °C weicht deutlich von der Gasentwicklung bei den anderen Temperaturen ab. Ab 15,33 Stunden ist ein Abflachen im O₂-Konzentrationsverlauf zu erkennen, da die Umwandlungsrate abnimmt. Die Abnahme der Umwandlungsrate ist auf den steilen Temperaturgradienten zurückzuführen, dem die Mikroorganismen nach dem Einstellen in den Temperierschrank ausgesetzt sind. Nach einer kurzen, initialen Umwandlungsphase werden diese gezwungen, ihren Stoffwechsel auf höhere Temperaturen einzustellen. In Abbildung 32 ist zu sehen, dass während dieser Zeit kein CO₂ produziert wird. Im Anschluss steigt die Umsatzrate wieder an, erkennbar an der nun wieder steiler abfallenden O₂-Konzentration. Bei 159,33 Stunden liegt in den Gläsern eine mittlere O₂-Konzentration von 3,08 % und eine CO₂-Konzentration von 12,91 % vor, die bis zum Versuchsende nahezu konstant bleiben. Erneut wird überschüssiger Sauerstoff nicht umgesetzt. Eine Erklärung dafür ist möglicherweise, dass sich bis zu diesem Zeitpunkt flüssige oder gasförmige Produkte gebildet haben, welche das weitere Wachstum der Mikroorganismen verhindern.

Sauerstoff Umwandlungsraten

Aus dem zeitlichen Konzentrationsverlauf des Sauerstoffs (Abbildung 31) wurde die Sauerstoffumwandlungsrate $[\text{kg}/(\text{m}^3\text{s})]$ berechnet (Annahme: „Ideales Gas“). Die Umwandlungsraten für die drei verschiedenen Proben sind in Abbildung 33 zu sehen. Anhand der Verläufe können die in den Gläsern ablaufenden Prozesse analysiert werden.

Bei den HS-Proben bei 37°C passen sich die Mikroorganismen zunächst an die Umgebungsbedingungen im Glas an und nutzen den vorhandenen Sauerstoff für ihren Stoffwechsel. Durch das Wachstum der Mikroorganismen-Population steigt die Sauerstoffumwandlungsrate an. Der initialen, exponentiellen Wachstumsphase folgt eine stationäre Wachstumsphase. Die stationäre Phase wird eingeleitet durch einen langsamen Abfall der Umwandlungsrate, bis diese nach 87,33 Stunden einen konstanten Wert erreicht. Die stationäre Umwandlungsphase wird jedoch nur für etwa einen Tag aufrechterhalten, da sich die Sauerstoffmenge in den Gläsern erschöpft. Nach 160 Stunden liegen in den Gläsern anaerobe Bedingungen vor ($\text{C}_{\text{O}_2} < 1\%$).

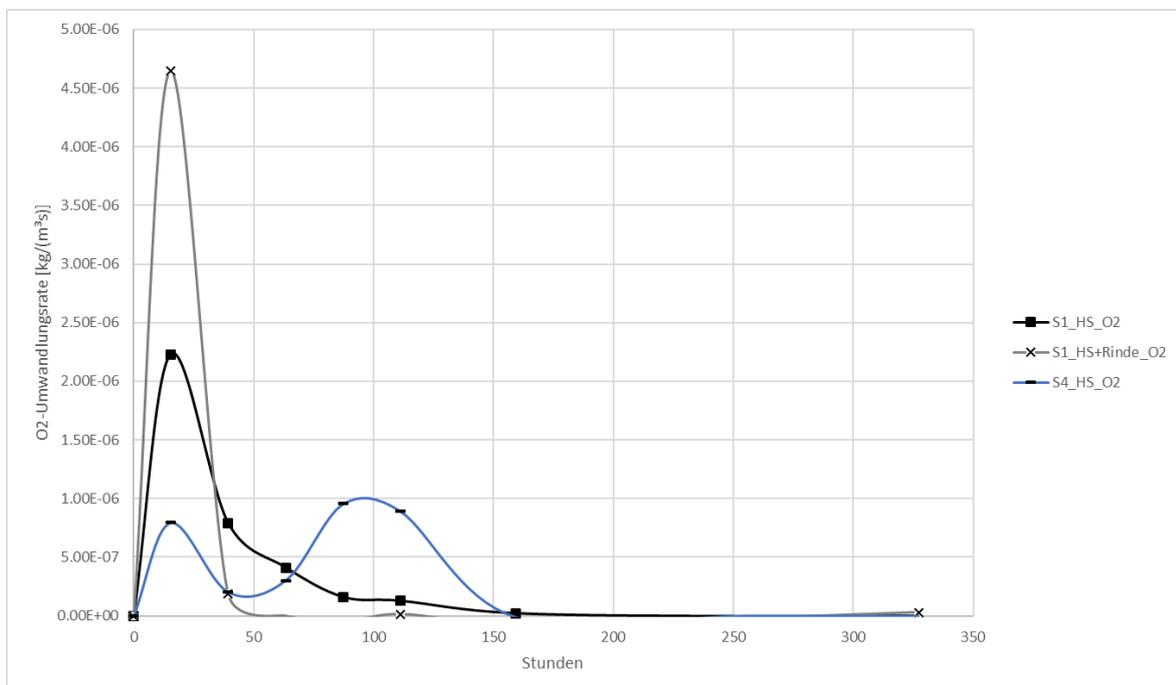


Abbildung 33: gemittelte Sauerstoffumwandlungsrate in den Probengläsern mit Fichte

Die Proben HS + Rinde, 37°C weisen einen gänzlich anderen Verlauf auf. Die initiale Umwandlungsrate ist wesentlich höher als bei den Proben 37°C , HS. Der Sauerstoff im Glas

wird folglich wesentlich schneller aufgebraucht und bereits zum ersten Messzeitpunkt nach 15,33 Stunden liegt die Sauerstoffkonzentration bei $<1,5\%$. Es ist daher ungewiss, ob genügend Zeit bestand die exponentielle Wachstumsphase abzuschließen. Durch den Sauerstoffmangel kann sich keine aerobe, stationäre Wachstumsphase einstellen. In allen drei Gläsern wurden nach 39,33 Stunden anaerobe Bedingungen erreicht.

Die Proben HS, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigten zu Beginn eine ansteigende Umwandlungsrate. Durch den rapiden Temperaturanstieg von Labortemperatur ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) auf Schranktemperatur ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$) mussten die Mikroorganismen ihren Stoffwechsel allerdings umstellen, weshalb die Umwandlungsrate umgehend absank. In den darauffolgenden Tagen stieg die Umwandlungsrate wieder langsam an und verharrte für etwa einen Tag auf einem konstanten Wert, ehe sie im Verlauf der beiden folgenden Tage auf null fällt. Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, dürfte der Abfall nicht auf mangelnde Sauerstoffkonzentrationen zurückzuführen sein, sondern vermutlich auf die Bildung von inhibierenden Produkten.

Diskussion des Einflusses von Rinde und Temperatur

Die Probengläser mit HS + Rinde, $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigten im Vergleich zu den reinen HS, $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen deutlich schnelleren Abfall in der Sauerstoffkonzentration. Die Umwandlungsrate der Rindenproben war im ersten Messintervall doppelt so groß wie bei den reinen HS. In beiden Fällen wurden anaerobe Zustände gemessen, bei den Proben mit Rinde traten diese zum ersten Mal nach 39,33 Stunden auf, bei den Proben ohne Rinde je nach Glas nach 87,33 – 159,33 Stunden. Obwohl die gleichen Endkonzentrationen an Sauerstoff erreicht wurden, lag die CO_2 -Konzentration im Falle der HS + Rinde höher. Die maximale CO_2 -Konzentration betrug $24,13\%$ für Rinde + HS und $14,79\%$ für reine HS. Die selektive Umsetzung von O_2 zu CO_2 war bei den Rindenproben dementsprechend größer.

Die Tatsache, dass mit Rindenanteil in der Probe mehr Kohlenstoff umgesetzt wird, lässt vermuten, dass mehr Wärme freigesetzt wird. In der Praxis wurde die Erfahrung gemacht, dass insbesondere Schüttungen mit Verunreinigungen (Rinde/Nadeln/Laub) zur Selbsterwärmung neigen. Dies wurde u. a. mit ungünstigeren thermo-physikalischen Eigenschaften der Schüttung in Folge des Feinanteils begründet. Die CO_2 -Entwicklung deutet aber daraufhin, dass die Materialzusammensetzung einen direkten Einfluss auf Wärmefreisetzung hat. Die Verringerung der Verunreinigungen in der Schüttung könnten also dazu führen, dass über die Lagerung hinweg weniger Wärme freigesetzt wird. Zudem ist durch den höheren

Sauerstoffverbrauch ein schnellerer Temperaturanstieg in der Schüttung zu erwarten und damit die Gefahr eines Wärmestaus im Inneren.

Bei der Beschreibung des Temperatureinflusses muss die Aufheizphase der Probe berücksichtigt werden. Wie zuvor beschrieben resultiert durch diese eine Verzögerung in der O₂-Umwandlung bzw. der CO₂-Bildung. Ein extrem steiler Temperaturanstieg wirkt sich demnach äußerst negativ auf die Umsetzung aus. Die maximale O₂-Umsetzungsrate für die HS, 50 °C tritt nach etwa 100 Stunden auf und beträgt 40 % der maximalen Umwandlungsrate der HS, 37 °C. Dass die Umsetzungsraten bei höheren Temperaturen niedriger ausfallen entspricht dabei den Erwartungen. Über die gesamte Versuchsdauer wird bei den HS, 50 °C etwas weniger Sauerstoff umgesetzt als bei den HS, 37 °C. Die mittleren O₂-Konzentrationen von A und C Probe liegen am Versuchsende bei 2,42 % (50 °C) und 0,56 % (37 °C), die CO₂-Konzentrationen bei 14,68 % (50 °C) und 14,93 % (37 °C). Da es in frisch aufgeschütteten Mieten immer zu Temperaturanstiegen kommt, ist davon auszugehen, dass sich im Inneren der Schüttung auch ungenutzter Sauerstoff befindet. Dieser kann zu einem späteren Zeitpunkt ggf. für eine spontane, lokale Oxidation (Zündung) verantwortlich sein.

Reaktivierung der Proben mit Fichte

Nach zweiwöchiger Lagerung zeigten sich keine Änderungen der Gasphasenzusammensetzung in den Glasbehältern mehr. Um die Proben zu reaktivieren, wurden ausgewählte Gläser entnommen und geöffnet, damit erneut Sauerstoff zur Umwandlung zur Verfügung stand. Die jeweilige C-Probe der HS + Rinde, 37 °C, HS, 37 °C und der HS, 50 °C wurden dann für weitere 100 Stunden zurück in die Schränke gestellt. Der anschließende zeitliche Verlauf der Gaskonzentrationen ist in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellt.

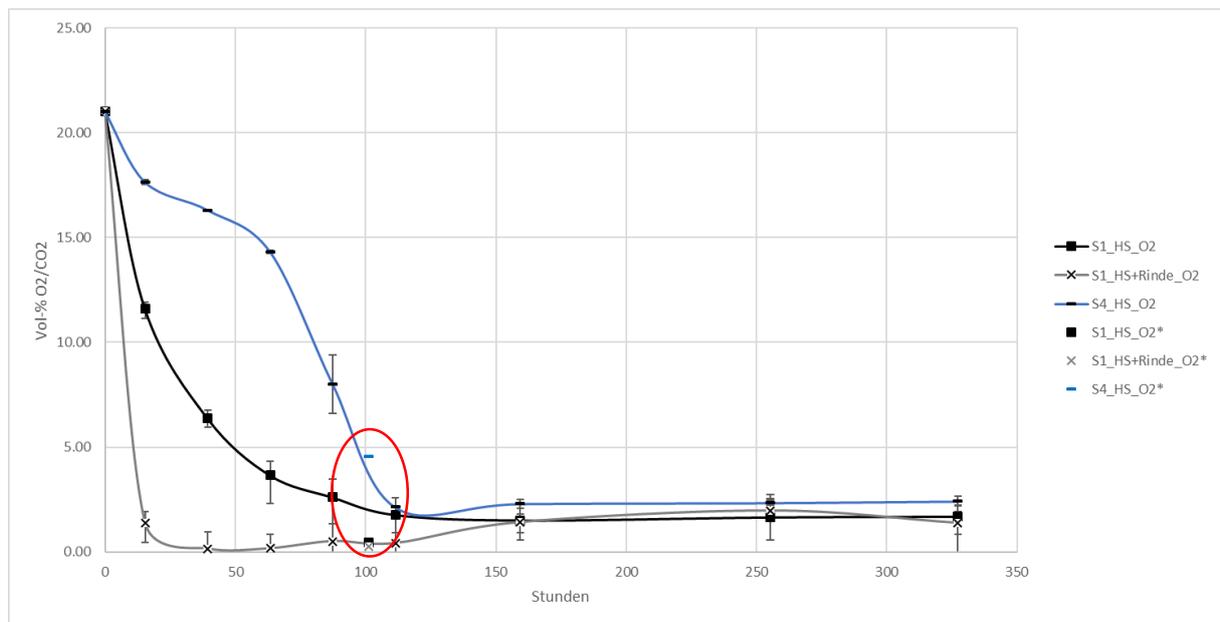


Abbildung 34: O₂-Konzentrationen der wieder eingelagerten Fichten-HS

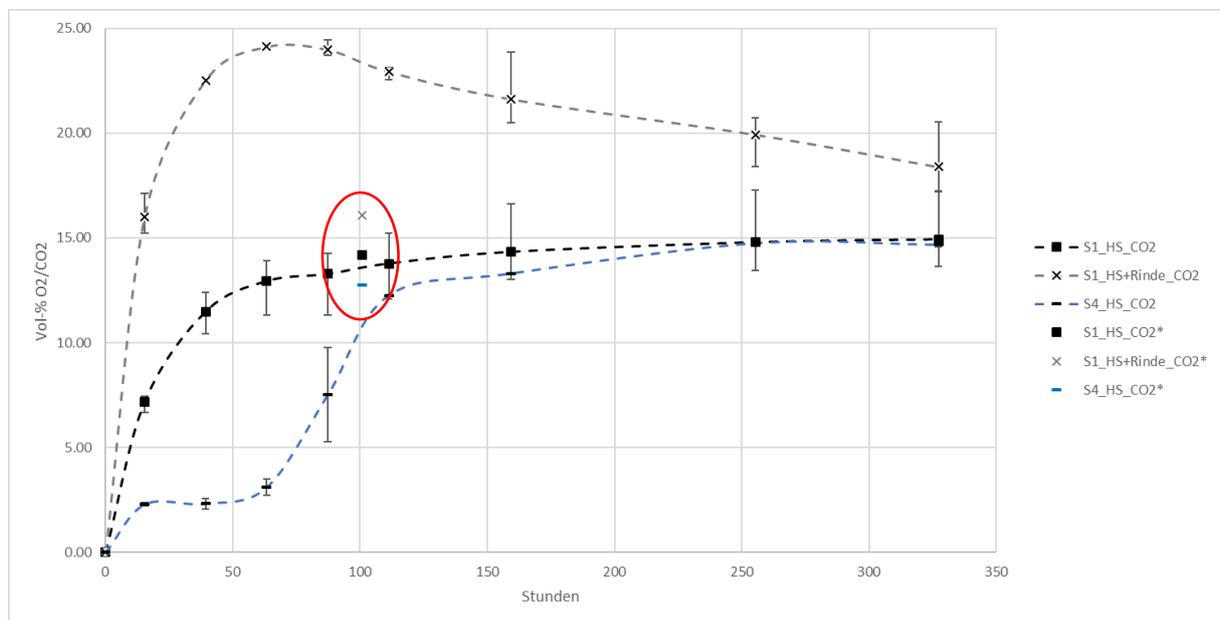


Abbildung 35: CO₂-Konzentrationen der wieder eingelagerten Fichten-HS

Wie in Abbildung 35 zu sehen ist, erfolgt eine Reaktivierung der Probe durch erneute Zugabe von Sauerstoff. Die CO₂-Konzentrationen steigen in allen drei Proben an und liegen auf einem vergleichbaren Niveau. Die höchste CO₂-Konzentration wurde erneut bei der Probe HS + Rinde gemessen (16,10 %), gefolgt von HS, 37 °C (14,17 %) und HS, 50 °C (12,73 %).

Die Konzentrationen der reinen HS-Proben entsprechen den Werten, die auch bei der ersten Einlagerung erreicht wurden. Bei der Probe HS + Rinde fällt auf, dass die CO₂-Konzentration um 7 % niedriger ist als in der vorherigen Messung. Dies liegt daran, dass ein Großteil der in der Rinde vorhandenen Extraktstoffe während der ersten Einlagerung ausgetreten ist. Die CO₂-Konzentration ist nach wie vor etwas größer als bei den reinen HS, 37 °C, da bei der erneuten Aktivierung wohl noch geringe Mengen an Extraktstoffen in der Rinde enthalten waren. Die Abnahme von Extraktstoffen konnte in den holzchemischen Analysen nur bei den Rindenproben festgestellt werden. Da die CO₂-Konzentrationen der reinen HS die gleichen Werte annehmen wie bei der ersten Einlagerung wird davon ausgegangen, dass vergleichbare Abbauprozesse stattgefunden haben. Auch die O₂-Konzentrationen stimmen mit denen der ersten Einlagerung überein. Im Falle der Rinden + HS Proben kann allerdings nicht gesagt werden, ob die anaeroben Bedingungen nun zu einem späteren Zeitpunkt erreicht werden. Dies wird vermutet, da die Umwandlungsrate, bedingt durch den niedrigeren Extraktstoffgehalt, nun geringer ausfallen sollte.

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich so interpretieren, dass auch in einer Freilandschüttung die biologischen Prozesse wieder in Gang gesetzt werden können, wenn neuer Sauerstoff in die Schüttung gelangt. Ein Sauerstoffeintrag in die Schüttung kann z. B. durch das zusätzliche Aufschütten frischer HS erfolgen oder indem HS von der Oberfläche der Schüttung entnommen werden. Im Falle der Entnahme diffundiert Sauerstoff in tiefere Schichten, welche sich bereits auf einem höheren Temperaturniveau befinden, und kann dort zu einem zusätzlichen Temperaturanstieg führen. Bedingt durch die begrenzte Sauerstoffdiffusion ins ruhende Schüttungsinere wurden in der vorausgegangenen Lagerperiode nicht alle vorhandenen Extraktstoffe oxidiert. Durch die plötzliche Sauerstoffzufuhr könnten diese nun umgewandelt werden und eine starke Wärmefreisetzung in Gang setzen.

5.4.6. Gasmessungen in den Probengläsern mit Pappel-HS

Bei den Pappel-HS wurden für die isotherm (37 °C) gelagerten HS und für die HS bei einem Temperaturgradienten von 5 °C/d und 10 °C/d Messungen von CO₂ und O₂ durchgeführt. In die Gläser wurde Material der Ursprungsprobe aus dem Bereichen A und B eingefüllt. Für jede Temperatur wurden zwei Gläser je Messpunkt vermessen. Die erste Messung fand drei Tage nach der Einlagerung statt. Einen Überblick der Versuchsreihe ist in Tabelle 9 gegeben.

Tabelle 9: Überblick der durchgeführten CO₂/O₂-Messungen

Material	Temperatur	Anzahl Gläser [-]	Messpunkt [h]
PA	37 °C	2	72, 96, 144, 168
	5 °C/d		
	10 °C/d		

Die Methodik bei der Gasmessung der Pappel-HS unterschied sich leicht von der zuvor vorgestellten Methodik. Die Gasumwälzung wurde über einen längeren Zeitraum durchgeführt und dadurch eine größere Menge Wasserdampf aus dem Glas abgezogen. Zum Ausgleich wurde die abgezogene Menge nach der Messung erneut hinzudosiert. Das führte wiederum dazu, dass auch neuer Sauerstoff in das Glas eingetragen wurde.

Sauerstoff und Kohlendioxidkonzentrationsverläufe

Die Konzentrationsverläufe in den isotherm eingelagerten Gläsern sind in Abbildung 36 dargestellt. Nach 72 Stunden haben sich bereits stationäre Zustände eingestellt. Die O₂-Konzentrationen liegen während der gesamte Versuchsdauer zwischen 2 und 4 %. Durch den Eintrag von Sauerstoff mit der neuen Luft ist ein leicht ansteigender Trend zu erkennen. Die CO₂-Konzentrationen betragen zeitweise >30 % und lagen damit außerhalb des Messbereichsendwertes des Sensors. In Glas B sank die CO₂-Konzentration nach 100 Stunden kontinuierlich ab, in Glas A nach 144 Stunden. Der recht starke Abfall im CO₂ deutet daraufhin, dass aus dem Sauerstoff kaum neues CO₂ mehr gebildet wird und lediglich eine Restaktivität den Sauerstoff umwandelt.

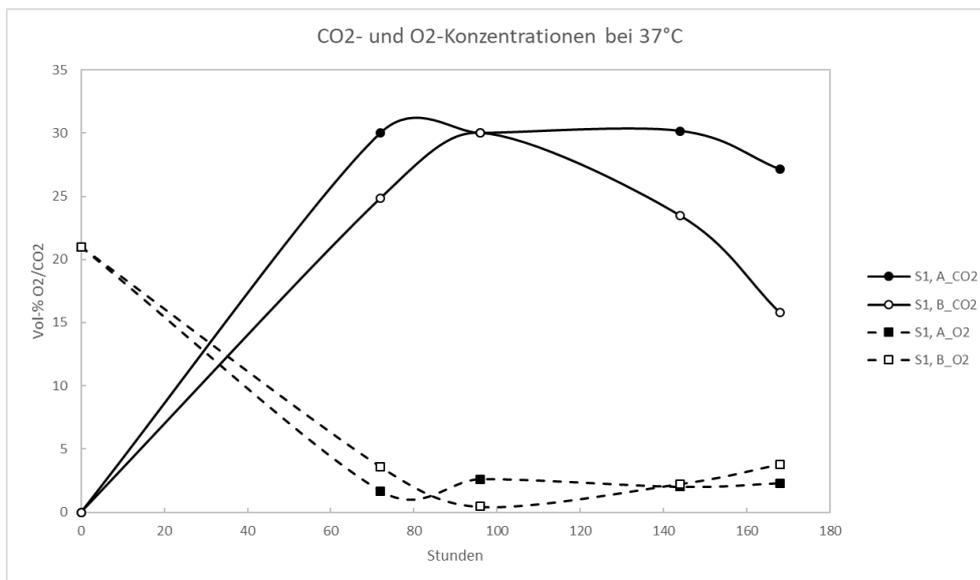


Abbildung 36: CO₂- und O₂-Konzentrationsverläufe für die Pappel-HS bei 37 °C

Bei den Proben mit einem Gradienten von 5 °C/d sinkt die Sauerstoffkonzentration auf einen minimalen Wert von 4 % nach 72 Stunden (Abbildung 37). Der anschließende Anstieg in den beiden Gläsern erfolgt mit unterschiedlicher Steigung. Vermutlich liegt dies daran, dass der Sauerstoffeintrag in beide Gläser nicht identisch gewesen ist. Die CO₂-Konzentration sinkt dementsprechend ebenfalls mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die CO₂-Konzentration lag im Maximum bei >30 % und damit in vergleichbarer Größenordnung wie bei den 37 °C eingelagerten Proben.

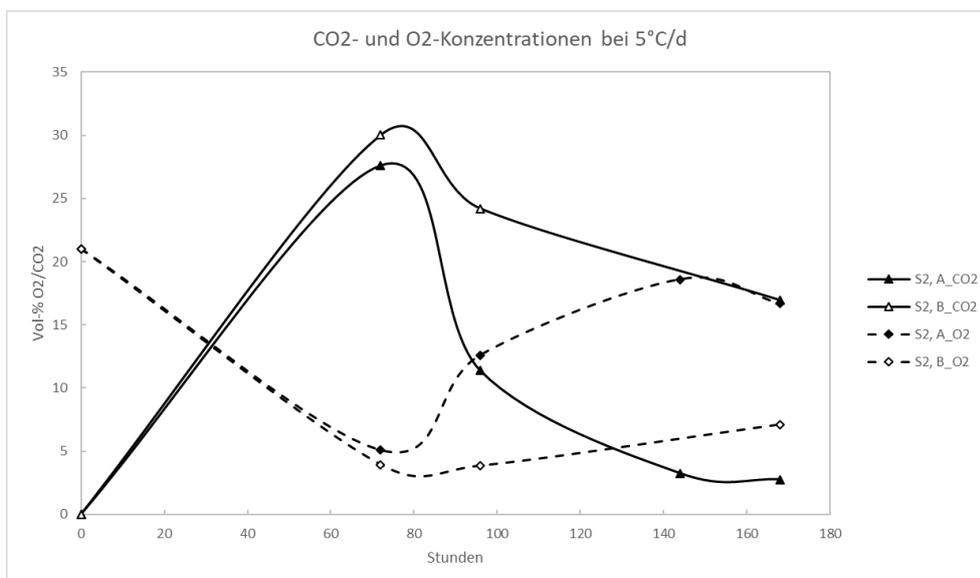


Abbildung 37: CO₂- und O₂-Konzentrationsverläufe für die Pappel-HS bei 5 °C/d

Im Vergleich zu den isothermen Proben sinkt die CO_2 -Konzentration unmittelbar nach der ersten Messung ab und die Sauerstoffkonzentration steigt an. Es ist von einer viel geringeren Restaktivität auszugehen, was vermutlich mit der hohen Temperatur nach 72 Stunden ($45\text{ }^\circ\text{C}$) zusammenhängt.

Die Gasentwicklung in den Gläsern mit $10\text{ }^\circ\text{C/d}$ (Abbildung 38) ist deutlich inhomogener als unter den anderen Bedingungen. Die CO_2 -Konzentrationen liegen im Maximum ($t = 72$ Stunden) bei $13,94\%$ und $4,29\%$ und sind somit um mehr als die Hälfte kleiner als etwa bei $5\text{ }^\circ\text{C/d}$. Die zugehörigen Sauerstoffkonzentrationen liegen bei 10% und $17,57\%$. Wie bei dem Gradienten von $5\text{ }^\circ\text{C/d}$ sinkt die CO_2 -Konzentration unmittelbar nach der ersten Messung (Durch den Lufteintrag bei der Dosierung) und fällt in jeder nachfolgenden Messung weiter ab. Analog steigt die O_2 -Konzentration mit jeder Messung an. Offensichtlich wirkt sich die hohe Temperatur ($60\text{ }^\circ\text{C}$) nach 72 Stunden äußerst negativ auf die Umwandlungsrate aus, so dass kaum noch Sauerstoff zu CO_2 umgewandelt wird.

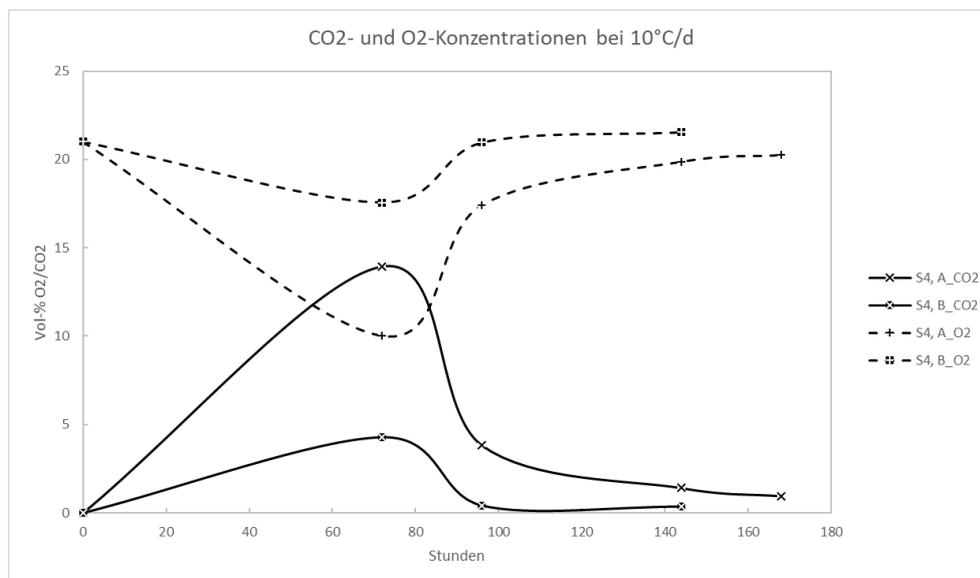


Abbildung 38: CO_2 - und O_2 -Konzentrationsverläufe für die Pappel-HS bei $10\text{ }^\circ\text{C/d}$

Die Messungen zeigen, dass ein hoher Temperaturgradient die Menge an produziertem CO_2 und umgewandeltem O_2 stark einschränkt. Im gleichen Lagerungszeitraum sind die umgewandelten Mengen bei größeren Temperaturgradienten deutlich kleiner als bei kleinerem Gradienten. Auch hohe Temperaturen bewirken, wie bereits bei den Versuchen mit Fichten-HS beschrieben, eine geringere Aktivität. Dies zeigt sich etwa nach 72 Stunden in den Gläsern bei $10\text{ }^\circ\text{C/d}$, von wo an so gut wie kein Sauerstoff mehr umgesetzt wurde.

Es ist allerdings auch nicht auszuschließen, dass sich während der Lagerung für die Mikrobiologie schädliche Substanzen gebildet haben, die weiteres Wachstum unterbunden haben und durch das Öffnen des Glases nicht entweichen konnten. Als letztes bestünde noch die Möglichkeit, dass die für die Biologie umsetzbaren Extrakte aufgebraucht wurden, weshalb kein CO₂ mehr erzeugt werden konnte.

5.5. Experimente in den Selbsterwärmungsboxen und in den Containern (ATS)

Wie im Antrag beschrieben (siehe 4.1 angestrebte Forschungsergebnisse) soll eine Weiterentwicklung der bereits erprobten Versuchsaufbauten zu neuen Erkenntnissen beitragen und die Projektpartner (insbesondere LEAT) durch geeignete Messdaten bei der Modellierung der beteiligten Prozesse unterstützen. Dabei stellen die Messergebnisse die Grundlage für die Simulationsparameter und den Vergleich der Qualität der Simulation mit den Messungen in der SEB und im Container dar. Das SEB-Messsystem wurde durch entsprechende Komponenten erweitert und die Containerversuche in Bezug auf die Größenordnung zwischen der SEB und der Freilandschüttung etabliert. Die SEBs wurden mit jeweils sieben NTC-Temperaturfühlern ausgestattet, die eine höhere Zuverlässigkeit als USB-Datenlogger bieten. Bei den bisher verwendeten Datenloggern kann eine hohen Umgebungsfeuchte in Kombination mit organischen Säuren, die als Abbauprodukte der biologischen Prozesse entstehen, zu Korrosion und letztendlich zu Ausfällen führen. Für einen Teil der Gasmessungen wurde ein Messkamin konzipiert (vergleichbar einer Dunstabzugshaube) der die störungsfreie Messung der Gaskonzentrationen in der SEB ermöglicht, da diese für die Messung nicht geöffnet werden muss. Alternativ wurde bei der Probenentnahme die Konzentration der Gase CH₄, CO₂, H₂O, N₂O sowie Ameisen- und Essigsäure in der Schüttung in Tiefen von 20cm, 40cm und 60 cm mittels FTIR – Technik gemessen (Gasmeter FT-IR DX4000). Insgesamt wurde 14 SEB und zwei Container mit Hackschnitzeln gefüllt und je nach Versuchsanordnung die Temperatur sowie die Gaskonzentrationen gemessen.

Die Versuchsanordnung in den SEB beinhaltet jeweils vier Temperaturfühler in verschiedenen Abständen vom beheizbaren Boden der Box und zwei Temperatursensoren, die jeweils mit einem Abstand von 200 mm zum Kern der Schüttung platziert wurden. Die Anordnung der Sensoren ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

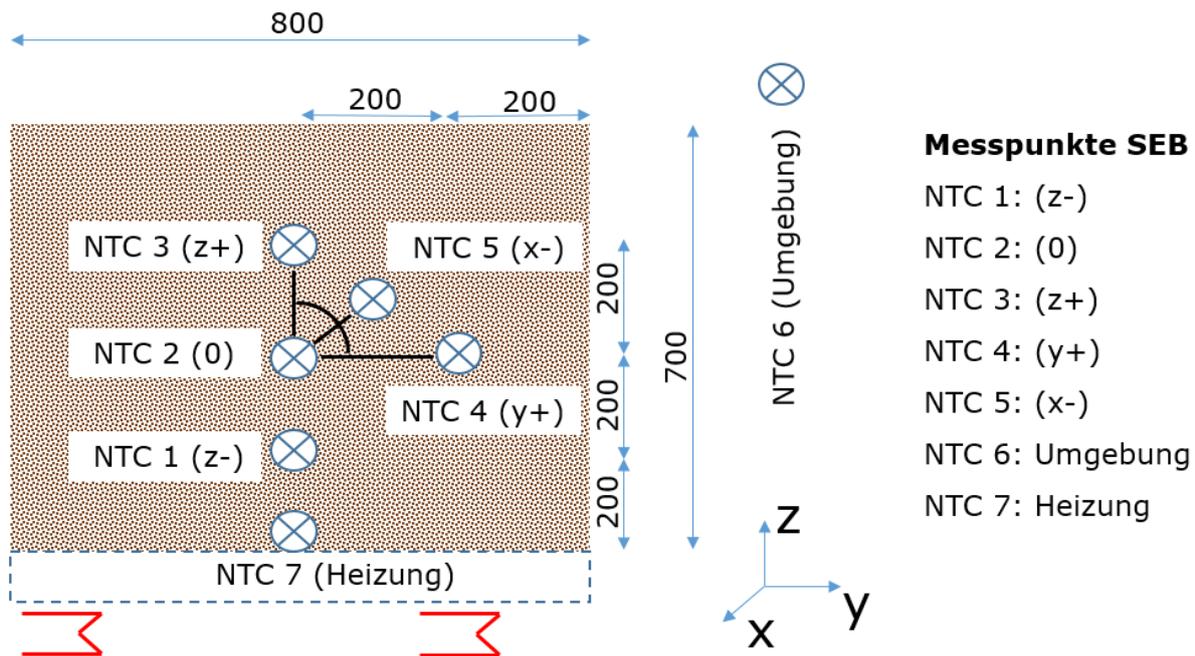


Abbildung 39: Anordnung der Messsensoren in einer SEB

Hinsichtlich der Temperaturentwicklung lassen sich prinzipiell zwei Versuchskonfigurationen in den SEB einwandfrei reproduzieren.

1. Abgelagerte oder gut getrocknete Hackschnitzel zeigen unabhängig von den Außenbedingungen (übliche Temperaturen und Drücke) und der Zusammensetzung keine Anzeichen von Selbsterwärmung. Dies deutet darauf hin, dass keine biologischen oder chemischen Prozesse ablaufen, wenn kein Wasser zur Verfügung steht, welches mikrobielle Stoffwechselabläufe oder den Wärmetransport innerhalb der Schüttung ermöglicht.
2. Frisch gehackte Hackschnitzel mit variablen Fremdstoffanteilen zeigen einen deutlichen Temperaturanstieg innerhalb weniger Stunden / Tage nach der Einlagerung. Der Temperaturanstieg wird dabei zumindest teilweise von den Außenbedingungen (übliche Temperaturen und Drücke) beeinflusst. Danach verringert sich die Wärmeentwicklung, die Temperatur sinkt und nähert sich kontinuierlich der Außentemperatur.

Da sich dieser Verlauf bei erneuter Zugabe von frischen Hackschnitzeln erkennbar überlagert (Freilandmessung), ist dies ein Indiz dafür, dass bestimmte Ausgangsstoffe durch biologische oder chemische Prozesse unter Wärmefreisetzung aufgebraucht werden.

Da der Temperaturverlauf in den SEB den Außentemperaturen beziehungsweise der integrierten Heizung folgt, kann davon ausgegangen werden, dass nur in den Versuchen, in denen die gemessenen Temperaturen die vorgegebenen übersteigen, ein Potential zur Selbsterwärmung der Hackschnitzel gegeben ist. Dies ist der Fall für ES-Mix(1), ES(2), K und PA. Dabei stiegen die Temperaturen im Vergleich zur Ausgangstemperatur zwischen 25 °C und 40 °C an. Keine oder vernachlässigbare Selbsterwärmung zeigen dementsprechend BU(1), Nh-Mix(1), BU(2), Nh-Mix(2) und ES(1).

In den Containerversuchen wurden maximale Temperaturerhöhungen von 50 °C (Nh/Lh-Mix) beobachtet. Dies spricht für die Skalierbarkeit der Messungen (ΔT SEB: 25-40 °C, Container: 40-50 °C, Freiland >60 °C). Prinzipiell lässt sich auch die unterschiedliche Kinetik der Selbsterwärmungsphase bei SEB und Container erkennen. So zeigen K und TA/FI/PA-Mix einen flacheren Temperaturabfall als beispielsweise PA und Nh/Lh-Mix. Prinzipiell wurden im Kern der Schüttungen oder zwischen Kern und Oberfläche die höchsten Temperaturen gemessen, wobei lokale Schwankungen deutlich erkennbar sind.

Temperaturmessungen in den SEB:

Im folgendem sind zunächst die Temperaturverläufe in den SEBs abgebildet (Abbildung 40 - Abbildung 48)

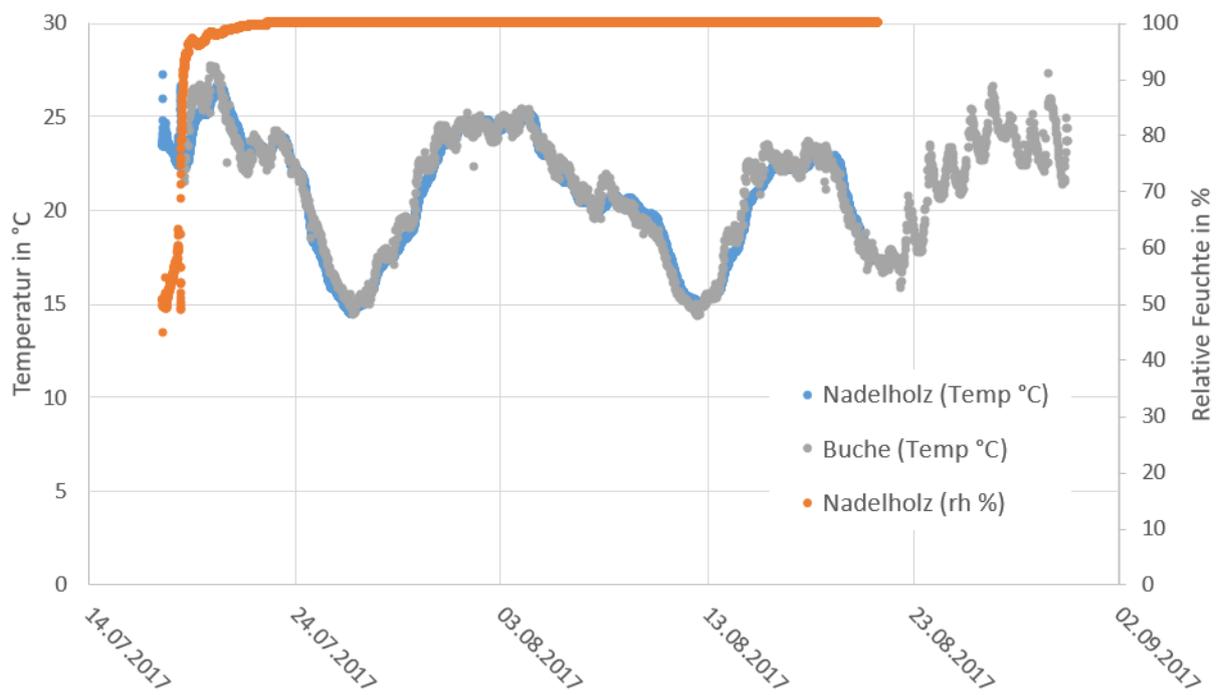


Abbildung 40: Temperatur- und Feuchtigkeitsmessung SEB I, Buche (BU(1)) und Nadelholzmischung (Nh-Mix(1))

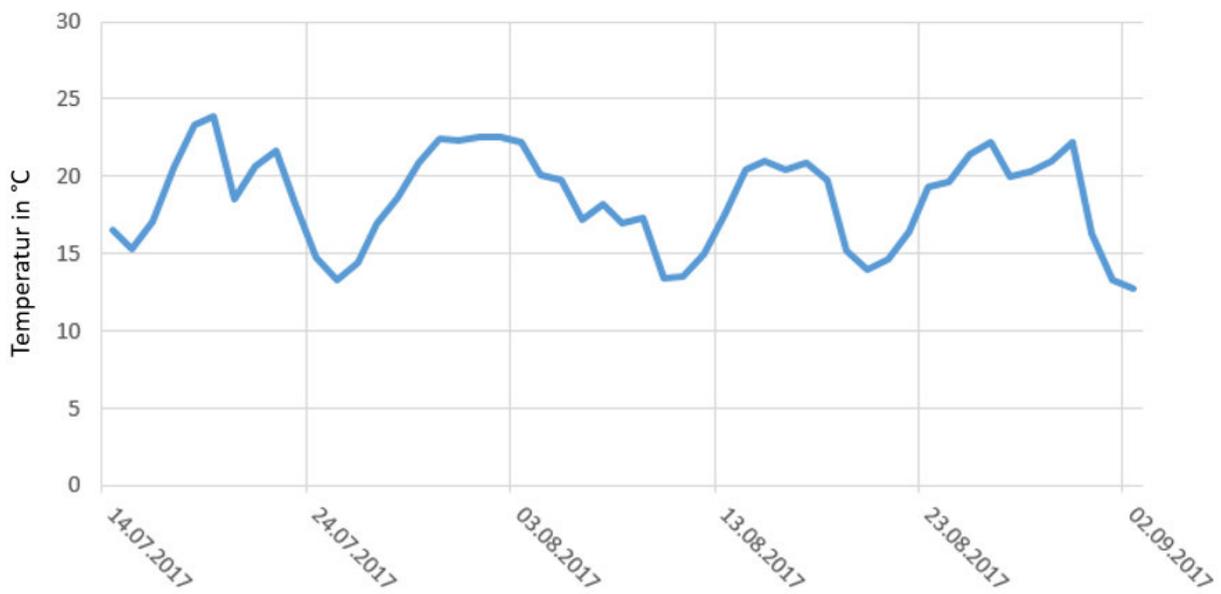


Abbildung 41: Kontrolle Außentemperatur zur Messung SEB I, Buche (BU(1)) und Nadelholzmischung (N-Mix(1))

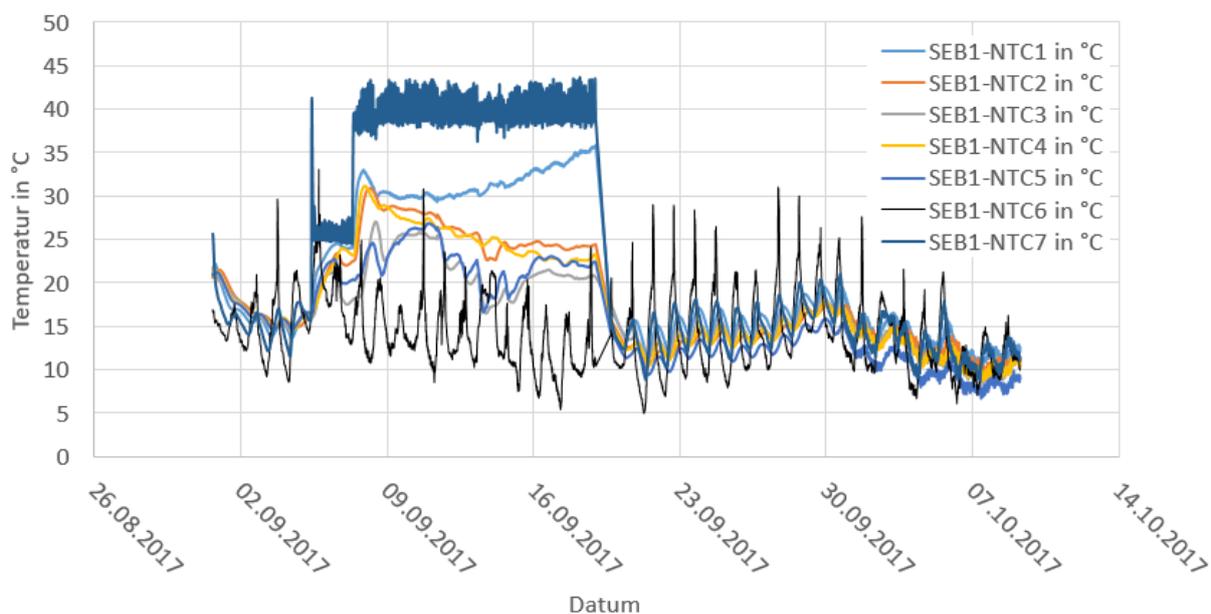


Abbildung 42: Temperaturmessung SEB I, Buche (BU(2)). Verlauf vergleichbar mit Nadelholzmischung (Nh-Mix(2))

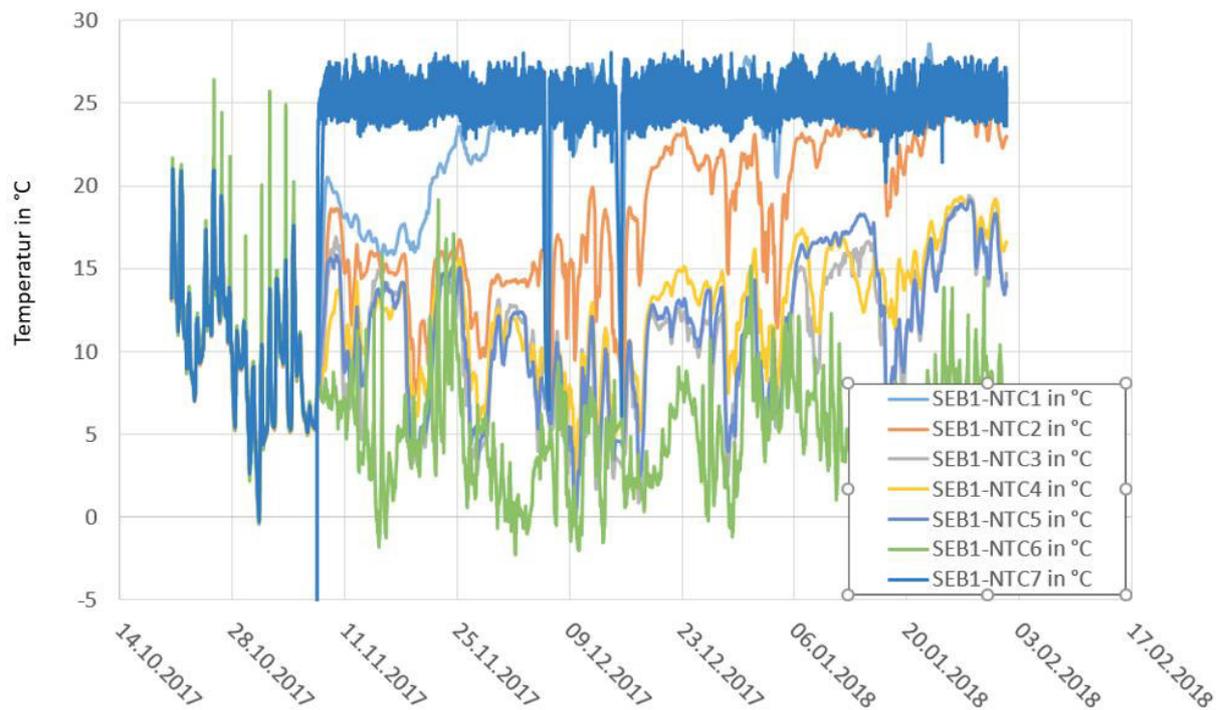


Abbildung 43: Temperaturmessung SEB I, Esche (ES(1))



Abbildung 44: Temperaturmessung SEB I, Esche sortenrein (ES(2)). Verlauf vergleichbar mit Esche Mischung (ES-Mix (1))

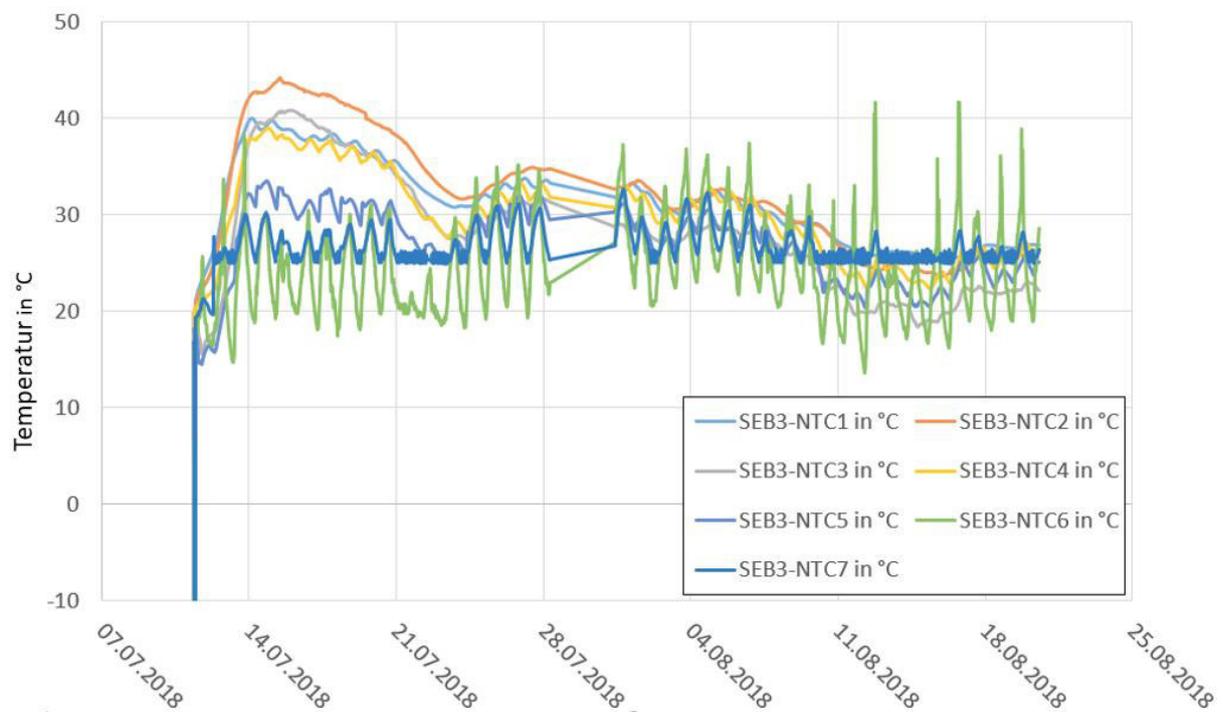


Abbildung 45: Temperaturmessung SEB III, Kirsche (K)

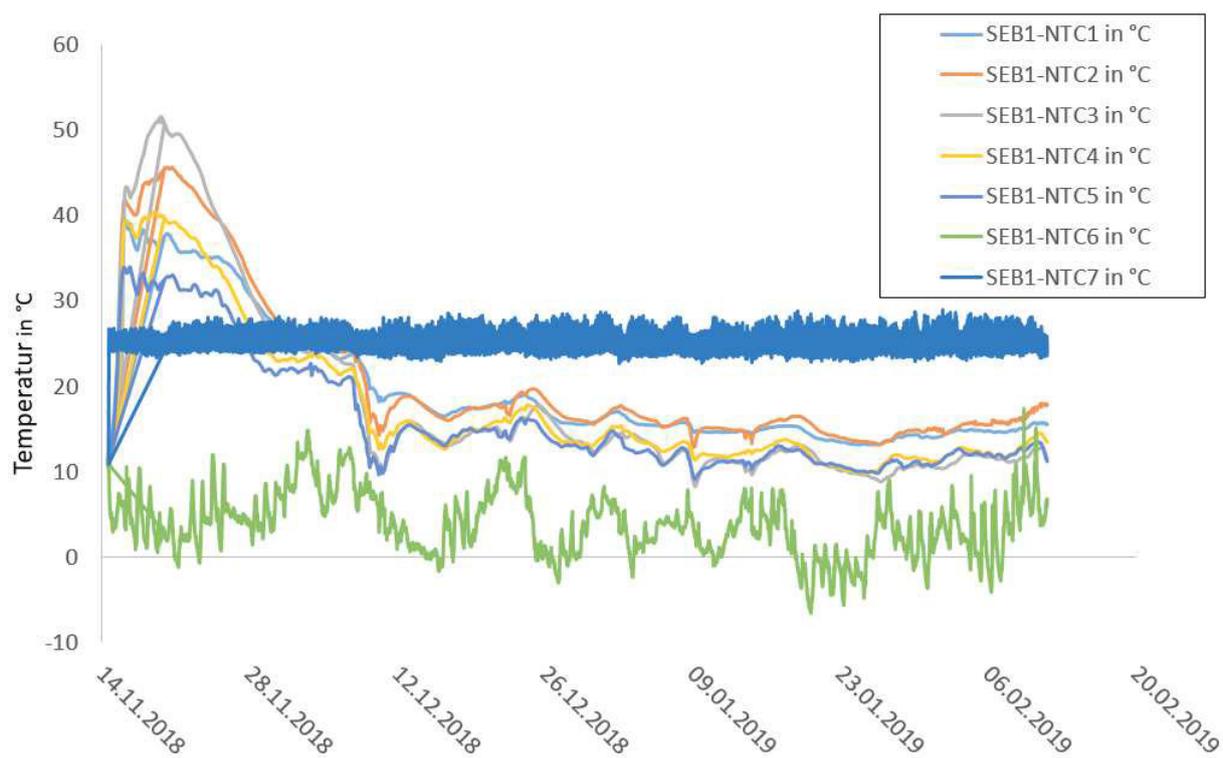


Abbildung 46: Temperaturmessung SEB I, Pappel (PA)

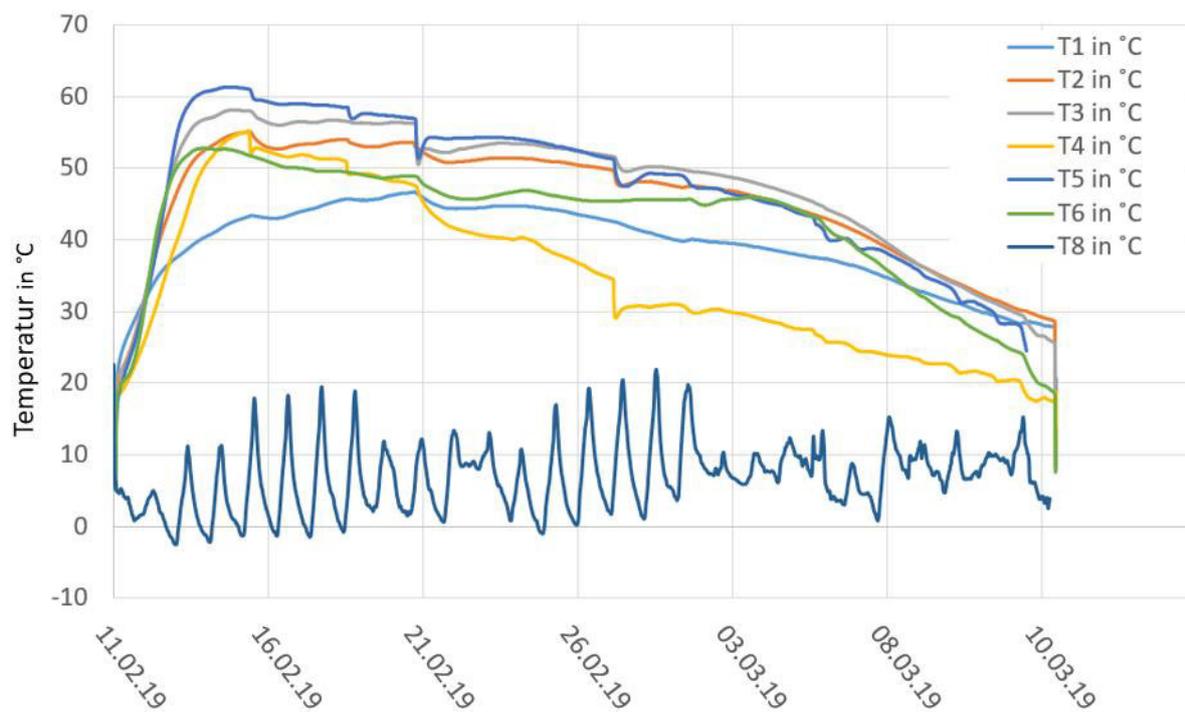


Abbildung 47: Temperaturmessung Container (I), Praxisübliche Mischung (TA/FI/PA-Mix)

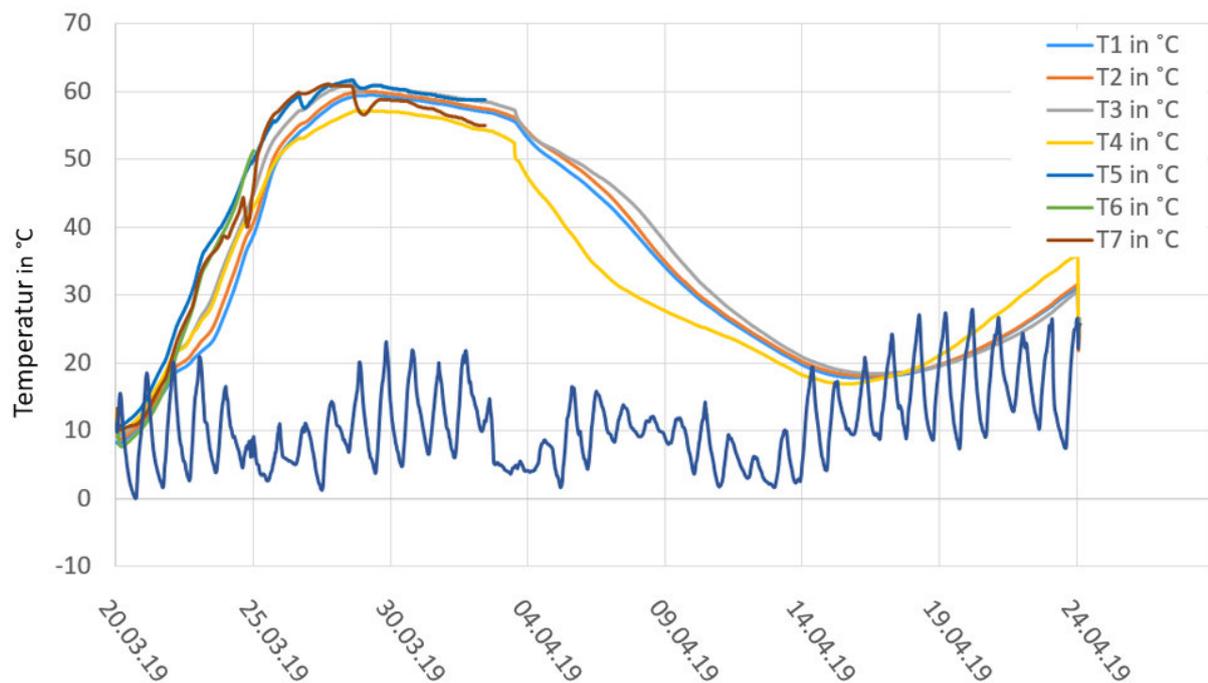


Abbildung 48: Temperaturmessung Container (II), Nadel- und Laubholz (Nh/Lh-Mix)

Die Gasmessungen ergaben in den SEBs deutliche Partialdruckänderungen für Kohlendioxid, welche sich relativ eindeutig dem Temperaturverlauf und damit einer möglichen biologischen Aktivität zuordnen lassen. Für alle anderen gemessenen Parameter (CO , NO , NH_3 , CH_4 , C_2H_6 , sowie Ameisen- und Essigsäure) konnte keine signifikante Konzentrationsänderung gemessen werden. In unterschiedlichen Messtiefen ergaben sich sowohl in den SEBs wie auch in den Containern unterschiedlich hohe Kohlendioxidkonzentrationen. Zentral im Inneren der Schüttung und / oder nahe der Oberfläche wurden die höchsten CO_2 Konzentrationen ermittelt. Am Boden der Schüttung der SEB erfolgte vermutlich ein Austausch mit der Umgebung und der CO_2 – Partialdruck reduzierte sich deutlich. Da Kohlendioxid schwerer als Luft ist wäre es auch denkbar, dass die CO_2 – Produktion einen Beitrag zur Konvektion innerhalb der SEB leistet.

In der folgenden Tabelle sind die Werte am Beispiel der Messungen an Nadelholz (Nh-Mix 3) vom 05.03.2018 bis zum 27.04.2018 dargestellt ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Essigsäure, CH_2O_2 Ameisensäure):

Tabelle 10: Gasmessungen an der SEB mit Nadelholzmischung (Nh-Mix 3), Messtiefe 40 cm

SEB – Lagerversuch Gasmessung
Nadelholz 40 cm, SEB II

Datum der Messung	H ₂ O vol-%	CO ₂ ppm	CO ppm	NO ppm	NH ₃ ppm	CH ₄ ppm	C ₂ H ₆ ppm	C ₂ H ₄ O ₂ ppm	CH ₂ O ₂ ppm
05.03.2018	0,2	7348,8	4,8	0,0	0,1	0,1	1,9	0,0	0,2
20.03.2018	0,2	2649,5	1,6	0,0	0,0	0,5	0,2	0,0	0,0
10.04.2018	0,0	5844,5	8,1	0,0	0,2	0,4	1,1	0,0	0,0
27.04.2018	0,2	3586,1	2,2	0,1	0,0	0,5	0,6	0,0	0,0

Gasmessungen in den SEB

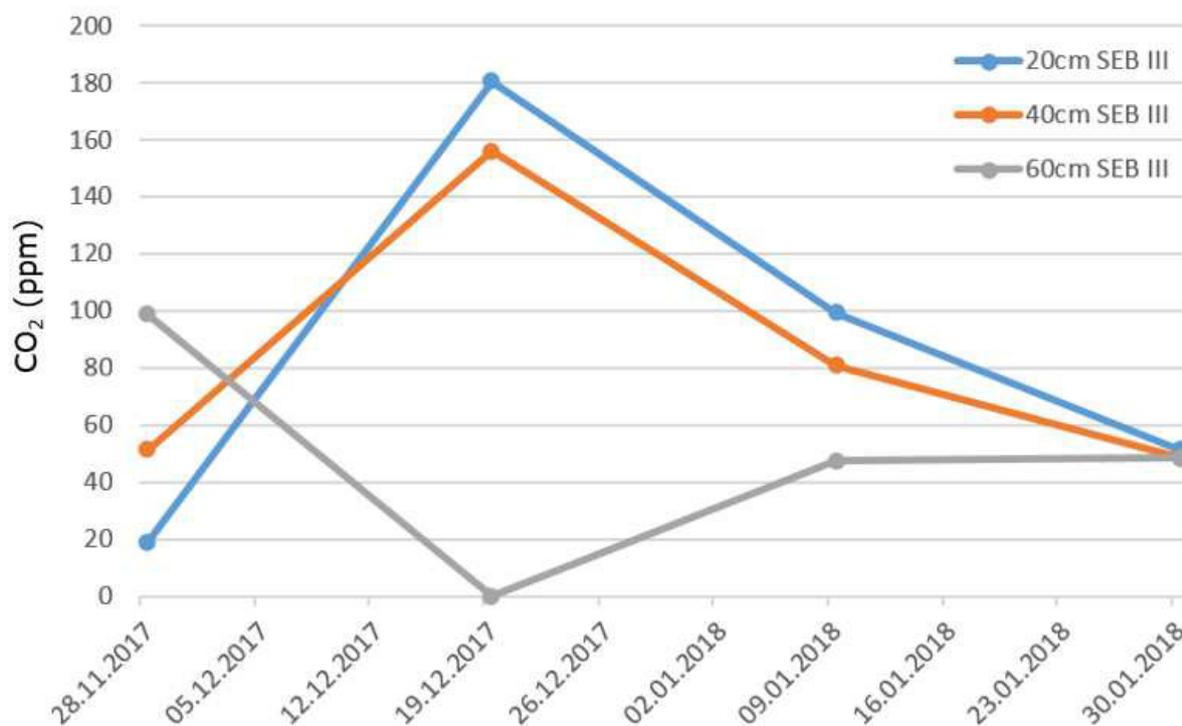


Abbildung 49: Gasmessung SEB III, Esche (ES(1))

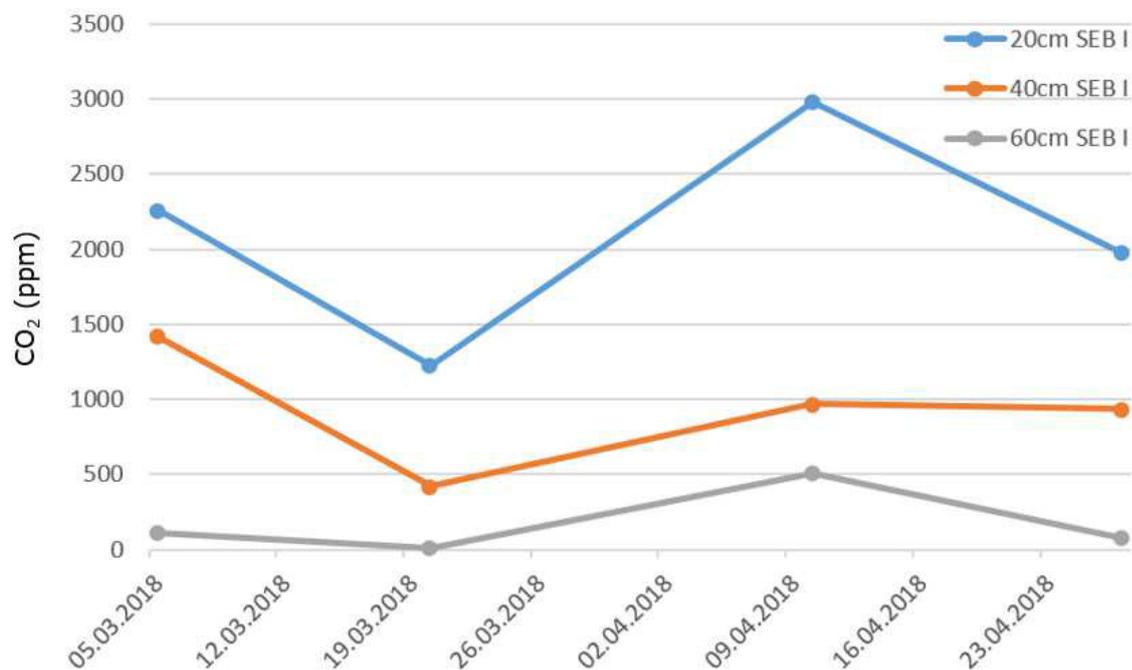


Abbildung 50: Gasmessung SEB I, Nadelholzmischung (Nh-Mix(3))

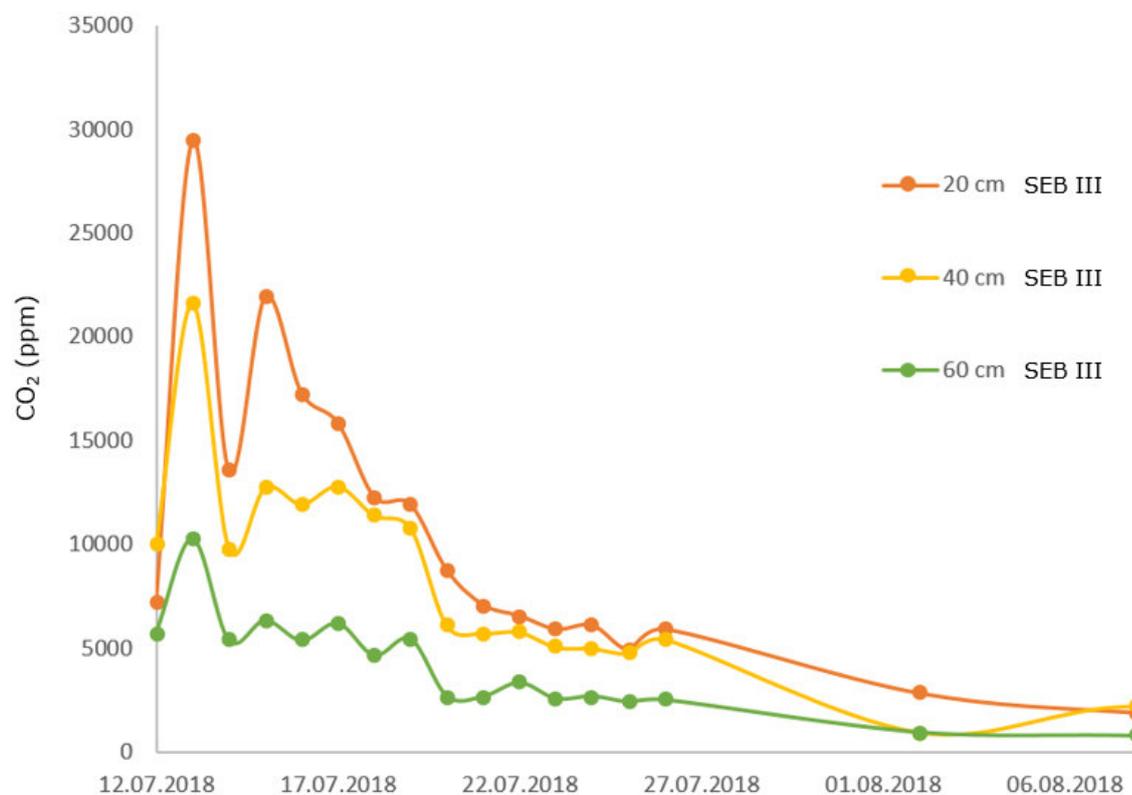


Abbildung 51: Gasmessung SEB III, Kirsche (K)

Die Versuchsanordnung in den Containern beinhaltete jeweils fünf USB-Datenlogger (VOLTCRAFT DL-200T) in verschiedenen Abständen vom Boden des Containers und zwei Datenlogger, die jeweils mit einem Abstand von 450 mm zum Kern (Schwerpunkt) und 200 mm Höhenversatz zueinander in der Schüttung platziert wurden. Es wurden im Gegensatz zu den SEBs USB-Datenlogger eingesetzt, weil diese im Vergleich zu den NTCs nachträglich mit dem Probenbohrer in den befüllten Container eingebracht werden können. Die Gasmessungen (Gasmeter FT-IR, DX4000) an den Messpunkten T1, T3, T4 und T7 vorgenommen. Die Anordnung der USB-Datenlogger ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

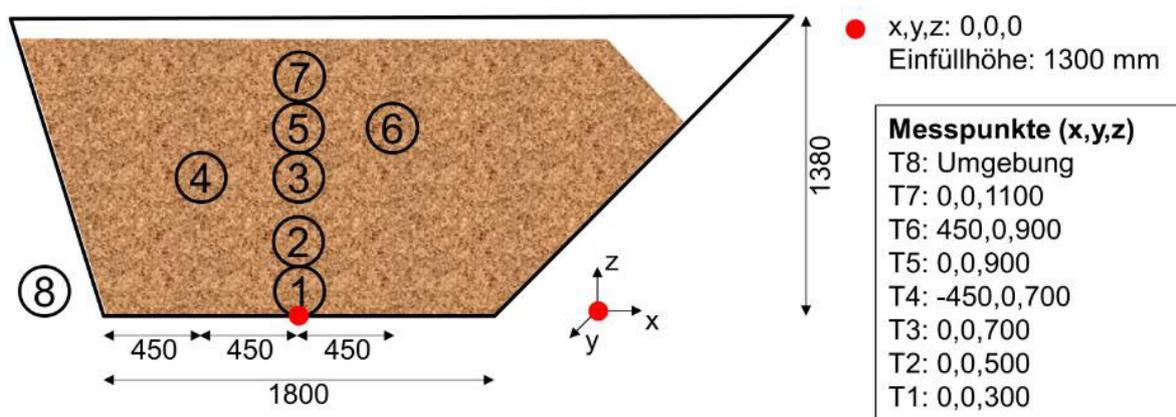


Abbildung 52: Anordnung der Messtechnik im Containerversuch (Angaben in mm).

Der Container wurde vom 11.02.2019 - 20.03.2019 (Mischholz, TA/FI/PA-Mix) und vom 20.03.2019 – 30.04.2019 (Laub- und Nadelholz, Nh/Lh-Mix) befüllt und entsprechend des Messprotokolls Temperaturwerte und Gaskonzentrationen ermittelt. Zentral im Inneren der Schüttung und/oder nahe der Oberfläche wurden (wie auch in den SEBs) die höchsten CO_2 Konzentrationen ermittelt.

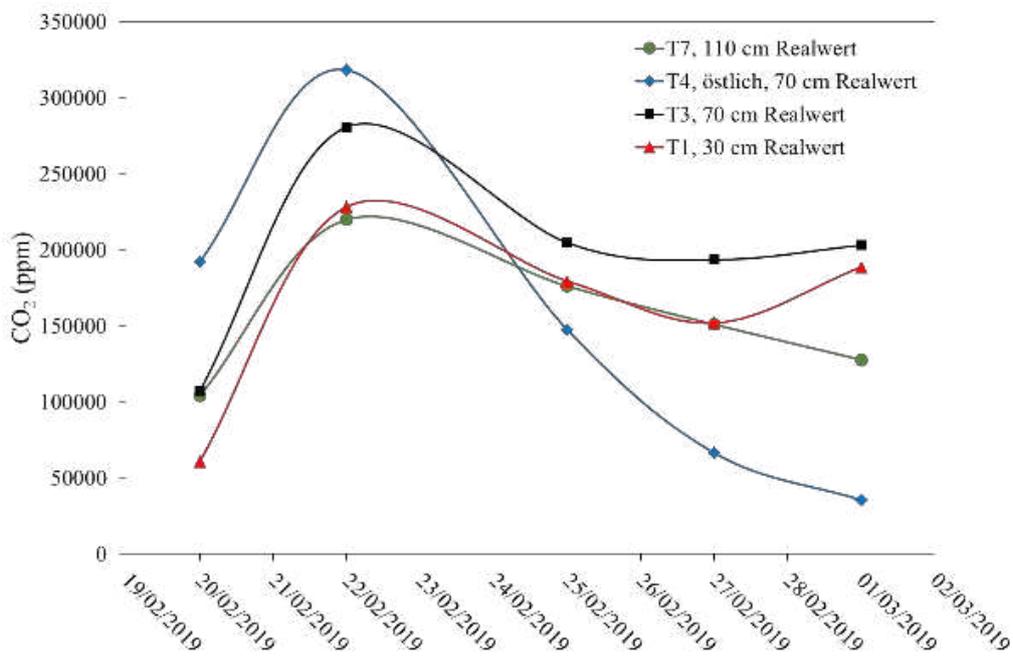


Abbildung 53: CO₂-Werte Containerversuch (Mischholz, TA/FI/PA-Mix). Tiefenangabe der Messpunkte von der Oberfläche der Schüttung aus angegeben.

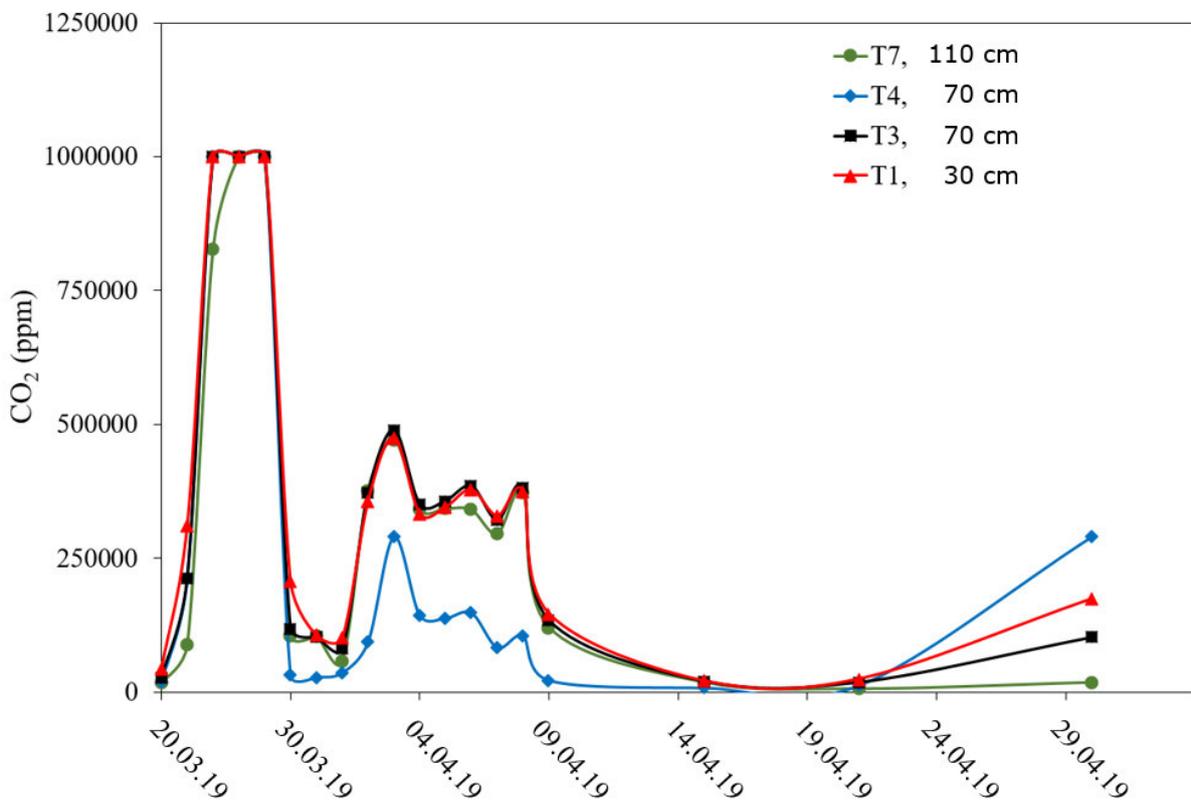


Abbildung 54: CO₂-Werte Containerversuch (Nadel- Laubholzmischung, Nh/Lh-Mix). Tiefenangabe der Messpunkte von der Oberfläche der Schüttung aus angegeben.

5.6. Simulation der Selbsterwärmungsboxen

Drei in Hohenheim durchgeführten Versuchsreihen mit den Selbsterwärmungsboxen wurden am LEAT simuliert. Der Aufbau des Simulationsgebietes ist im Kapitel 5.6.1 beschrieben. Zur Beschreibung der biologischen Abbauprozesse standen verschiedene Modelle zur Verfügung, auf die in Kapitel 5.6.2 eingegangen wird. Kapitel 5.6.3 enthält die Ergebnisse der SEB-Simulationen. Die durchgeführte Sensitivitätsanalyse der Simulationen wird in Kapitel 5.6.4 beschrieben.

5.6.1. Aufbau des Simulationsgebietes

Der Aufbau einer SEB wurde bereits in Kapitel 5.5 vorgestellt. Im physikalischen Aufbau haben sich die SEBs nicht voneinander unterschieden. Die Schütthöhe des Materials war in allen Versuchen gleich gewählt. Daraus folgte, dass für alle SEB-Simulationen das gleiche Berechnungsgitter (Mesh) verwendet werden konnte. Da die Temperatur in den Versuchen nicht räumlich aufgelöst gemessen wurde, war eine 2D-Simulation des Mittelschnitts ausreichend. Das verwendete Berechnungsgitter ist in Abbildung 55 zu sehen.

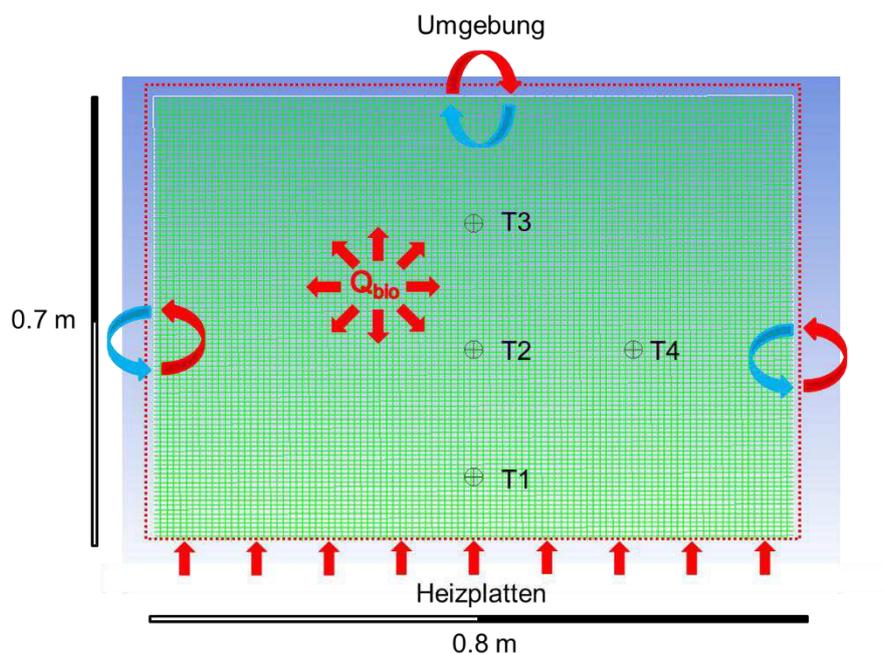


Abbildung 55: Berechnungsgebiet des Innenvolumens der SEB und Wärmeströme im System

Das Lösungsgebiet wird als poröses Medium betrachtet, in dem Wärme mittels Wärmeleitung transportiert wird. Advektiver Transport (Wärme- und Stofftransport) wurde als vernachlässigbar betrachtet, da lediglich Spaltströmungen an Deckel/Boden auftraten. Die Schüttungen in den SEBs wurden durch Heizplatten am Boden aufgewärmt, um eine biologische Aktivität zu induzieren. Durch die biologische Aktivität wird zusätzliche Wärme freigesetzt und die Schüttung weiter aufgewärmt. SEBs und Umgebung standen im ständigen Wärmeaustausch miteinander. Abhängig von der Jahreszeit, Tag/Nacht-zyklus oder tagesabhängiger Sonneneinstrahlung wurde weitere Wärme in die SEBs eingetragen oder ihnen entzogen.

Bei der Einlagerung von frischen HS wurden in den SEBs Kondensationserscheinung im oberen Bereich der Schüttung festgestellt. Durch die Erwärmung verdampft Feuchtigkeit aus den HS und steigt durch natürliche Konvektion nach oben. Dort kondensiert diese teilweise am Deckel oder verlässt die SEB durch die Deckelspalten. Der Feuchtetransport wurde nicht simuliert, da hierzu eine temperaturabhängige (empirische) Verdampfungskinetik für jede untersuchte Holzart notwendig gewesen wäre und auch keine Messdaten zur Feuchtigkeitsentwicklung in der SEB zur Verfügung standen. Der Einfluss der Feuchtigkeit der Hackschnitzel auf die Entwicklung der Wärme wurde lediglich durch die Einbeziehung des Wassergehaltes in den thermophysikalischen Materialeigenschaften berücksichtigt.

Mathematische Modellierung

Zur Modellierung des Selbsterwärmungsprozesses wurde die instationäre Energieerhaltungsgleichung für ein poröses Medium gelöst:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_f h_f + (1 - \varepsilon) \rho_s h_s) = \nabla (k_{eff} \nabla T) + S_T \quad \text{Formel 3}$$

Es wurde davon ausgegangen, dass sich Gasphase und Feststoff im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Gleichung enthält die Porosität der Schüttung ε , die Dichte der Gasphase ρ_f in Zwischenräumen, die Dichte des Feststoffes ρ_s , die Enthalpie der Gasphase h_f und des Feststoffes h_s sowie die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung k_{eff} . Die Wärmefreisetzung durch die Mikrobiologie bzw. durch Kondensation wird durch den Quellterm S_T beschrieben. Die Möglichkeiten den biologischen Quellterm zu modellieren, werden in Kapitel 5.6.2 näher erläutert.

Die Randbedingungen in der Simulation waren wie folgt: Für den Boden wurde die gemessene Heizplattentemperatur für den jeweiligen Versuch eingelesen, um den initialen Temperaturanstieg genauer abzubilden. Ab Erreichen der Soll-Temperatur wurde eine konstante Temperatur gesetzt, da die zeitlichen Oszillationen der Temperatur, gemessen an der Gesamteinlagerungszeit, sehr gering war. Die Temperaturverteilung in den Bodenplatten der SEBs war nicht homogen. Von der Mitte aus wurde bis zu den Randbereichen der Platten ein linearer Abfall festgestellt, der in der Simulation berücksichtigt wurde. Die gemessene Umgebungstemperatur während der Lagerung wurde als Randbedingung für Wände und Deckel eingesetzt.

Die Materialeigenschaften für die Simulationen der HS entstammen entweder aus den Messungen in Hohenheim (Porosität, Schüttdichte, Feuchtegehalt) oder wurden aus der Literatur entnommen (Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität). Die gemessenen Porositäten, Schüttdichten, Feuchtegehalte, Wärmeleitfähigkeiten und Wärmekapazitäten der HS unter Einbeziehung des Feuchtegehaltes sind in Tabelle 11 abgebildet.

Tabelle 11: Materialeigenschaften der simulierten HS

Material (Lagerort)	Wärmeleit- fähigkeit [W/(m K)]	Wärmekapazität [J/(kg K)]	Schüttdichte [kg/m³]	Porosität [-]	Feuchtegehalt [kg/kg]
K (SEB)	0,179	2100	193,58	0,4586	0,39
Nh-Mix (3) (SEB)	0,284	2456	196,00	0,4765	0,667
PA (SEB)	0,317	2662	288,18	0,4894	0,891
TA/FI/PA- Mix (C)	0,300	2556	282,65	0,4686	0,768
Nh/Lh- Mix (C)	0,306	2592	258,55	0,4983	0,809

Die zeitliche Temperaturentwicklung in der Simulation wird an vier Positionen aufgezeichnet und der flächengewichtete Mittelwert gebildet. In den SEB-Versuchen wurde an diesen Positionen die Temperatur gemessen.

5.6.2. Simulation des Selbsterwärmungsvorganges von Holzhackschnitzeln

Für die Simulation der Selbsterwärmung einer HS-Schüttung in den SEBs standen die Ergebnisse aus drei Versuchsreihen zur Verfügung. In der Versuchsreihe mit Nadelmisch (Nh-Mix(3)) wurden drei Boxen parallel befüllt, in der Versuchsreihe mit Kirsche und Pappel zwei. Die Simulation einer Versuchsreihe wurde demnach immer mit zwei bzw. drei Datensätzen verglichen.

Simulation einer SEB mit trockenen HS

Zur Kontrolle des gewählten Porositätsmodells und der vorgegebenen Randbedingung wurde die Erwärmung einer trockenen HS-Schüttung in den SEBs simuliert. Weil es sich um trockene HS handelte, trat keine Selbsterwärmung auf. Die Wärmeleitfähigkeit wurde auf $k_s = 0,15 \text{ W/(mK)}$ gesetzt, die Wärmekapazität auf $c_{p,s} = 1800 \text{ J/(kgK)}$ und die Porosität auf $\varepsilon = 0,4$. Die Temperaturverläufe an den drei Positionen T1 – T3 sind in Abbildung 56 und Abbildung 57 dargestellt.

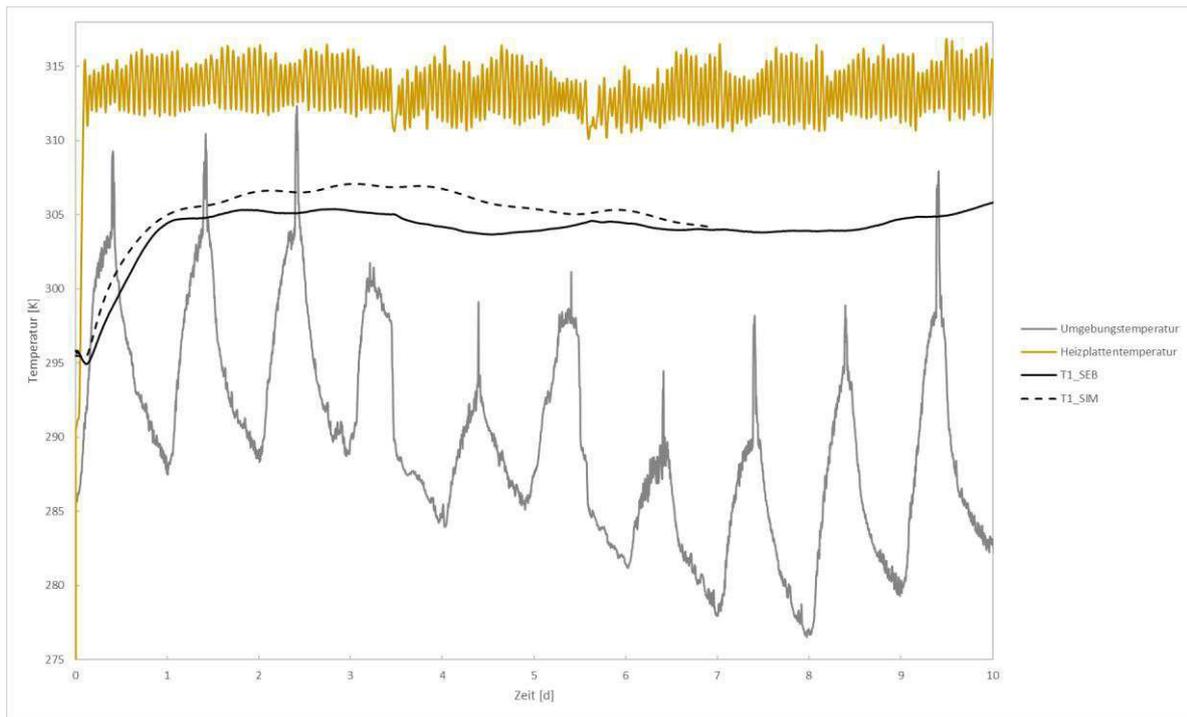


Abbildung 56: trockene HS, T1 simuliert und gemessen

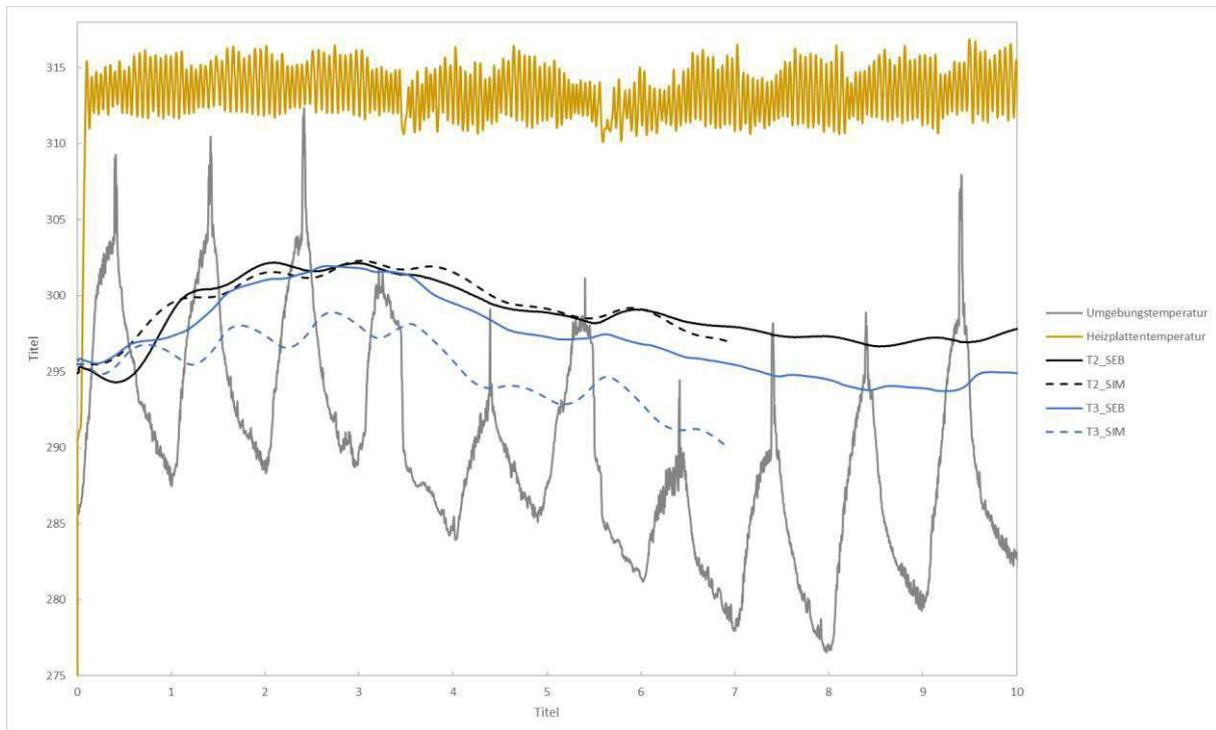


Abbildung 57: trockene HS, T2 und T3 simuliert und gemessen

Die Temperaturverläufe an den Positionen T1 und T2 in der Simulation decken sich sehr gut mit den gemessenen Werten. An T1 liegt die simulierte Temperatur maximal 2,5 K über der gemessenen Temperatur, eine Abweichung, die auf die Wahl der Materialparameter zurückzuführen ist. Die beiden Verläufe stimmen qualitativ sehr gut überein. Bei T2 stimmen sowohl qualitativer als auch quantitativer Verlauf gut mit dem gemessenen Wert überein. T3 liegt in der Simulation unter dem gemessenen Wert. Außerdem sind im simulierten Verlauf bei T3 die Tag-Nacht-Zyklen zu erkennen, in der Messung hingegen nicht. Für die zu geringe Temperatur und die Schwankungen ist vermutlich eine zu hoch angesetzte Wärmeleitfähigkeit verantwortlich. Eine Verdichtung der Schüttung im unteren Teil wurde nicht in der Simulation abgebildet. Möglicherweise ist die effektive Wärmeleitfähigkeit im oberen Bereich der Schüttung geringer als im unteren Teil, da die Schüttung dort weniger stark verdichtet ist und eine höhere Porosität besitzt.

Die Simulation zeigt, dass bei bekannten Materialeigenschaften der Temperaturverlauf in einer SEB sehr gut abgebildet werden kann. Bei der Simulation des Selbsterwärmungsvorganges einer (frischen) HS-Schüttung müssen zusätzlich noch der Feuchtetransport und die mikrobiologische Erwärmung berücksichtigt werden. Die Feuchte der HS beeinflusst die thermo-physikalischen Eigenschaften und damit den Temperaturverlauf. Durch Trocknung im unteren Bereich verändern sich diese ggf. und beeinflussen so den Temperaturverlauf. Weiterhin kann durch Kondensation und Verdampfung Wärme im System verschoben werden. Der Transport der Wärme durch Feuchtetransport wurde nicht simuliert, da hierfür zu wenig Informationen vorhanden waren. Die biologische Erwärmung wurde hier durch eine zeitlich variable Wärmefreisetzungsrates $\dot{q} = f(t)$ abgebildet. Der quantitative und qualitative Verlauf der Funktion wurde durch iteratives Anpassen der Temperaturverläufe der Simulation an die Temperaturverläufe in den SEBs bestimmt.

Simulation der SEBs mit Kirsch-HS vom 09.07.2018

Die simulierten Temperaturverläufe an den Positionen T1-T3 sind in Abbildung 58 bis Abbildung 60 den gemessenen Verläufen gegenübergestellt. An allen drei Positionen stimmen simulierte und gemessene Temperatur gut überein. Hinsichtlich des quantitativen und qualitativen Verlaufs der vorgegebenen Abbaufunktion wird somit die tatsächlich freigesetzte Wärmemenge gut wiedergegeben. Für die Abbildung aller drei Temperaturen war eine über das Volumen konstante Abbaufunktion vollkommen ausreichend, woraus abgeleitet werden kann, dass die Wärmefreisetzung in der gesamten SEB sehr homogen ist.

Die Annahme einer konstanten Abbaurate in jeder Zelle ist eine Vereinfachung, die hier getroffen wird, da die für die Wärmefreisetzung entscheidenden Gradienten (z. B. Sauerstoffkonzentration) über das Volumen der SEB als klein angenommen werden. Dies wiederum bedeutet, dass die Parameter, von welchen die Wärmefreisetzung insbesondere abhängig ist (z. B. lokale Sauerstoffkonzentration) vermutlich ebenfalls homogen in der Schüttung vorlagen.

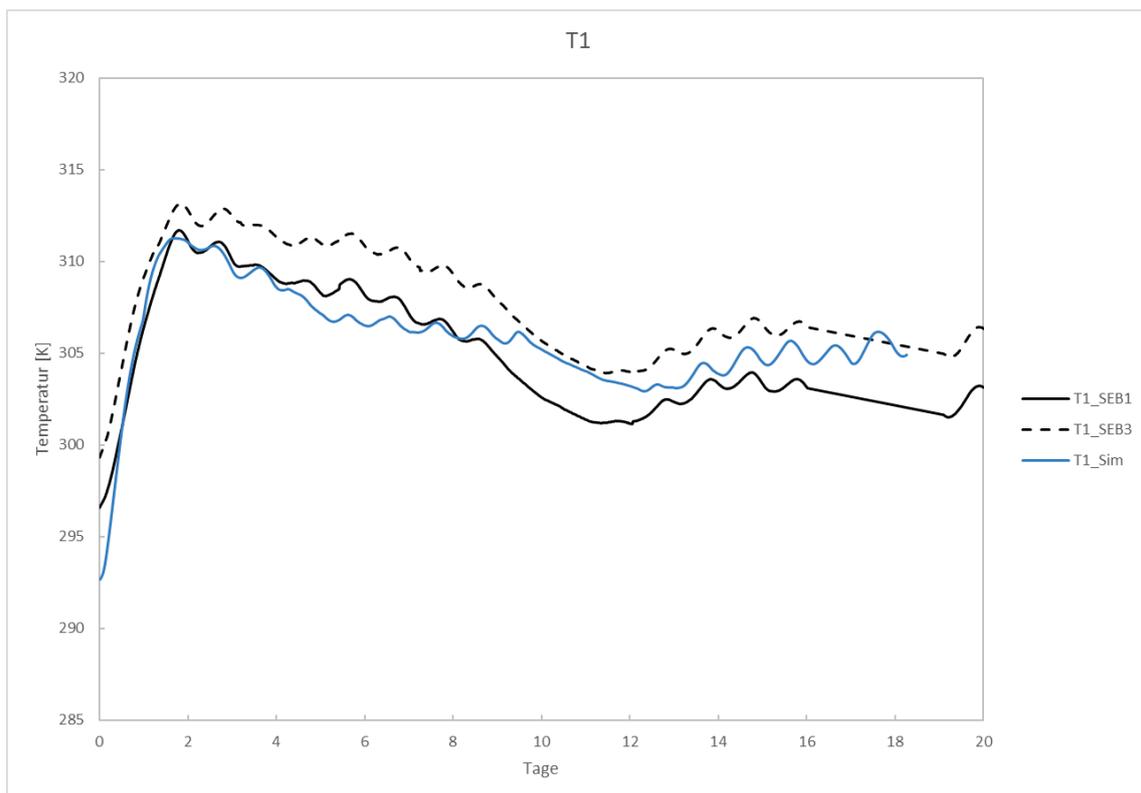


Abbildung 58: simulierter und gemessener Temperaturverlauf in der SEB-Kirsche an T1

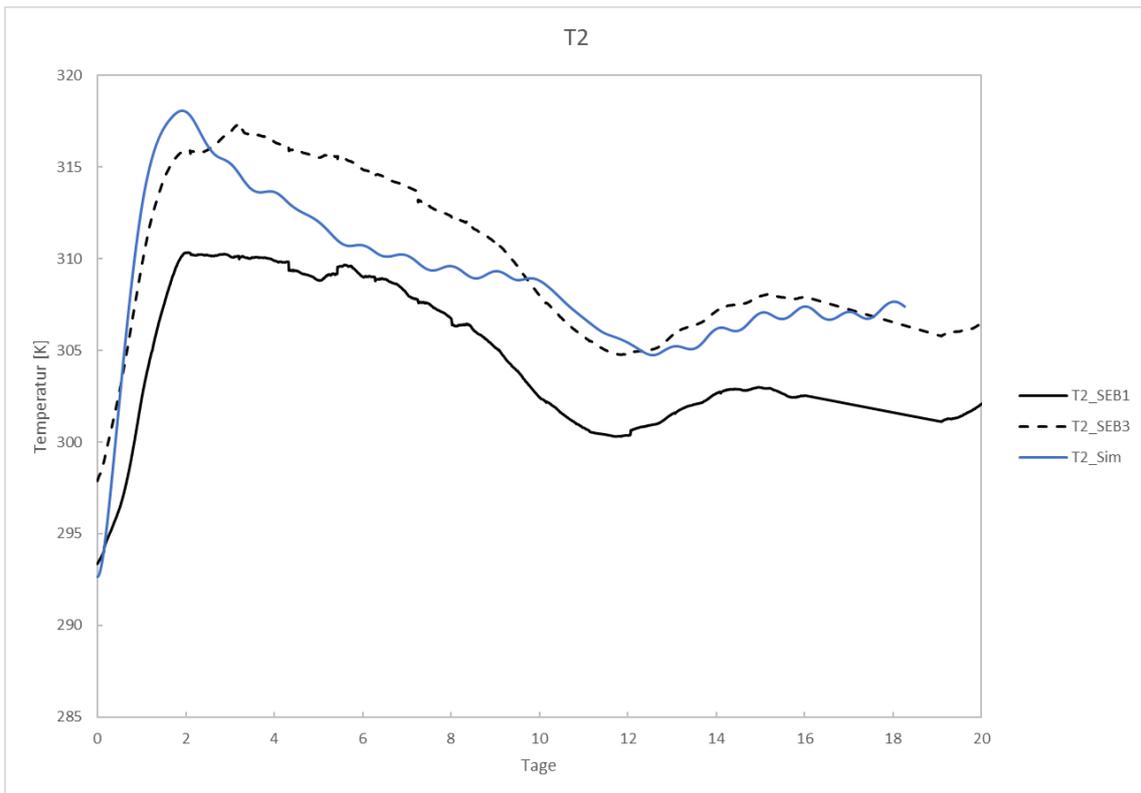


Abbildung 59: simulierter und gemessener Temperaturverlauf in der SEB-Kirsche an T2

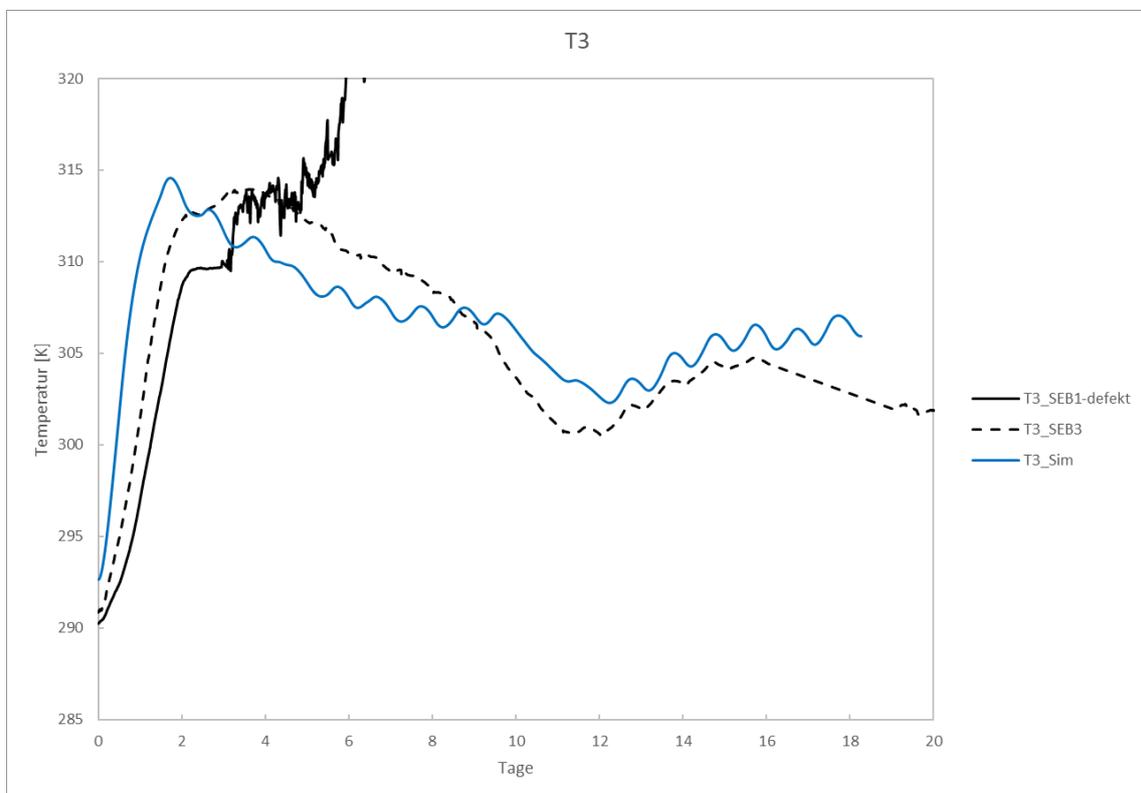


Abbildung 60: simulierter und gemessener Temperaturverlauf in der SEB-Kirsche an T3

Die zugehörige Wärmefreisetzungsrate der Kirsch-HS ist in Abbildung 61 dargestellt. Die Freisetzungsrate steigt innerhalb eines Tages auf einen Wert von 120 W/m^3 an und fällt innerhalb der nächsten beiden Tage auf etwa 40 W/m^3 ab. Im Anschluss wird über einen längeren Zeitraum weiterhin Wärme freigesetzt, wobei die Wärmefreisetzungsrate linear abfällt. Wie in den Temperaturverläufen nach 10 Tagen zu sehen ist (besonders T2, T3), ist die Steigung der Wärmefreisetzungsrate noch etwas zu groß.

Der qualitative Verlauf der Wärmefreisetzungsrate korreliert mit den Entwicklungsphasen in (aeroben) mikrobiologischen Kulturen. Der starke Anstieg zu Beginn ist auf die exponentielle Wachstumsphase zurückzuführen. Unmittelbar danach folgt eine stationäre Wachstumsphase. Der Übergang zu dieser verläuft sehr schlagartig. Die Freisetzungsrate ist jedoch nicht konstant, sondern sinkt linear ab, vermutlich durch das Absterben der Mikroorganismen. Anhand des Verlaufs ist zu erkennen, dass Sauerstoff kontinuierlich und über einen längeren Zeitraum umgewandelt wird. Der Sauerstoff diffundiert wahrscheinlich über den Boden und die Undichtigkeiten der SEB in die Schüttung und hält die Wärmefreisetzung aufrecht.

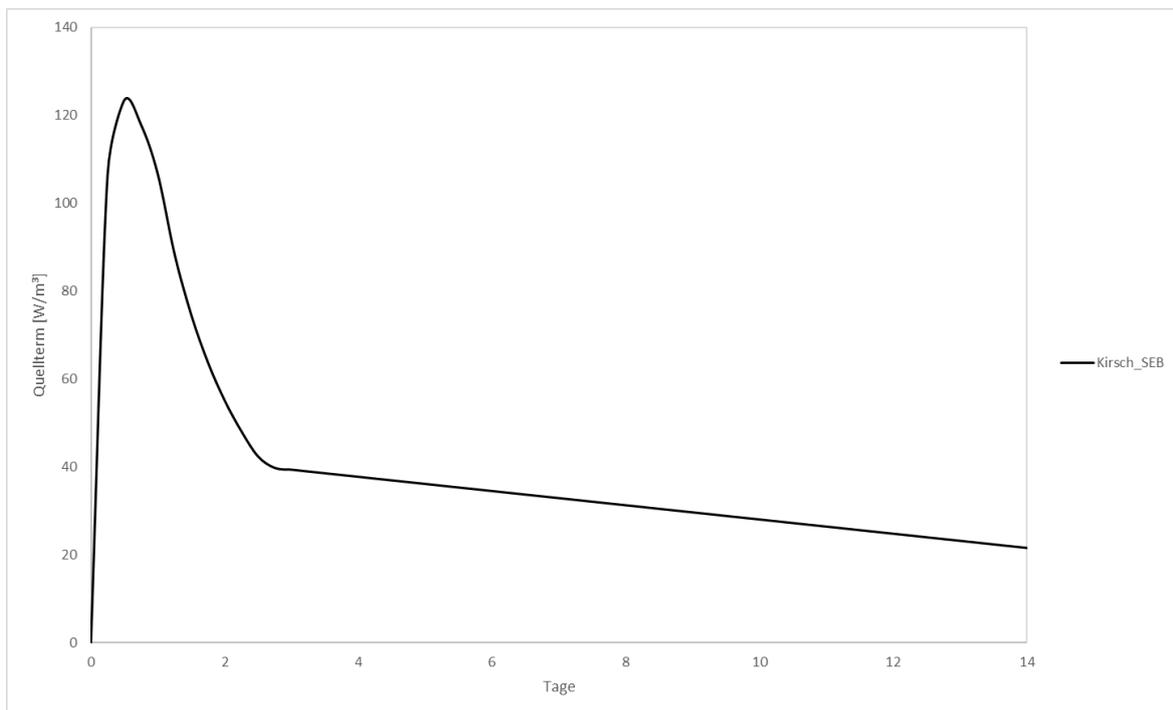


Abbildung 61: Wärmefreisetzungsrate für die Kirsch-HS

Simulation der SEBs mit Nadel-HS vom 05.03.2018

Die Abbaufunktion für die Nadel-HS zeigt für T1 und T2 gute Übereinstimmungen (Abbildung 62 - Abbildung 63). In der SEB2 ist die Verzögerung der Wärmefreisetzung höher als in der SEB1, die Mikrobiologie braucht hier also länger, um sich auf die Umgebungsbedingungen einzustellen. An der Position T3 unterscheiden sich die gemessenen Temperaturverläufe in den beiden SEBs stark voneinander. In der SEB1 liegen die Temperaturen um 15 °C über denen der SEB2. Der Vergleich der Temperaturen an T1 bis T3 in SEB1 zeigt, dass es in dieser Box einen Trend zu größeren Wärmefreisetzungsraten in den oberen Bereichen gibt. Ob dies an einer höheren biologischen Aktivität in diesen Bereichen liegt oder an der Freisetzung von Kondensationswärme kann nicht eindeutig festgelegt werden. Auch an T3 ist in der SEB2 eine höhere Induktionszeit der Wärmefreisetzungsrates zu sehen. Das simulierte Temperaturniveau stimmt aber gut mit der gemessenen Temperatur überein.

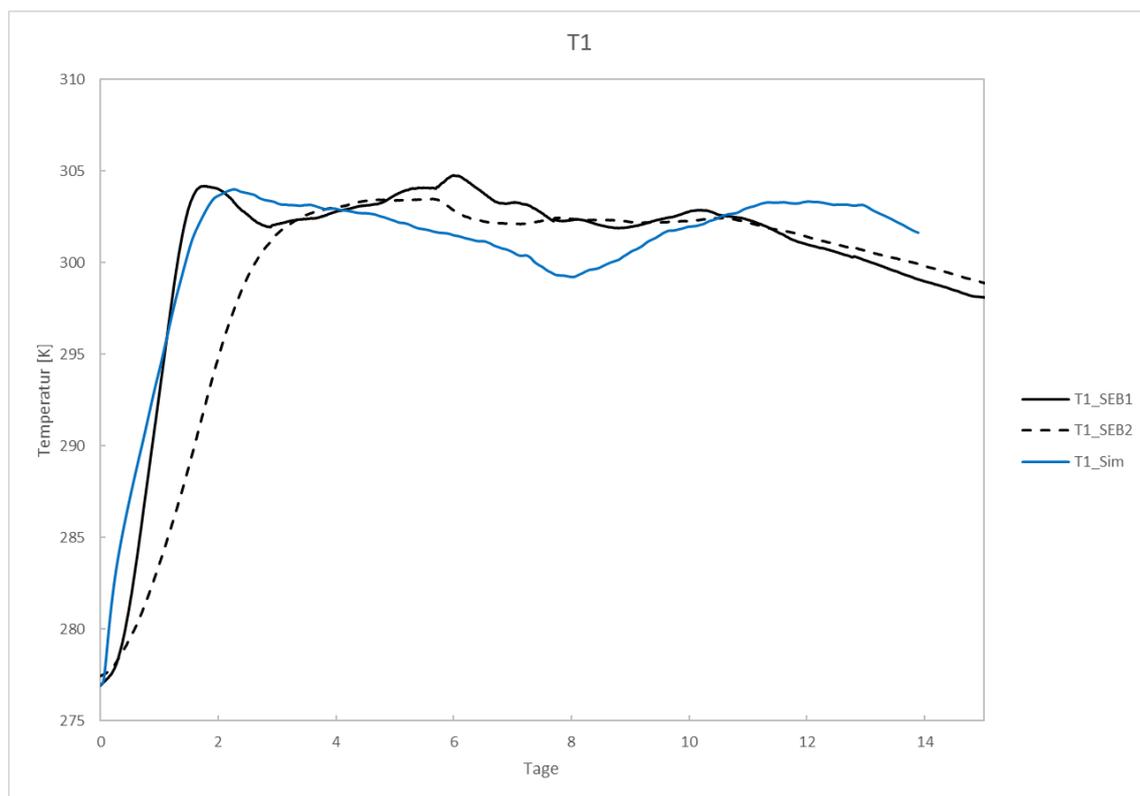


Abbildung 62: simulierter und gemessener Temperaturverlauf in der SEB-Nadel an T1

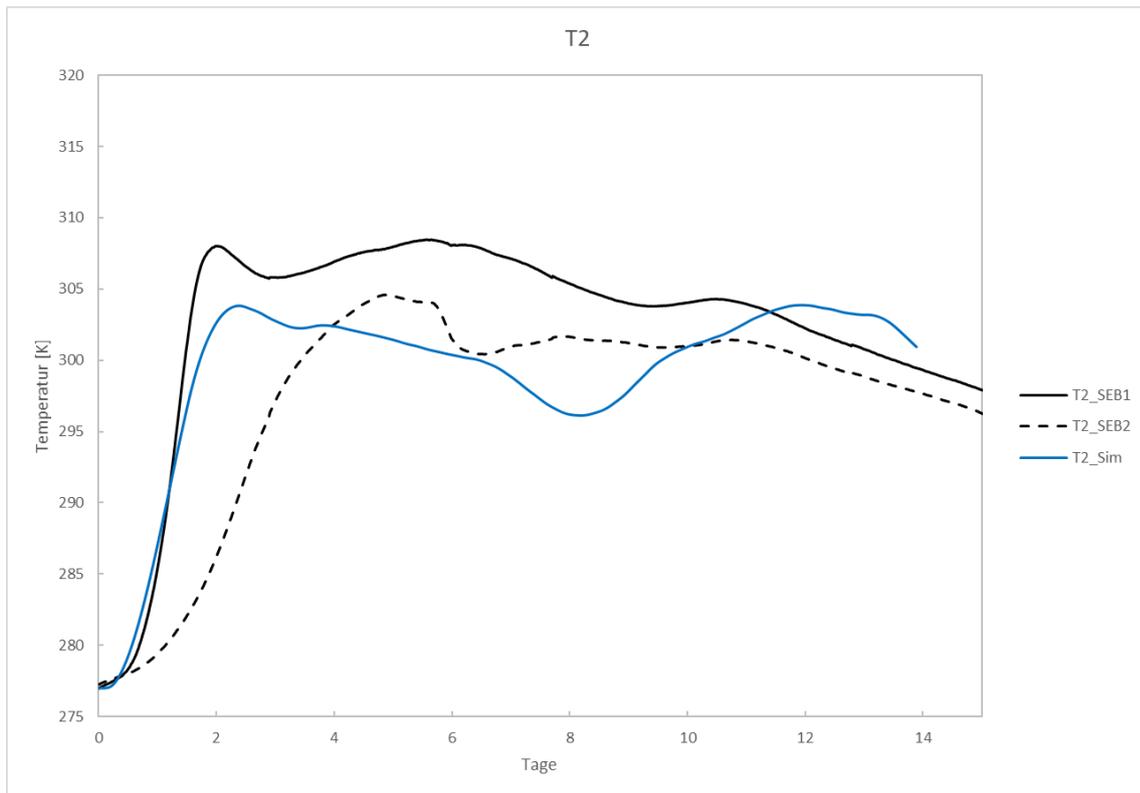


Abbildung 63: simulierter und gemessener Temperaturverlauf in der SEB-Nadel an T2

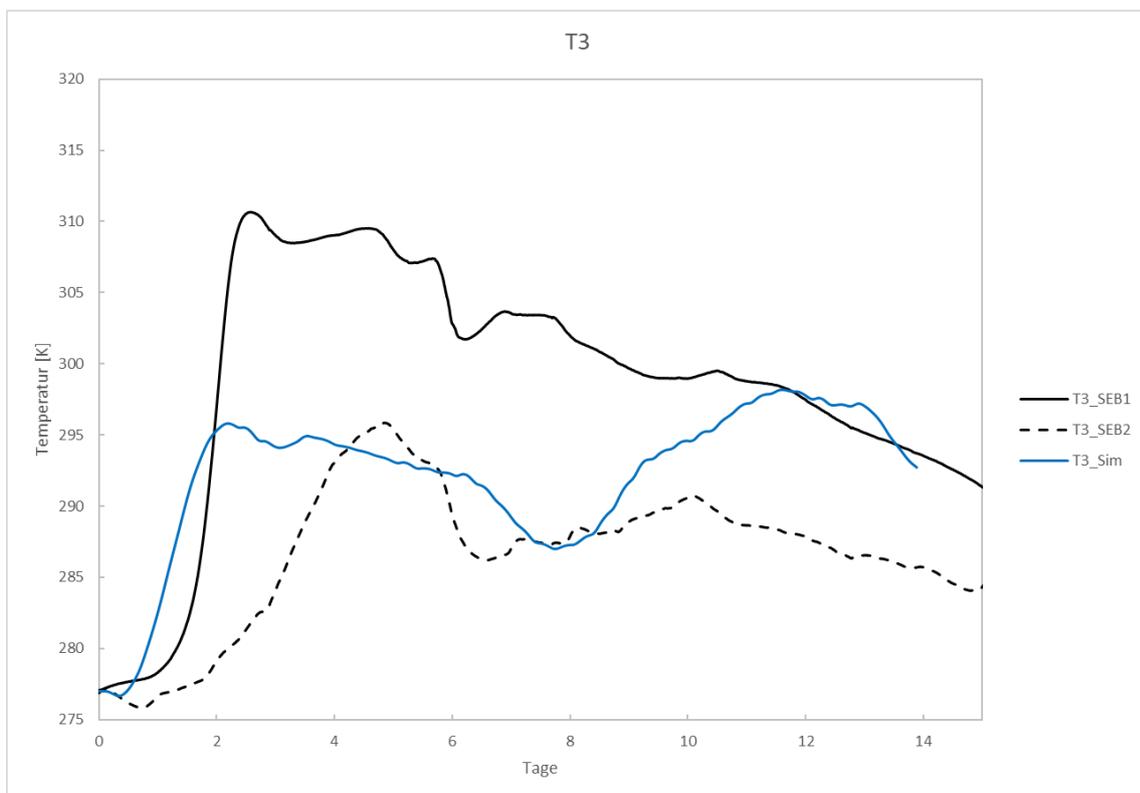


Abbildung 64: simulierter und gemessener Temperaturverlauf in der SEB-Nadel an T3

Die Wärmefreisetzungsrates der Nadel-HS ist in Abbildung 65 zu sehen. Anders als die Wärmefreisetzungsrates der Kirsche weist die Freisetzungsrates der Nadel-HS eine kurze Verzögerungsphase auf, die für die HS in der SEB2 sogar noch größer sein müsste. Die Freisetzungsrates steigt bis auf 170 W/m^3 an und liegt damit 50 W/m^3 über der Kirsche. Der Übergang zur (nahezu) stationären Wärmefreisetzung erfolgt schlagartig. Die Steigung, mit der die Freisetzungsrates dann über der Zeit abfällt, ist nahezu identisch mit der der Kirsche. Die freigesetzte Wärmemenge ist allerdings zu jedem Zeitpunkt um den Faktor 2,6 größer. Dies bedeutet, dass die Nadel-HS eine deutlich höheres Selbsterwärmungspotential aufweisen.

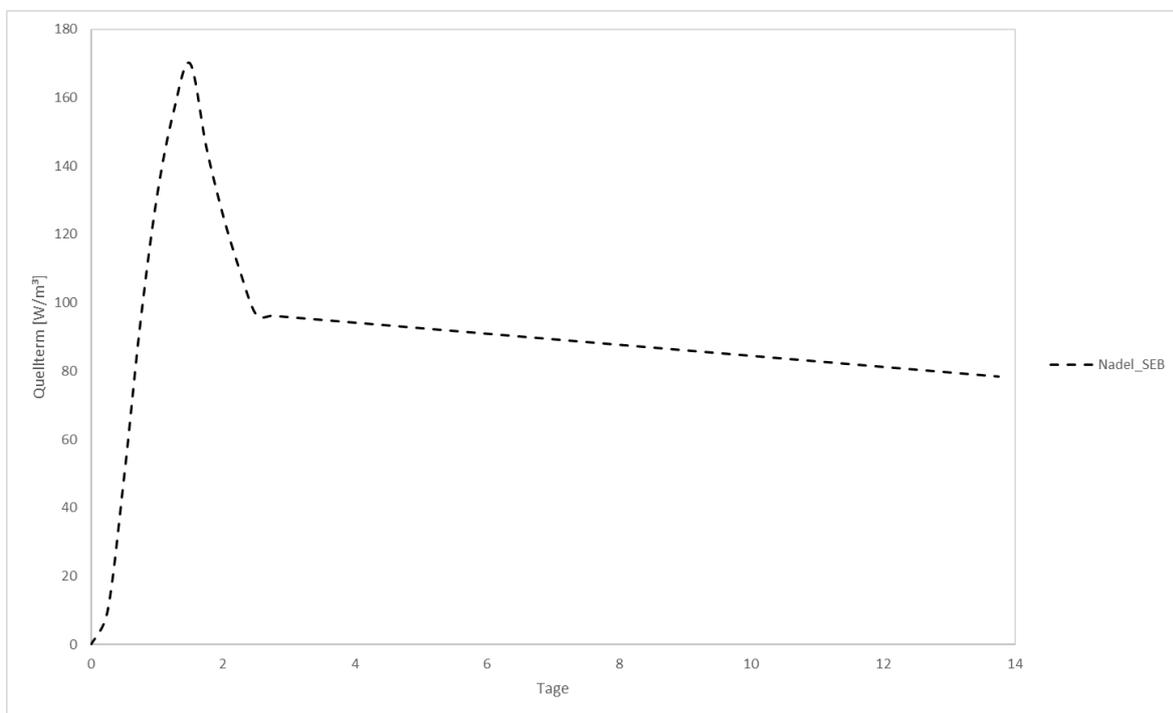


Abbildung 65: Wärmefreisetzungsrates für die Nadel-HS

Simulation der SEBs mit Pappel-HS vom 14.11.2018

Abbildung 66 -Abbildung 68 stellen die simulierten und gemessenen Temperaturen in den beiden SEBs dar. In SEB1 bildet die Abbaufunktion den Temperaturverlauf an der Position T1 gut ab. An T2 und T3 fangen die Temperaturen nach zwei Tagen wieder an zu steigen, was bedeuten muss, dass die Wärmefreisetzung, entgegen der mathematischen Modellierung, ab da an ebenfalls wieder ansteigen muss. Die Wärmefreisetzung hält über die nächsten drei Tage an, von wo aus an die Temperaturen wieder absinken. Dieser Temperaturverlauf ist auch in SEB3 zu beobachten, hier sogar an allen drei Positionen. Die Abbaufunktion gibt in diesen Fällen die Wärmefreisetzungsrates nicht gut wieder.

Der qualitative Verlauf, mit dem die Temperaturanstiege in den beiden SEBs wahrscheinlich am ehesten beschrieben werden können, entspricht dem Verlauf, der bei der Sauerstoffumwandlungsrate (Glasversuche, Fichte-HS, 50 °C) in Kapitel 5.4.6, Abbildung 11 beobachtet wurde. Zu diesem Verlauf wurde argumentiert, dass die O₂-Umwandlungsrate als Folge des schnellen Temperaturanstieges abnimmt und erst nach einer kurzen Umstellungsphase der Mikroorganismen wieder anwächst. Dieser Fall könnte auch bei den Pappel-SEBs aufgetreten sein. Im Vergleich zu den Kirsch- und Nadel-HS war der Temperaturgradient bei den Pappel-HS an allen drei Positionen wesentlich größer und reichte im Maximum von 1,8 °C/h (an T1) bis zu 4,5 °C/h (an T3). Bei den Kirsch-HS betrug der Gradient 0,5-0,8 °C/h und bei den Nadel-HS 0,5-2 °C/h im Maximum. Dass neben dem Gradienten auch andere Faktoren eine Rolle spielen (z. B. die Anpassungsfähigkeit der Mikrobiologie) zeigt der Temperaturanstieg in der Nadel-SEB (Abbildung 64), in der trotz steilem Gradienten (T3 mit max. 2 °C/h) keine Verzögerungsphase auftrat. Bei den Pappel-HS war der erneute Temperaturanstieg in der SEB1 weniger stark ausgeprägt als in SEB3, obwohl in den ersten beiden Tagen identische Gradienten vorlagen.

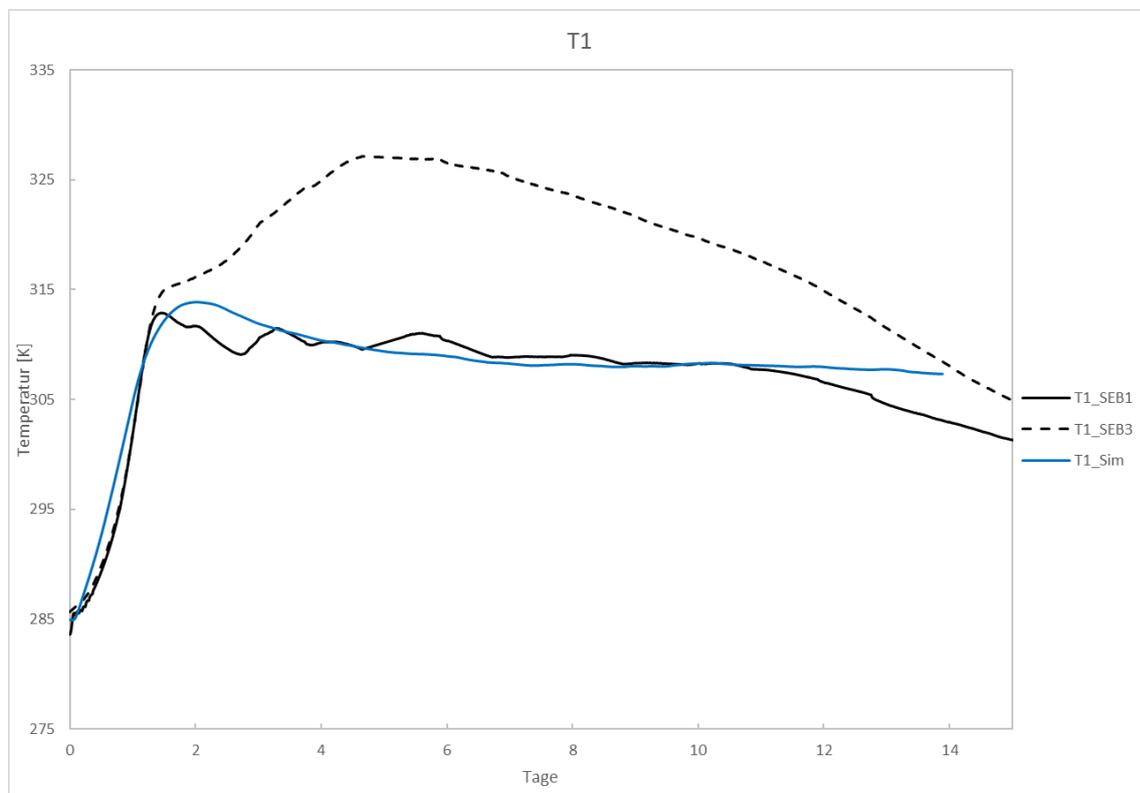


Abbildung 66: simulierter und gemessener Temperaturverlauf in der SEB-Pappel an T1

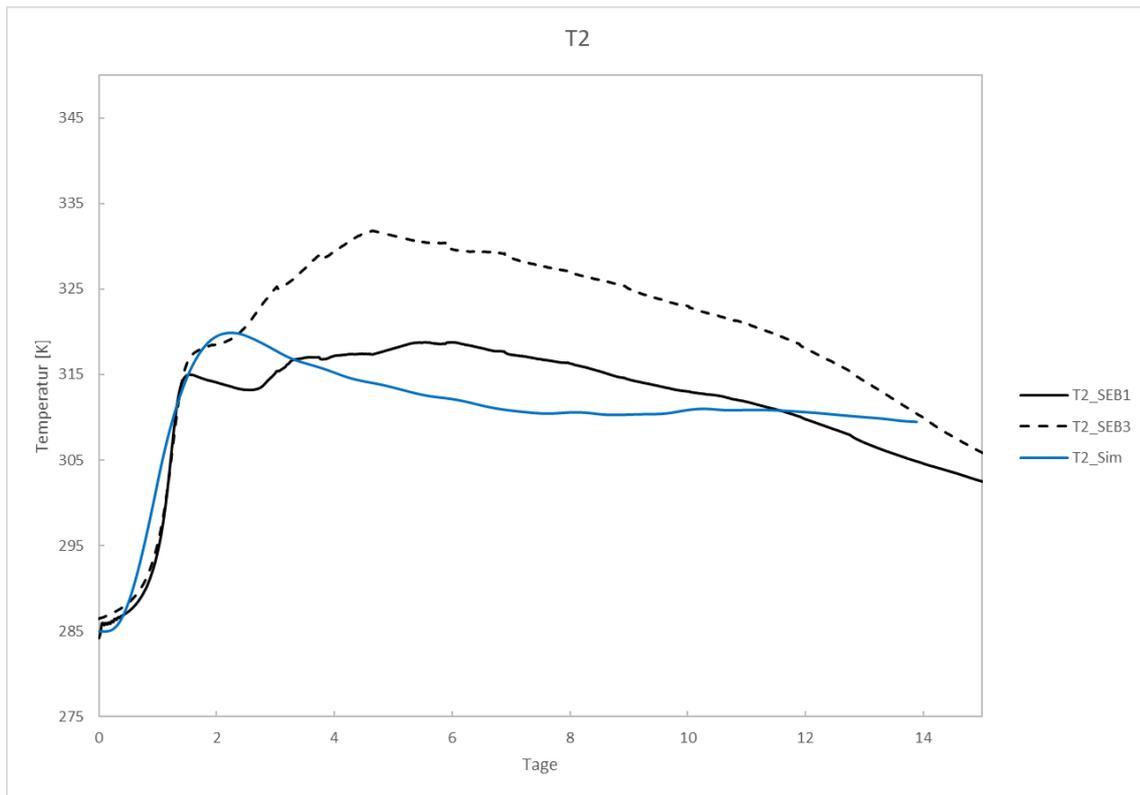


Abbildung 67: simulierter und gemessener Temperaturverlauf in der SEB-Pappel an T2

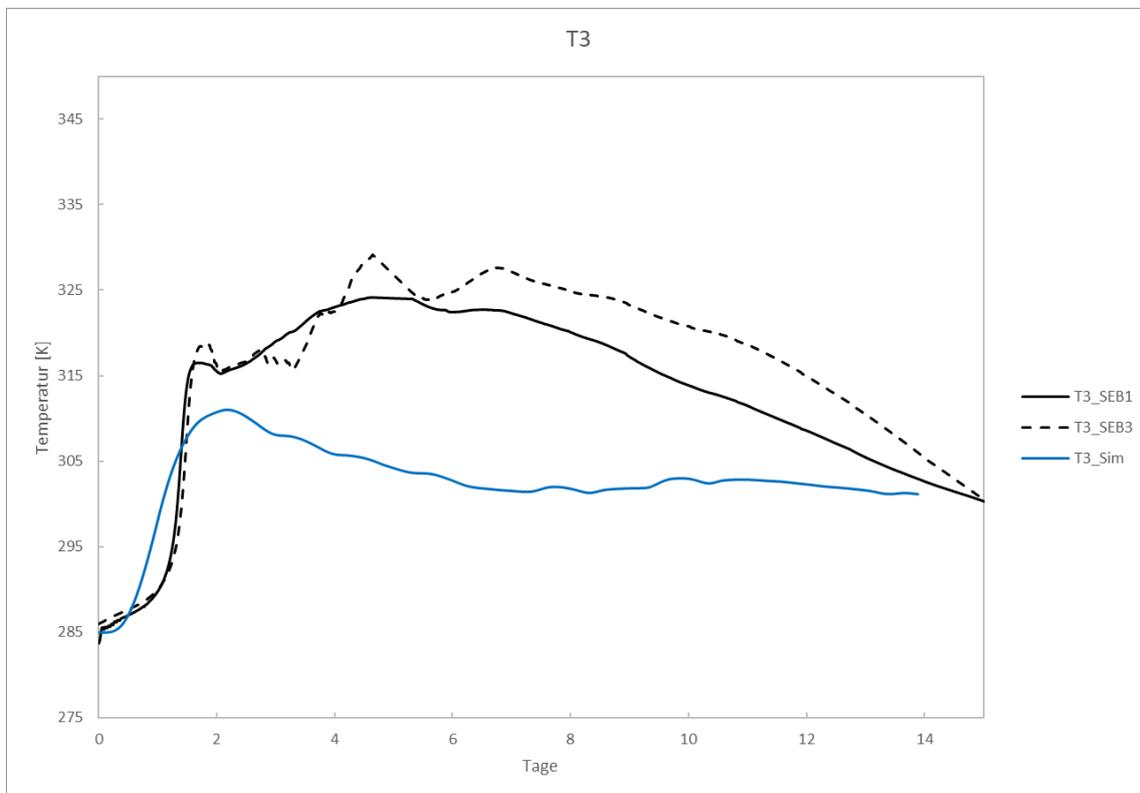


Abbildung 68: simulierter und gemessener Temperaturverlauf in der SEB-Pappel an T3

Im vorherigem Absatz wurde der qualitative Verlauf des Quellterms analysiert. Im Folgendem wird die Abbaufunktion quantitativ diskutiert. Abbildung 69 zeigt die Wärmefreisetzungsrates der Pappel-HS. In Abbildung 66 - Abbildung 67 ist zu erkennen, dass die Erwärmungsphase der ersten beiden Tage gut simuliert werden kann. Innerhalb dieses Zeitraums steigt die Wärmefreisetzungsrates am ersten Tag auf bis zu 318 W/m^3 an und fällt bis zum zweiten Tag auf 126 W/m^3 ab. Die maximale Wärmemenge ist demnach um den Faktor 2,05 (vgl. Kirsche) bzw. 1,87 (vgl. Nadel) größer. Nach 2,5 Tagen sinkt die Wärmemenge über die nächsten 14 Tage linear bis auf ca. 100 W/m^3 ab. Die Freisetzungsrates in diesem Zeitraum entspricht dabei lediglich einem unteren Grenzwert (nämlich T1_SEB1, siehe Abbildung 66). Tatsächlich muss die freigesetzte Wärmemenge in diesem Zeitraum sogar noch größer sein, um die gemessenen Temperaturen auch in der Simulation zu erreichen.

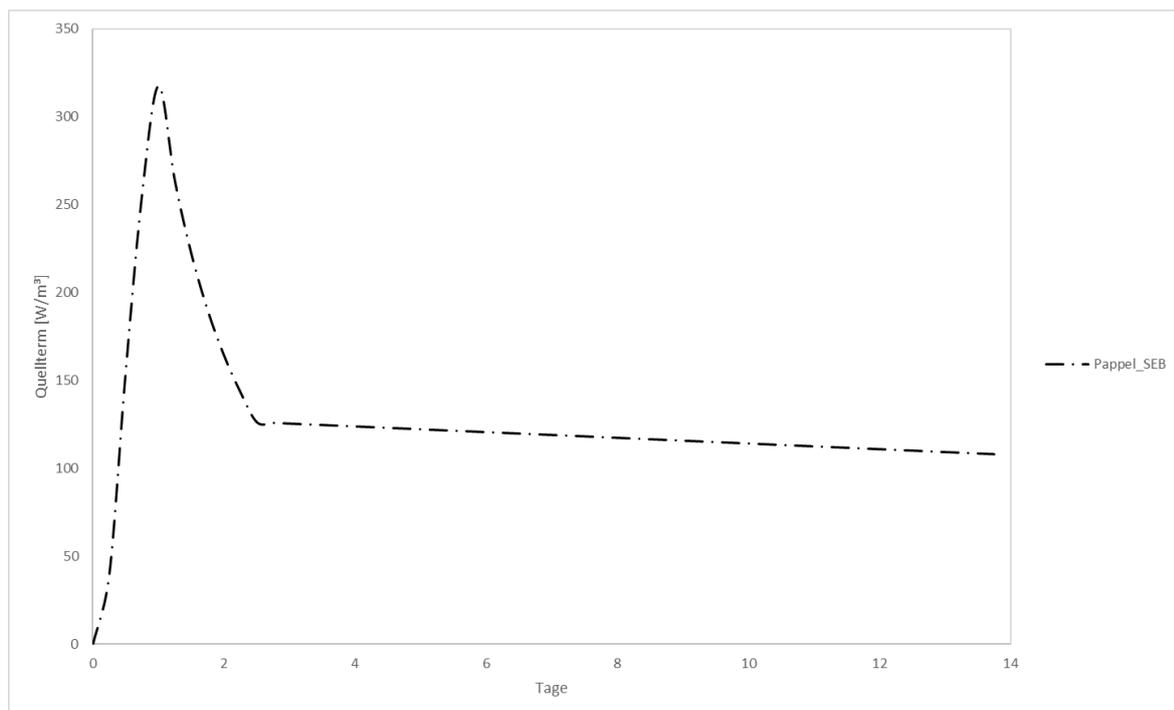


Abbildung 69: Wärmefreisetzungsrates für die Pappel-HS

5.7. Probenentnahme und Datenerfassung an Hackschnitzelschüttungen im Freiland

Für die Freilandversuche wurde als Standort der Hof von Herrn Jetter gewählt. Die Hackschnitzel waren zum Zeitpunkt der Messung etwa 14 Tage alt und die Schüttung wurde von beiden Seiten durch Mauerwerk (vergleichbar einem Fahrsilo) begrenzt.

Die Zusammensetzung war undefiniert und entsprach der in der Praxis häufig anzutreffenden Mischung aus Laub- und Nadelholz sowie Grünschnitt, Rindenanteil und Fremdstoffen (Erde, Steine), die bei der Bereitstellung der Holzhackschnitzel eingetragen werden können. Insgesamt wurden acht USB-Datenlogger an unterschiedlichen Messpunkten in der Schüttung sowie als Referenz für die Außentemperatur und Luftfeuchtigkeit, wie in Abbildung 70 eingezeichnet, platziert.

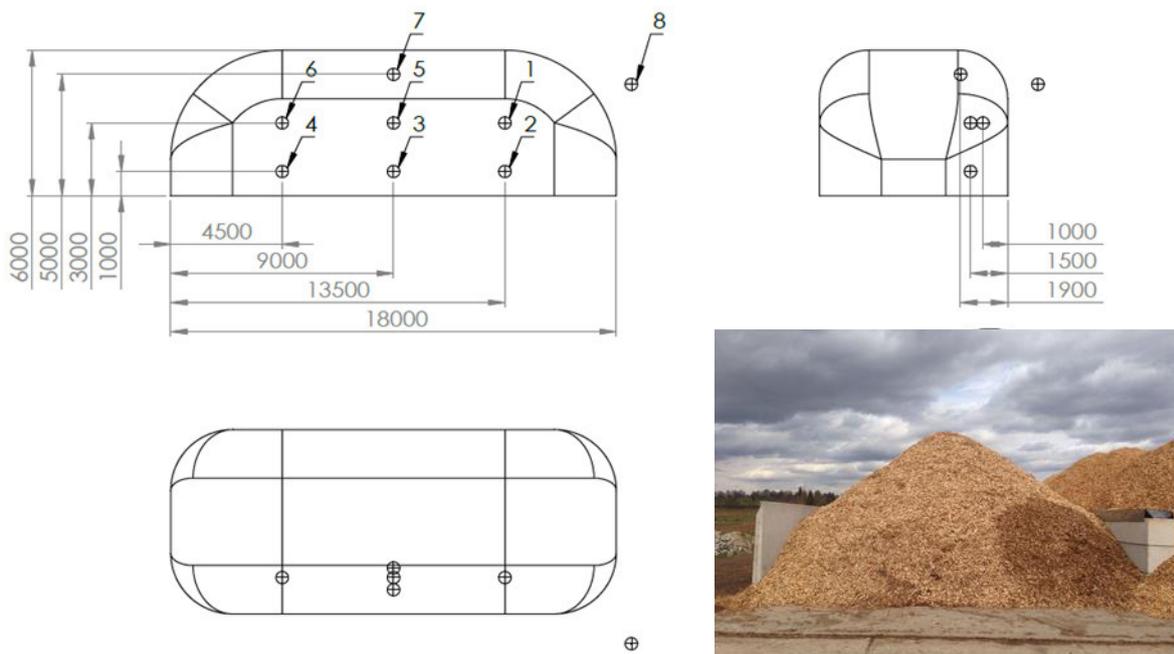


Abbildung 70: Temperaturmesspunkte in der Freilandschüttung

Gemessen wurde im Zeitraum vom 23.02.2018 bis zum 30.03.2018. Ein Datenlogger fiel am 09.03.2018 aus. Der defekte Datenlogger war im oberen Drittel der Schüttung platziert. In diesem Bereich können sehr hohe Feuchtigkeitswerte auftreten, die in Kombination mit organischen Säuren die elektronischen Komponenten der Messtechnik angreifen und zerstören

können. Vergleichbare Defekte wurden in vorangegangenen Versuchen sowohl in Haufwerken wie auch bei Messungen in den SEB beobachtet. Die Temperaturmessungen ergaben relativ hohe (aber übliche) Werte von bis zu 65° C in den Bereichen, die früher im Versuchszeitfenster aufgeschüttet wurden und die weiter von der Oberfläche des Haufwerks entfernt waren. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen aus früheren Versuchen. Die Temperaturkurven der USB-Datenlogger sind im folgenden Diagramm dargestellt.

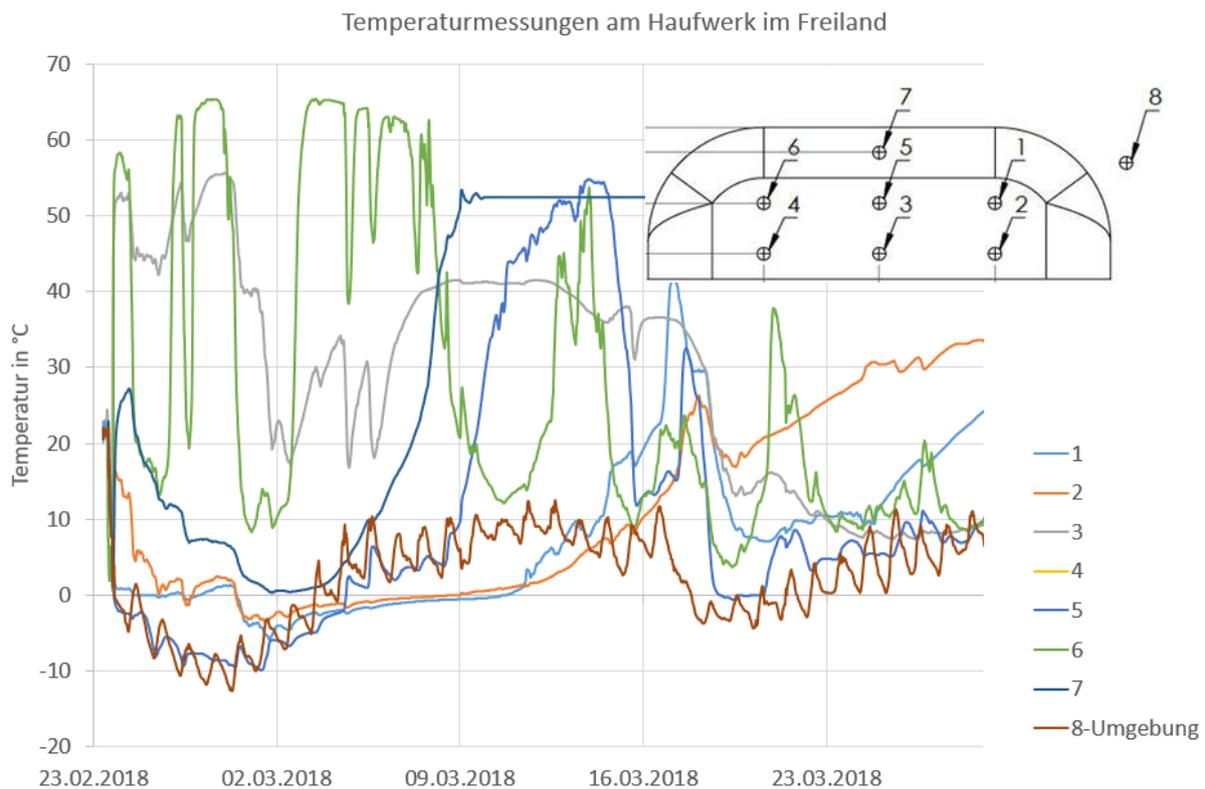


Abbildung 71: Temperaturverläufe in der Freilandschüttung

Von einer Probenentnahme für mikrobiologische oder holzchemische Analysen wurde abgesehen, da die zu erwartenden inhomogenen grobkörnigen Proben keine verlässlich reproduzierbaren Ergebnisse hätten liefern können. Da die Freilandversuche zugunsten der Container- und Glasversuche eingeschränkt wurden, war keine Möglichkeit zur Durchführung einer größeren Anzahl von Wiederholungen gegeben, die eine annehmbare Sicherheit der Analysenergebnisse gewährleistet hätten.

Aus den aktuellen Messungen und Ergebnissen früherer Experimente können folgende Aussagen getroffen werden:

1. Die Temperatur in größeren Haufwerken kann in Abhängigkeit vom Messpunkt, der Hackschnitzelfeuchte und der Lagerdauer kurz nach der Einlagerung auf deutlich mehr als 60 °C ansteigen.
2. Die Temperatur hält sich je nach Haufwerksgröße für mehrere Tage bevor sie wieder fällt. Die Außentemperatur scheint dabei keine wichtige Rolle zu spielen. Wind und Regen hingegen können zu einer deutlichen Abkühlung führen.
3. Die Sauerstoffzufuhr scheint zu Beginn der Selbsterwärmung einen geringen Einfluss zu haben. Dies kann daran liegen, dass in der Biomasse Sauerstoff gebunden ist, der bei deren Zersetzung frei wird (ähnlich einer Pyrolysereaktion, die ebenfalls ohne externen Sauerstoff ablaufen kann). Die abnehmende Wärmeentwicklung kann sowohl mit der Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks wie auch mit der Verringerung der leicht abbaubaren Kohlenhydrate zusammenhängen.
4. Prinzipiell ist die Temperaturentwicklung mit der in den SEB und im Container vergleichbar. Die Experimente, die zur Untersuchung der Mechanismen, welche für die Selbsterwärmung maßgeblich sind, lassen sich daher in kleiner skalierten Systemen durchführen.

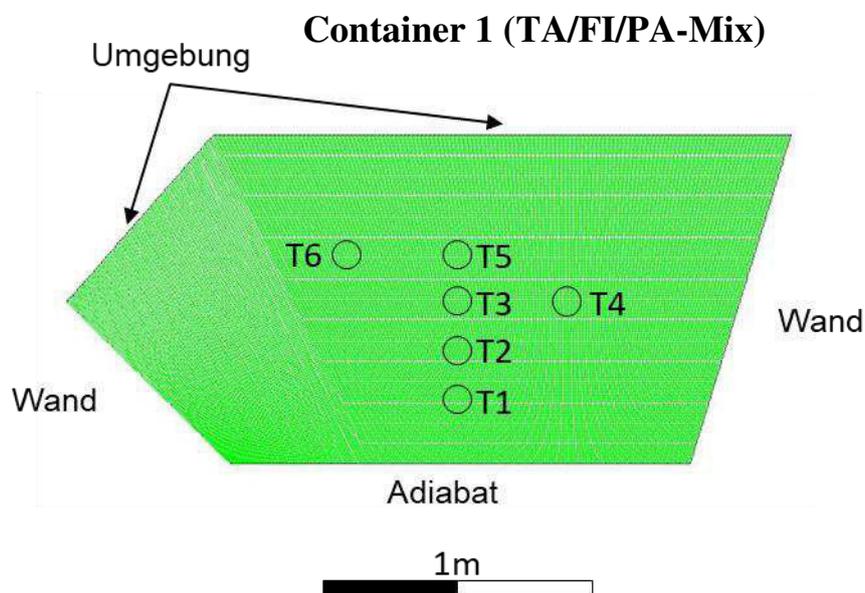
Die erhobenen Daten stellen die Grundlage für einen Vergleich der simulierten Ergebnisse mit realen Messungen und fließen im Projekt in die Optimierung der Simulationen mit ein.

5.8. Simulation der Container-Versuche

Im vorherigem Kapitel wurden die in Hohenheim durchgeführten Container-Versuche beschrieben. Beide Container-Versuche wurden am LEAT simuliert und die Ergebnisse mit denen aus Hohenheim verglichen. Die numerische Modellierung entsprach exakt der, welche in der SEB-Simulation (siehe Unterkapitel 5.5.1) verwendet wurde.

5.8.1. Aufbau des Simulationsgebietes

Die Berechnungsgitter für die beiden Containersimulationen sind in Abbildung 72 dargestellt. Im ersten Container-Versuch (TA/FI/PA-Mix) wurde dieser nicht vollständig gefüllt und wies deshalb einen leichten Neigungswinkel auf. Außerdem war die Schütthöhe etwas geringer als beim Nadel-Laub-Container. Am Boden wurde für beide Container eine adiabate Randbedingung gesetzt. Über die Wände fand ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. An der Oberfläche der Schüttung fand sowohl Wärme- wie auch Stoffaustausch mit der Umgebung statt. Die Position der Temperaturmesspunkte wurden im vorherigen Kapitel beschrieben.



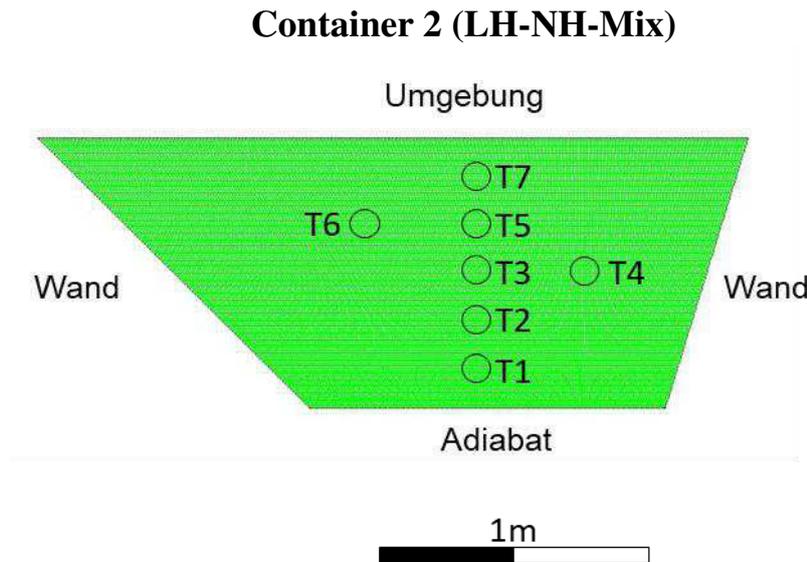


Abbildung 72: Berechnungsgitter für den Container 1 (TA/FI/PA-Mix) und den Container 2 (Nh/Lh-Mix)

Der Vorteil der Containerversuche gegenüber den SEB-Versuchen bestand unter anderem darin, dass es keine lokalen Undichtigkeiten im System gab, durch die Luft in die Schüttung eindringen konnte. Die Randbedingungen konnten in der Simulation genau definiert werden: Wärmeaustausch mit der Umgebung fand über die Container-Wände und die Schüttungsoberfläche statt. Diffusion von Spezies fand einzig über die Schüttungsoberfläche statt. Geometriebedingt trat überwiegend diffusiver Transport auf und konvektive Transportprozesse konnten weitgehend ausgeschlossen werden. Durch die Größe der Schüttung war eine wesentlich homogenere Temperaturverteilung zu erwarten als in den SEBs. Zudem wurden die mikrobiologischen Prozesse nicht durch einen externen Wärmeeintrag beeinflusst.

5.8.2. Simulation von Selbsterwärmungsvorgängen in den Containerversuchen

Simulation des diffusiven Stofftransportes in die Container-Schüttung

Es wird vermutet, dass die Wärmefreisetzung in einer Schüttung stark mit der Umwandlung des in der Gasphase verfügbaren Sauerstoffes zusammenhängt. Daher wurde die Sauerstoffdiffusion in den Nadel-Laub-Container untersucht. Die Leitfrage war dabei, ob im Container lokal anaerobe ($O_2 \sim 0 \text{ Vol-\%}$) Bedingungen auftreten können. Für die Simulation wurde das gleiche Berechnungsgitter wie bei der Nadel-Laubmischung gewählt.

Es wurde von einem Grenzfall ausgegangen, in welchem die Gaszusammensetzung in der Schüttung nur aus Stickstoff (79 Vol-%) und Kohlenstoffdioxid (21 Vol-%) besteht, d. h. der Sauerstoff wurde bereits komplett zu CO₂ umgewandelt. Als Randbedingung wurde an der Oberfläche der Schüttung die Gaszusammensetzung N₂ = 79 Vol-% und O₂ = 21 Vol-% gesetzt. Somit diffundiert Sauerstoff in die Schüttung hinein und CO₂ aus der Schüttung heraus. Die Simulation wurde für drei verschiedene Diffusionskoeffizienten durchgeführt, welche Grenzfälle für verschiedene Temperaturen und Schüttungsporositäten darstellen. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die Diffusionskoeffizienten.

Tabelle 12: Diffusionskoeffizienten der Schüttung

Bezeichnung	Temperatur [K]	Porosität [-]	Diffusionskoeffizient [m²/s]
Referenz D _{ref}	300	0,4983	6,00E-6
Oberer Grenzfall D _{max}	370	0,6	1,09E-5
Unterer Grenzfall D _{min}	273	0,3	2,85E-6

Die Konzentrationsverläufe im Container wurden an den drei Positionen T1-T3-T7 untersucht, wobei T1 am Boden des Containers lag und T7 nahe der Schüttungsoberfläche. Die CO₂/O₂-Volumenanteil über die Zeit an Position T1 sind für die drei Diffusionskoeffizienten in Abbildung 73 aufgetragen. Für den angenommenen Grenzfall einer maximalen Diffusion ins Schüttungsinere werden an T1 Umgebungsbedingungen innerhalb von 1,5 Tagen erreicht. Je kleiner der Diffusionskoeffizient, desto länger die Zeit, bis die Schüttung mit der maximal möglichen Sauerstoffkonzentration gesättigt ist. Bei D_{ref} ist dies nach 3 Tagen der Fall, bei D_{min} nach etwa 6 Tagen.

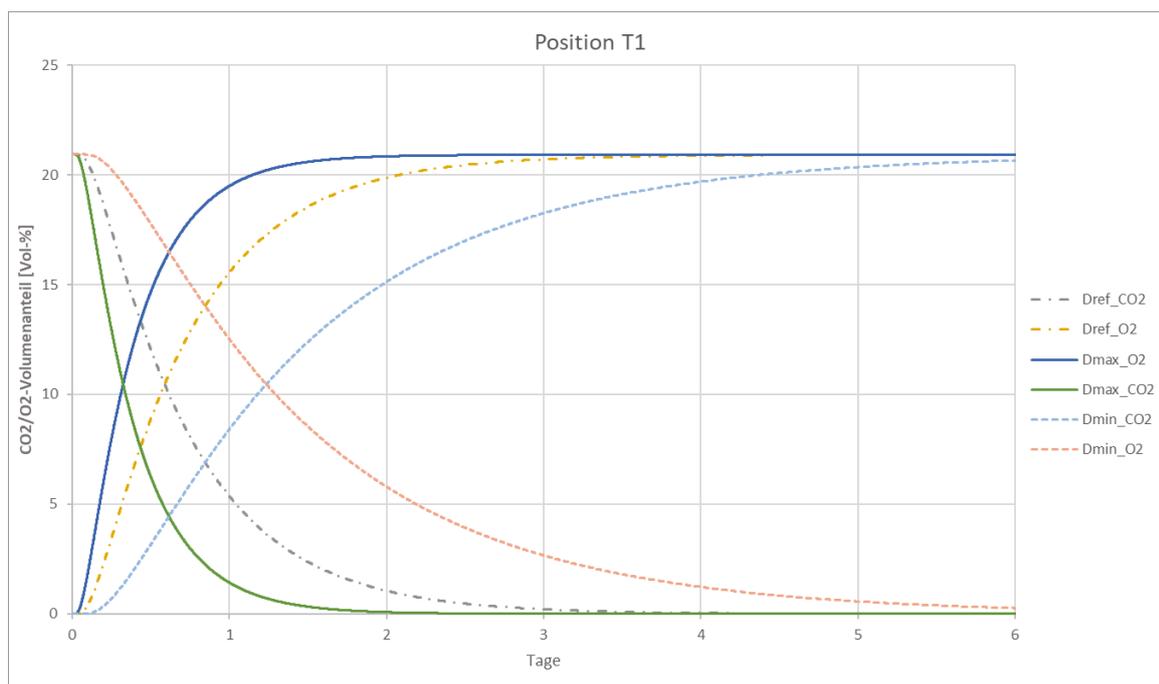


Abbildung 73: CO₂/O₂-Konzentrationsverlauf an der Position T1 für Dref, Dmax, Dmin

Im Container-Versuch ist T1 die Position, an der erwartungsgemäß am ehesten anaerobe Bedingungen auftreten. Die positionsabhängigen Konzentrationsverläufe sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

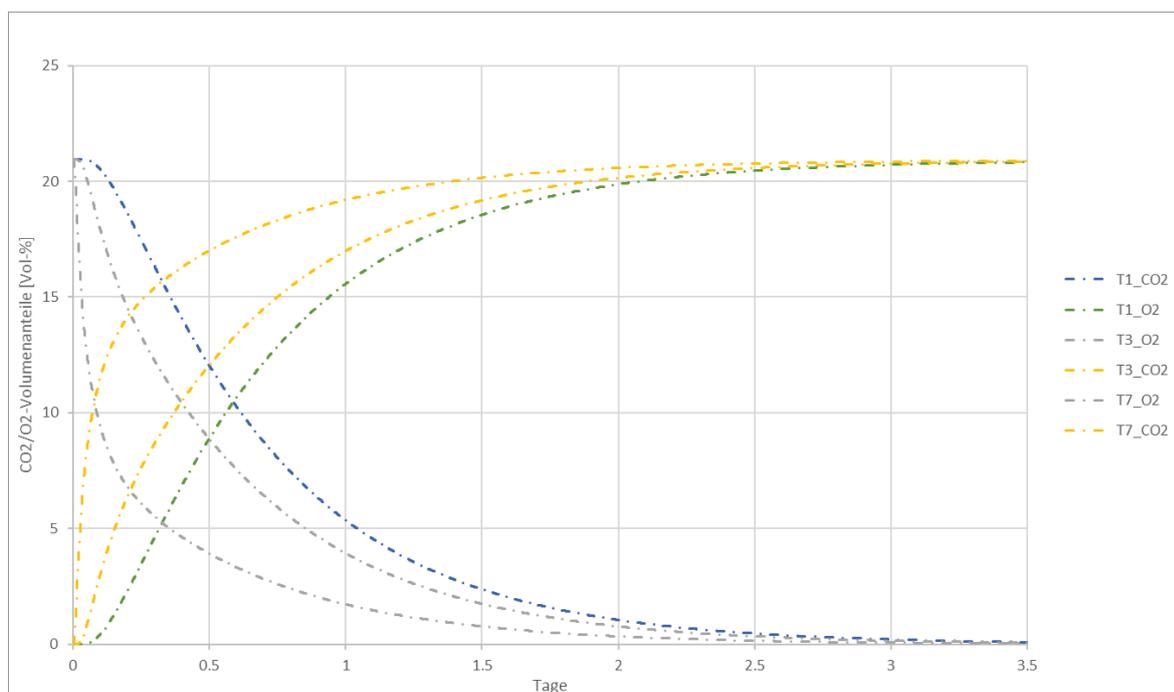


Abbildung 74: Konzentrationsverläufe an T1, T3 und T7

Für den Diffusionskoeffizienten wurde der des Referenzfalles gewählt. An allen Positionen werden nach etwa 2,5 Tagen Umgebungsbedingungen erreicht. Die Diffusion in die oberflächennahen Schichten erfolgt zu Beginn wesentlich schneller als in die tieferliegenden Schichten und erreicht nach etwa 2 h bereits 50 % der maximalen Konzentration. An T3 werden 50 % nach etwa 10 h erreicht und an T1 nach 14 h.

Die Betrachtung der Sauerstoffdiffusion in die Schüttung ohne Sauerstoff-Senke (ohne biologischen Stoffwechsel) sollte zunächst dazu dienen, die Zeitskalen zu analysieren, auf denen der Transport stattfindet. Es ist zu erkennen, dass die Diffusion auf den gleichen Zeitskalen stattfindet, auf denen auch die initiale Erwärmung der Schüttung stattfindet. Daher kann zunächst davon ausgegangen werden, dass die biologischen Abbauprozesse im Anfangszeitraum der Lagerung nicht durch Sauerstoffmangel limitiert sind.

Simulation des diffusiven Stofftransportes in die Schüttung mit Sauerstoff-Senke

Im nächsten Schritt wurde eine Sauerstoff-Senke für das ganze Volumen in der Simulation hinzugefügt. Dadurch findet im ganzem Volumen eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration statt. Durch die Diffusion über die Oberfläche wird neuer Sauerstoff ins System eingebracht, der dort auch umgehend umgesetzt wird. In Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit in die Schüttung und der Größe der Sauerstoff-Senke bildet sich ein Sauerstoff-Konzentrationsprofil im Container aus. Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner ist als die Sauerstoffumwandlungsrate, werden sich in den unteren Bereichen der Schüttung anaerobe Bereiche ausbilden, da nicht genügend Sauerstoff nachgeliefert werden kann. Das würde bedeuten, dass nahe der Oberfläche aerobe Prozessbedingungen vorherrschen, in denen genügend Sauerstoff zu Verwertung zur Verfügung steht, mit zunehmender Tiefe der Schüttung aber anaerobe Bedingungen vorliegen.

Für die Simulation sind daher zwei Größen von besonderer Relevanz: Der Diffusionskoeffizient und die Sauerstoffumwandlungsrate. Für den Diffusionskoeffizienten wurde der Referenzwert aus dem vorherigem Abschnitt gewählt. Für die Sauerstoffumwandlungsrate wurden zwei verschiedene, zeitlich konstante Werte vorgegeben. Die erste Umwandlungsrate von $2,23\text{E-}6 \text{ kg/m}^3/\text{s}$ entspricht der maximalen Sauerstoffumwandlungsrate der reinen Fichten-HS, $37 \text{ }^\circ\text{C}$, welche an Tag 1 nach der Einlagerung im Glas gemessen wurde. Zu diesem Zeitpunkt war noch genügend Sauerstoff im Glas vorhanden, um von einem aeroben Abbau auszugehen. Falls also in der Schüttung aerobe Zustände vorliegen, würde sich an jeder Stelle in der Schüttung diese Umwandlungsrate einstellen.

Für den zweiten Fall wurde die Umwandlungsrate am Tag 1 von Fichte, HS + Rinde, 37 °C mit $4,65E-6 \text{ kg/m}^3/\text{s}$ gewählt. Die Umwandlungsrate im stationären Zustand konnte nicht bestimmt werden, da anfängliche Umwandlungsrate so hoch war, dass sämtlicher Sauerstoff aufgebraucht wurde, ehe es zur konstanten Wachstumsphase kommen konnte.

Die Kontur-Plots der Sauerstoffkonzentration im Container sind in Abbildung 75 dargestellt.

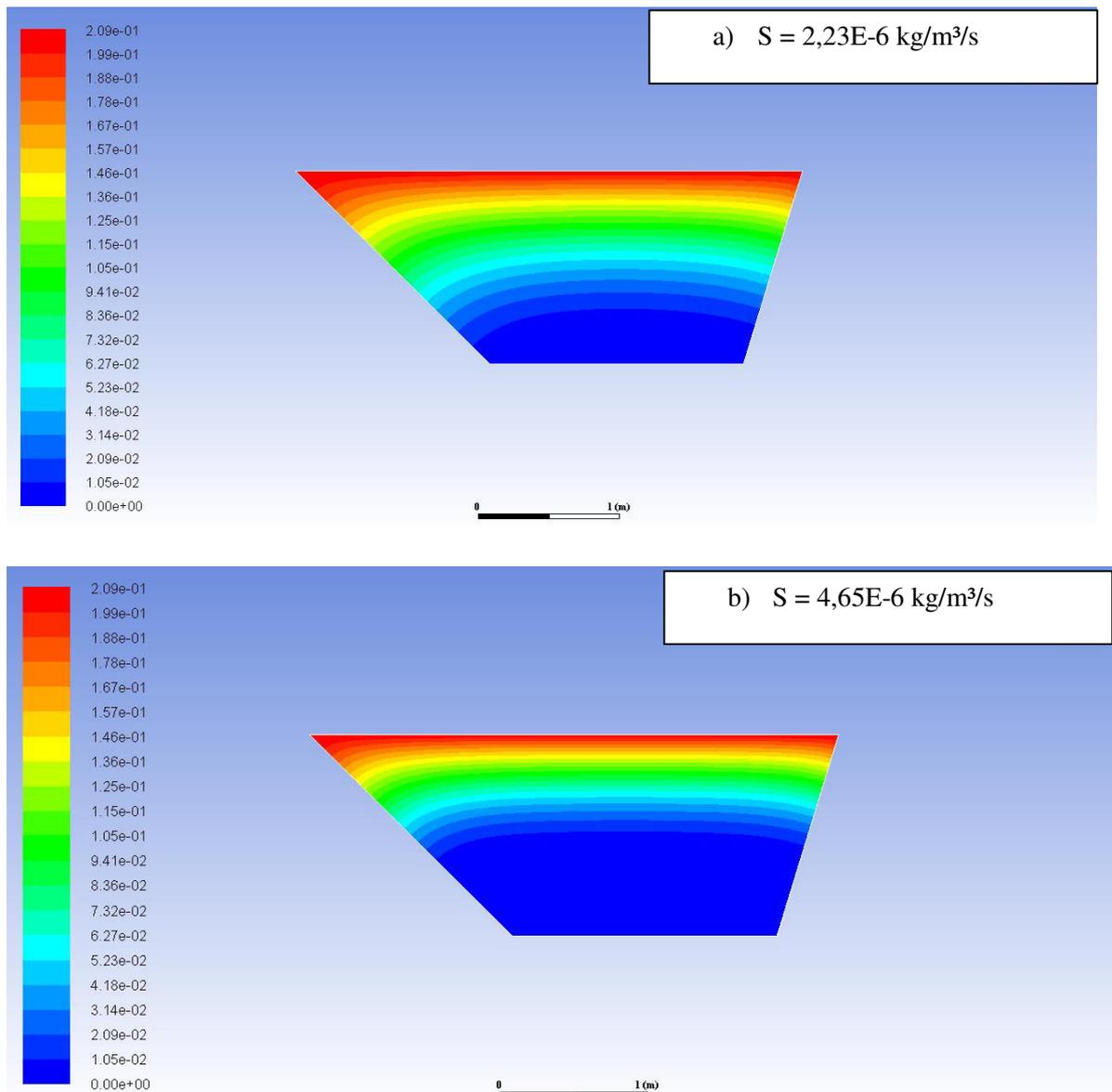


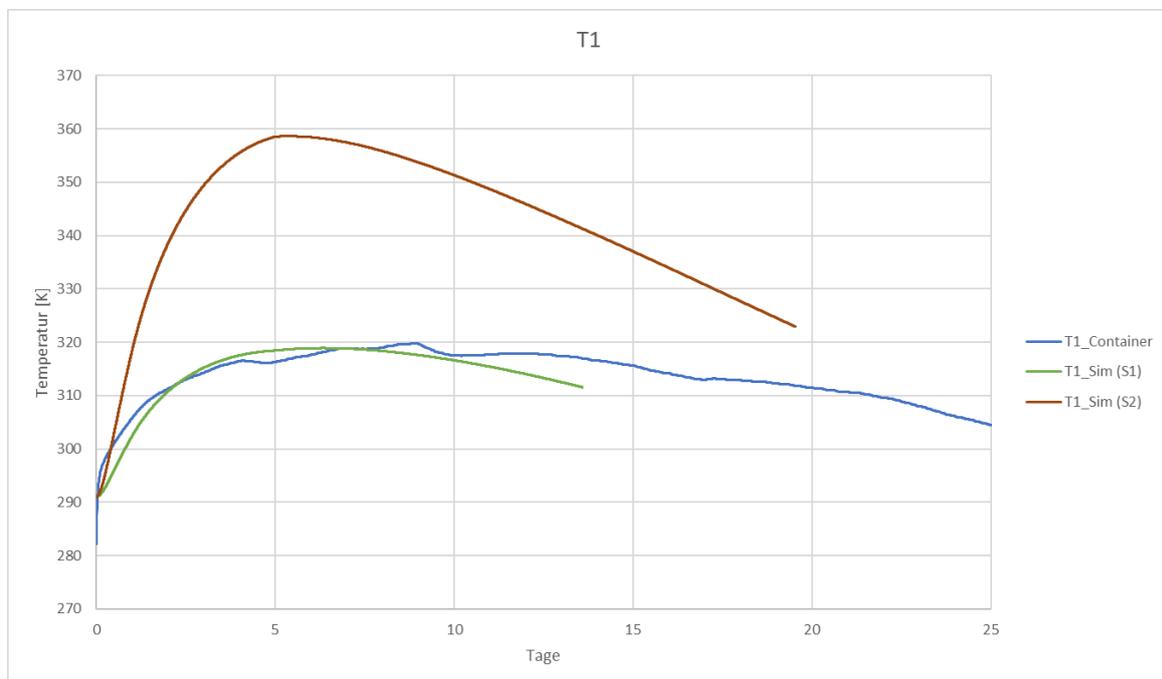
Abbildung 75: stationäres O_2 -Konzentrationsprofil für a) Quellterm von $S = 2,23E-6 \text{ kg/m}^3/\text{s}$ und b) $S = 4,65E-6 \text{ kg/m}^3/\text{s}$

Es ist zu erkennen, dass bereits bei der Umwandlungsrate der reinen Fichten-HS im unteren Teil des Containers eine Zone entsteht, in der die Sauerstoffkonzentration bei unter 1 % liegt.

Bei einer größeren Umwandlungsrate (Fichte + HS), weitet sich diese Zone nach oben hin aus. Wie zuvor beschrieben würde dies einen aeroben Abbau in den äußeren Schichten und einen anaeroben Abbau in den Inneren Schichten bedeuten. Auch bei dieser Simulation handelt es sich um eine Grenzfallbetrachtung. Mit sinkender Sauerstoffkonzentration wird vermutlich auch die Sauerstoffumwandlungsrate abnehmen, sodass die Sauerstoffkonzentration langsamer sinkt und die Größe der anaeroben Zone kleiner wird.

Simulation der Container mit Tanne/Fichte/Pappel-Mischung vom 11.02.2019

Die Vorgehensweise bei der Simulation der Temperaturverläufe verlief analog zu der Simulation in den SEBs. Es wurde für das ganze Volumen eine Abbaufunktion vorgegeben, deren Parameter gefittet wurden, um den Temperaturverlauf in den Containern bestmöglich abzubilden. Die simulierte und gemessene Temperatur wurden an den Positionen T5 (Oberflächen nah) und T1 (Bodennähe) miteinander verglichen. Bei der Durchführung der Simulationen ist aufgefallen, dass die Temperaturverläufe an den beiden Positionen nicht mit der gleichen Wärmefreisetzungsrate beschrieben werden können. Dies wird in Abbildung 76 verdeutlicht.



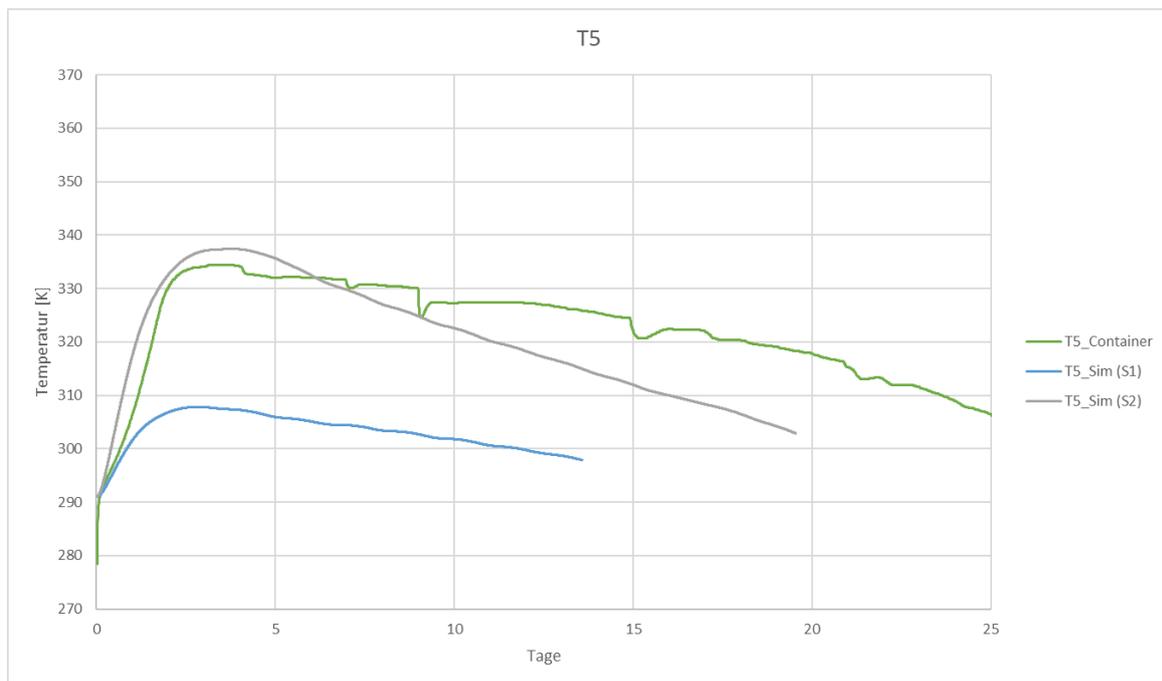


Abbildung 76: Temperaturverläufe an den Positionen T1 und T5 in der Simulation und gemessen im Container (TA/FI/PA-Mix)

Für die beiden Temperaturen haben sich zwei verschiedene Abbaufunktionen (Wärmefreisetzungsraten) als optimal herausgestellt. Die Verwendung der Abbaufunktion S1 zeigt bei T1 gute Übereinstimmungen, im Falle von T5 ist sie aber viel zu niedrig. Hier wurden die Temperaturen um etwa 30 °C unterbewertet. Die maximale Wärmefreisetzungsrates S2 musste demnach um den Faktor 2,5 höher gesetzt werden als die Freisetzungsrates S1. Im Umkehrschluss führte diese dann wieder zu überhöhten Temperaturen an der Position T1. Es wird vermutet, dass die höhere Wärmefreisetzungsrates in Oberflächennähe direkt mit der lokalen Sauerstoffkonzentration gekoppelt ist. Da T5 am nächsten an der Oberfläche lag, konnte am meisten Sauerstoff verwertet werden. Nach T1 hin war die Sauerstoffzufuhr limitiert, weshalb weniger Wärme freigesetzt wurde.

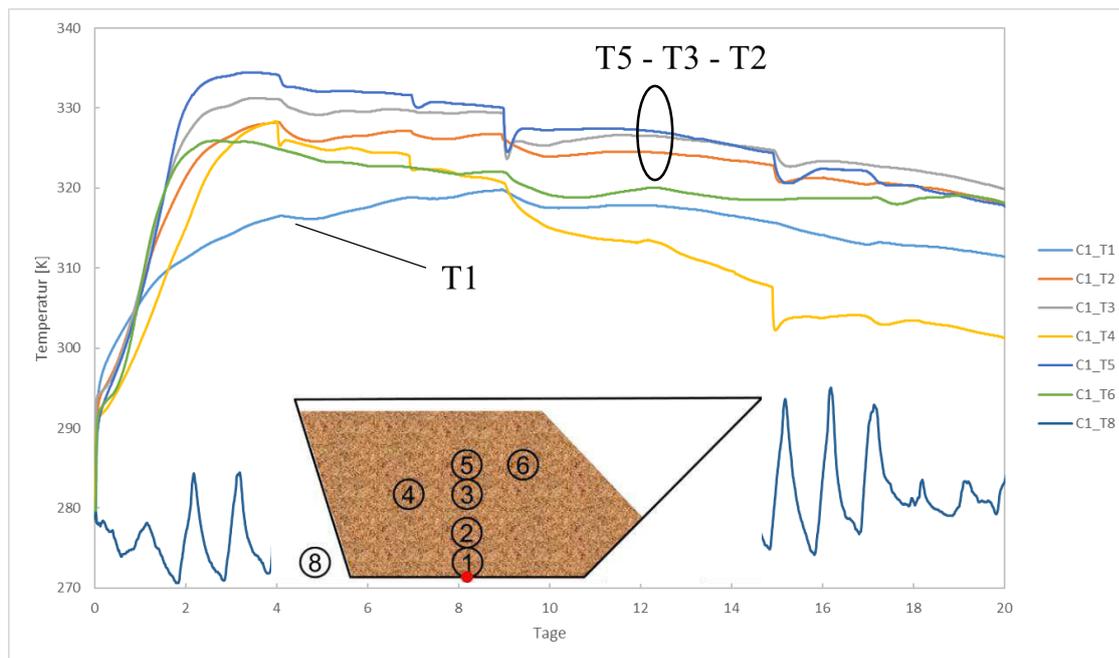


Abbildung 77: Temperaturverläufe im Container mit Wilder-Mischung

Die gemessene Temperaturverteilung im Container unterstützt diese Beobachtung. T1 weist in den ersten 8 Tagen die niedrigsten Temperaturen auf. Die Temperatur steigt mit der Containerhöhe von T2 – T3 – T5 entsprechend der ansteigenden Sauerstoffkonzentration. T6 verläuft anfangs mit T5, liegt dann aber etwa 10 °C unterhalb. Durch die Aufschüttung der HS mit Schüttwinkel steht nahe T6 eine größere Oberfläche zur Wärmeabfuhr zur Verfügung. T4 zeigt zu Beginn einen sehr ähnlichen Verlauf zu T3, fällt dann aber deutlich schneller ab. Dies dürfte zum einen an einer verringerten Sauerstoffzufuhr zu T4 liegen und zum anderen an der Nähe zur Container-Wand. Nach 10 Tagen liegt die Temperatur an T4 unter T1, welche am besten isoliert ist. Die insgesamt eher inhomogene Temperaturverteilung in der Wilden-Mischung dürfte insbesondere auf die Schüttungsgeometrie zurückzuführen sein.

Einfluss eines Porositätsprofils

Bei den Container-Simulationen wurde immer über das ganze Volumen einheitliche Porosität vorgegeben. Die in Hohenheim gemessene Porosität bezieht sich auch auf den unverdichteten Zustand der Schüttung. In der Praxis findet beim Aufschütten und während der Lagerung eine Verdichtung der HS statt und die Porosität in den unteren Teilen der Schüttung wird kleiner. Das Ausmaß der Verdichtung hängt von der Schütthöhe, der Dauer der Lagerung und dem aufgeschütteten Material ab.

In der nachfolgend vorgestellten Simulation wurde ein Schüttungsprofil vorgegeben, d. h. die Porosität stieg mit zunehmender Schütthöhe, bis schließlich in Oberflächennähe die Porosität der unbelasteten Schüttung erreicht wurde. Die Schüttdichte im verdichteten Zustand kann bei Hackschnitzeln das 1,2–1,6-fache des unverdichteten Zustandes betragen. Hier wurde von einer 1,2-fachen Verdichtung am Boden der Schüttung ausgegangen. Das Porositätsprofil ist in Abbildung 78 zu sehen.

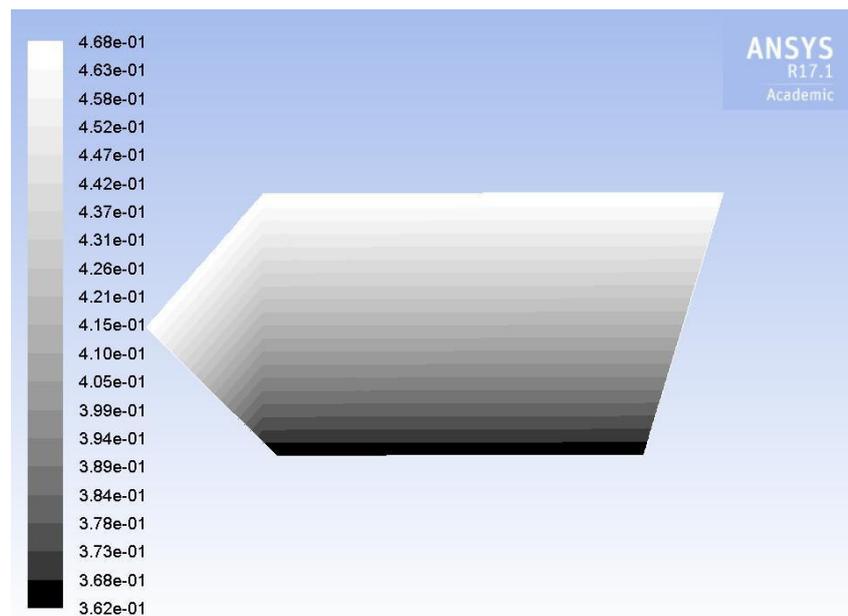


Abbildung 78: Porositätsprofil im Container mit Wilder-Mischung

Durch die Verdichtung der Schüttung ändern sich die effektiven thermo-physikalischen Eigenschaften der Schüttung (z. B. Wärmeleitfähigkeit steigt an, Diffusionskoeffizient sinkt). Zudem ist bei gleichem Volumen ein höherer Energieaufwand zum Aufwärmen der Schüttung erforderlich. Die Simulationen mit einem Porositätsprofil wurden mit dem Quellterm S2 der TA/FI/PA-Mix durchgeführt. Die Temperaturverläufe an T1 und T5 sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

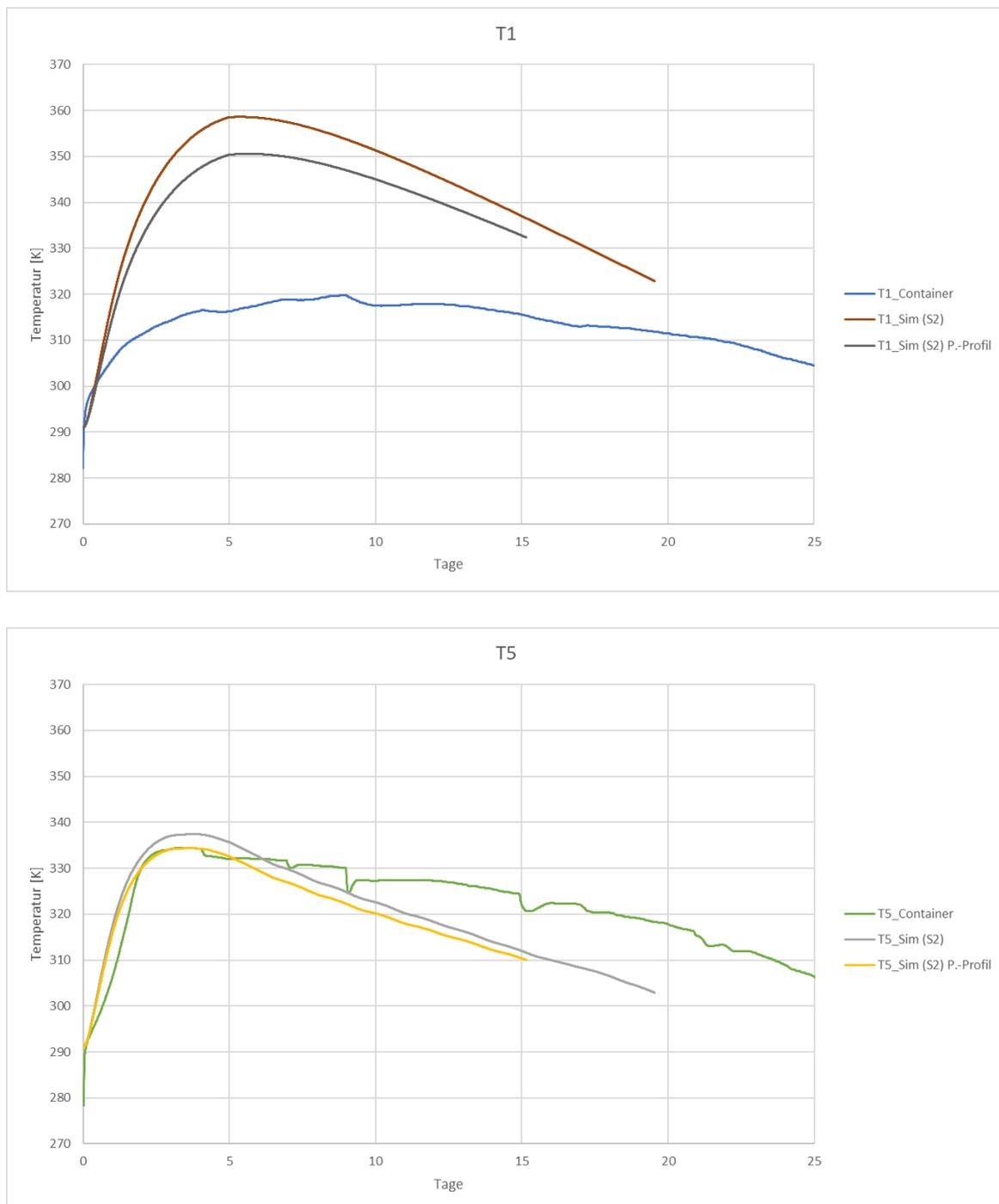


Abbildung 79: Vergleich der Temperaturen an T1 und T5 der TA/FI/PA-Mix mit und ohne Porositätsprofil

Auch mit Berücksichtigung eines Porositätsprofils ist zu erkennen, dass die simulierte Temperatur in den unteren Bereichen der Schüttung (T1) am größten ist und zu den Außenrändern (T5) hin absinkt. Damit zeigt sich, dass das Porositätsprofil keinen Einfluss auf die qualitative Temperaturverteilung in der Schüttung hat.

Das Porositätsprofil führt lediglich dazu, dass alle Temperaturen etwas niedriger ausfallen, da im Volumen nach wie vor die gleiche Wärmemenge freigesetzt wird aber eine größere Masse an Hackschnitzeln erwärmt wird. Dies unterstützt die zuvor genannte Hypothese, dass die höheren Temperaturen in den äußeren Rändern auf die höheren Sauerstoffkonzentrationen zurückzuführen sind.

Simulation der Container mit Nadel-Laubholz Mischung vom 20.03.2019

Die gemessenen Temperaturverläufe der Nadel-Laub-Mischung sind in Abbildung 80 dargestellt. Wie bei dem TA/FI/PA-Mix ist eine Abnahme der Temperatur über die Höhe von T7 (oberflächennah) nach T1 (Bodennähe) zu erkennen. Der Temperaturverlauf an T7 weist einige plötzliche Abnahmen auf, die vermutlich mit der Nähe zur Schüttungsoberfläche und der Beeinflussung durch die (kühlere) Umgebungsluft zu erklären sind. Die Temperatur an der Position T4 wird ebenfalls stark durch die Umgebung beeinflusst, was daran zu erkennen ist, dass diese nach etwa fünf Tagen unter die Temperatur an T3 (gleiche Höhe wie T4) fällt.

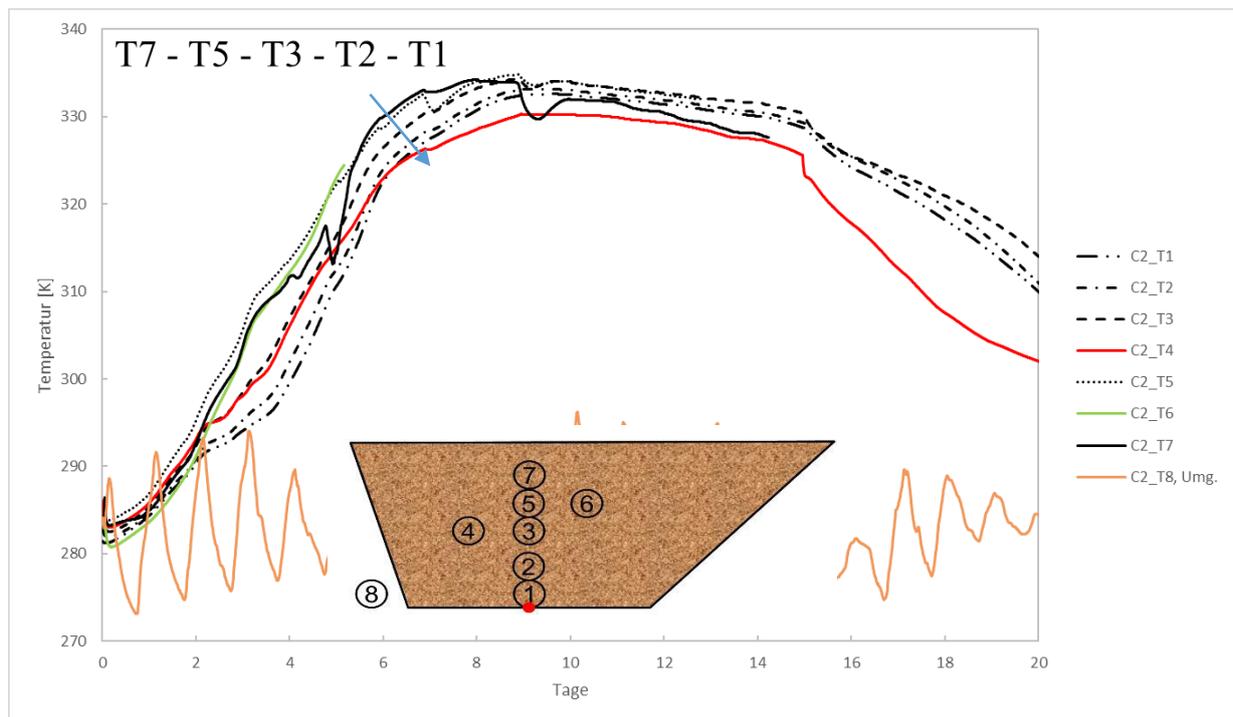


Abbildung 80: Temperaturverläufe im Container mit Nadel-Laub

Die Bereiche, die am stärksten durch die Umgebung beeinflusst werden, können am simuliertem Temperaturprofil in Abbildung 81 ausgemacht werden und sind farblich blau gekennzeichnet.

Wie auch bei der wilden-Mischung ist die Temperatur in der Mitte am höchsten und sinkt zu den Außenrändern hin ab. Das Profil der simulierten Temperaturen steht damit erneut im Gegensatz zu dem Profil der gemessenen Temperaturen, die in den oberen Bereichen der Schüttung höher waren.

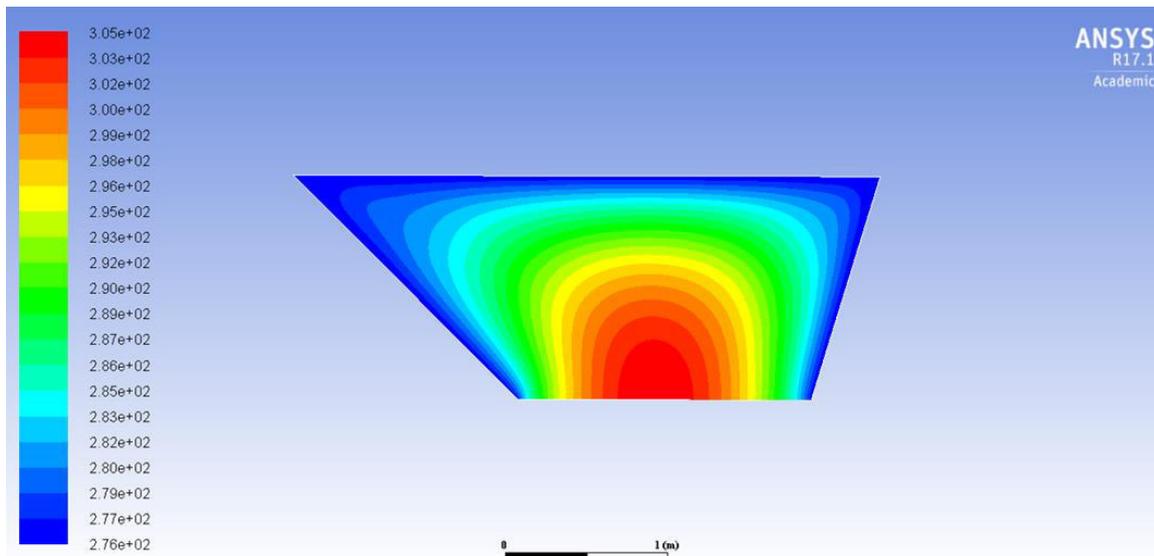


Abbildung 81: Temperaturprofil in der Schüttung des Nadel-Laub-Containers nach 25 Tagen, $T_{max} \sim 32 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Dementsprechend mussten verschiedene Quellterme, in Abhängigkeit von der Position innerhalb der Schüttung, für die Simulation verwendet werden. Der mittlere Quellterm, welcher die beste Übereinstimmung mit dem Temperaturverlauf an T7 aufwies, war im Maximum um den Faktor 2 größer als der Quellterm der für T1 die beste Übereinstimmung zeigte. Wie zuvor wird vermutet, dass die Wärmefreisetzungsrate eng mit der Verfügbarkeit von Sauerstoff gekoppelt ist und dadurch im oberen Bereich der Schüttung wesentlich höher ist.

Eine Auffälligkeit bei den Versuchen mit dem Nadel-Laub-Container bestand im verzögerten Anstieg der Temperaturen. An den Temperaturverläufen in Abbildung 82 wird dies deutlich. Eine zunehmende Wärmefreisetzungsrate tritt im Container erst nach zwei Tagen auf. Mit der vorgegebenen Abbaufunktion konnte dieses Verhalten in der Simulation nur bedingt abgebildet werden, weshalb die simulierten Temperaturen früher ansteigen als die im Container gemessenen. Die Verzögerung in der Wärmefreisetzung hängt auch mit der Zusammensetzung der Probe zusammen, da bei der TA/FI/PA-Mix eine derartiges Verhalten nicht beobachtet werden konnte. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass sich die biologischen Abbaubarkeiten von Nadel- und Laubholz voneinander unterscheiden.

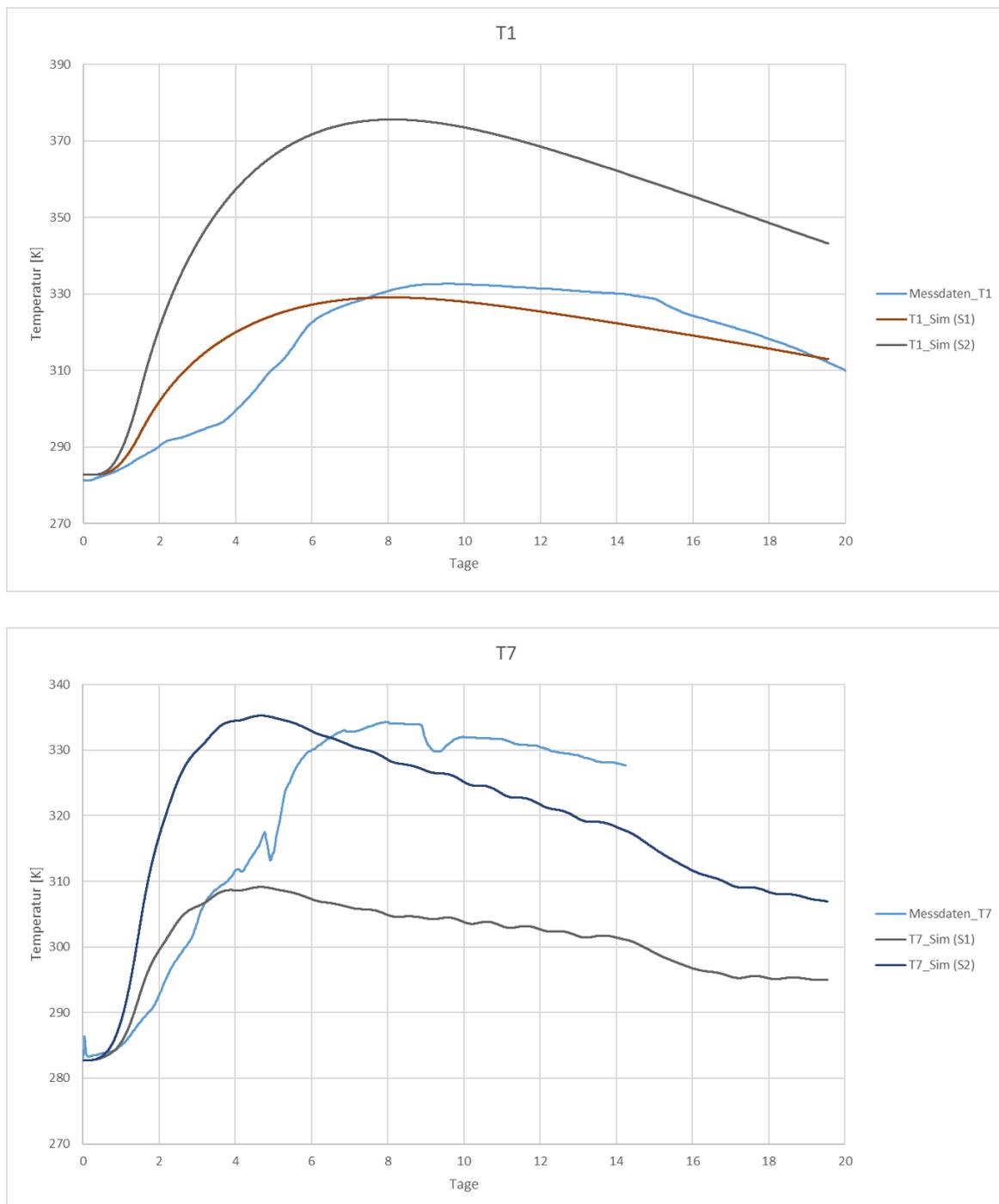


Abbildung 82: Temperaturverläufe an den Positionen T1 und T7 in der Simulation und gemessen im Container (Nh/Lh-Mix)

Bereits in den SEB-Versuchen mit Nadelholz zeigte sich ein leicht verzögerter Temperaturanstieg in den Messungen (vgl. Abbildung 62 - Abbildung 64). Auch die quantitative Betrachtung des Extraktgehaltes deutet auf einen Unterschied zwischen Nadel- und Laubholz hin. Bei dem Nh/Lh-Mix im Container lag der anfängliche Extraktgehalt bei 8,35 %,

bei der TA/FI/PA-Mix bei 3,64 %. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 5.4 müsste ein höherer Extraktgehalt zu einem schnelleren Anstieg der Sauerstoffumwandlungsrate (und damit zur Wärmefreisetzungsrate) führen, was bei den beiden Container-Proben allerdings nicht zutrifft. Daher dürfte auch entscheiden sein, um was für Extrakte es sich qualitativ in der Probe handelt.

5.8.3. Gegenüberstellung der aus SEB- und Containerversuchen gewonnenen Quellterme

Abbildung 83 zeigt die zeitlichen Verläufe der Wärmequellterme für die Simulation des Selbsterwärmungsprozesses in den drei SEBs und den beiden Containern. Zudem ist der Wärmequellterm, der sich aus der Sauerstoffumwandlungsrate des Glasversuchs mit Fichte + Rinde, 37 °C ergibt, zum Vergleich abgebildet. Anhand der Verläufe wird eine Einordnung der verschiedenen Materialien hinsichtlich des Selbsterwärmungspotentials vorgenommen.

Die größte Wärmefreisetzungsrate trat bei den Pappel-HS mit ca. 310 W/m³ auf und wurde zwischen Tag 1 und 2 erreicht. Der starke Anstieg auf die maximale Wärmefreisetzungsrate innerhalb der ersten Tage ist bei allen untersuchten HS-Proben zu beobachten, unabhängig von der Lagerungsform. Den langsamsten Anstieg der Wärmefreisetzungsrate weisen die Nh/Lh-HS auf. Deren simulierte Anstiegsrate liegt dabei sogar noch über der tatsächlichen Anstiegsrate, die erst nach 1-2 Tagen zunehmen sollte.

Die maximalen Wärmefreisetzungsraten beider Container-Proben liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den Pappel-HS und sind untereinander recht ähnlich (Nh/Lh-Mix = 298 W/m³ und TA/FI/PA-Mix = 270 W/m³). Diese Freisetzungsraten treten nahe der Schüttungsoberfläche auf und sind vermutlich auf eine gute, lokale Sauerstoffzufuhr zurückzuführen.

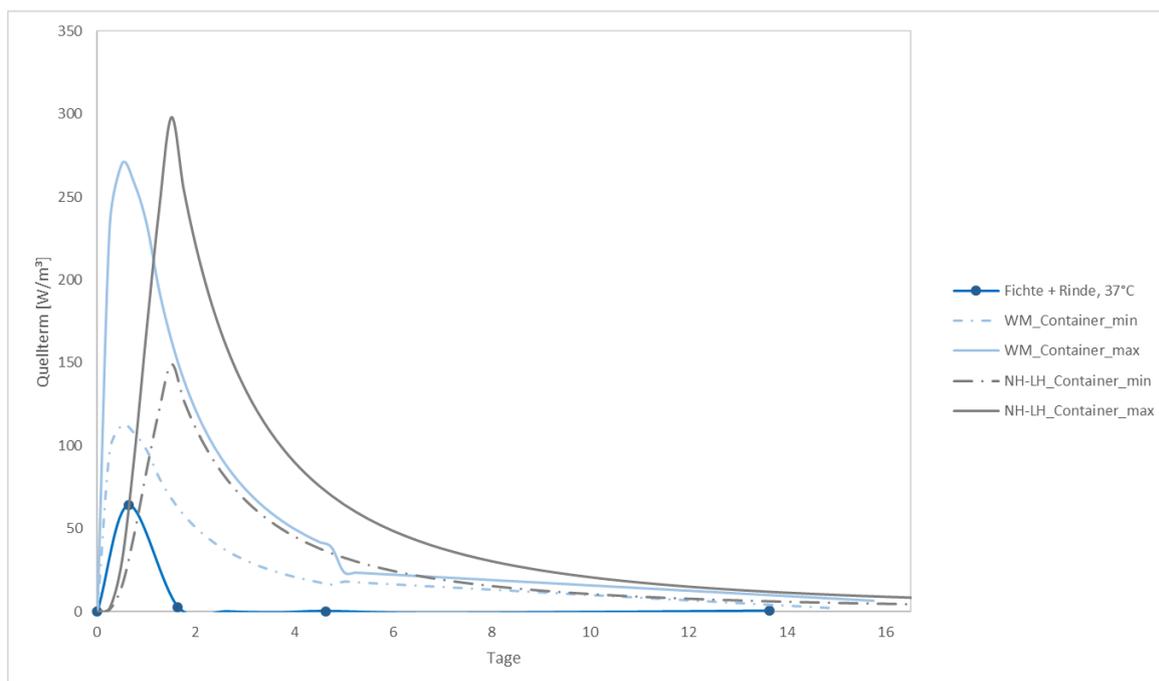
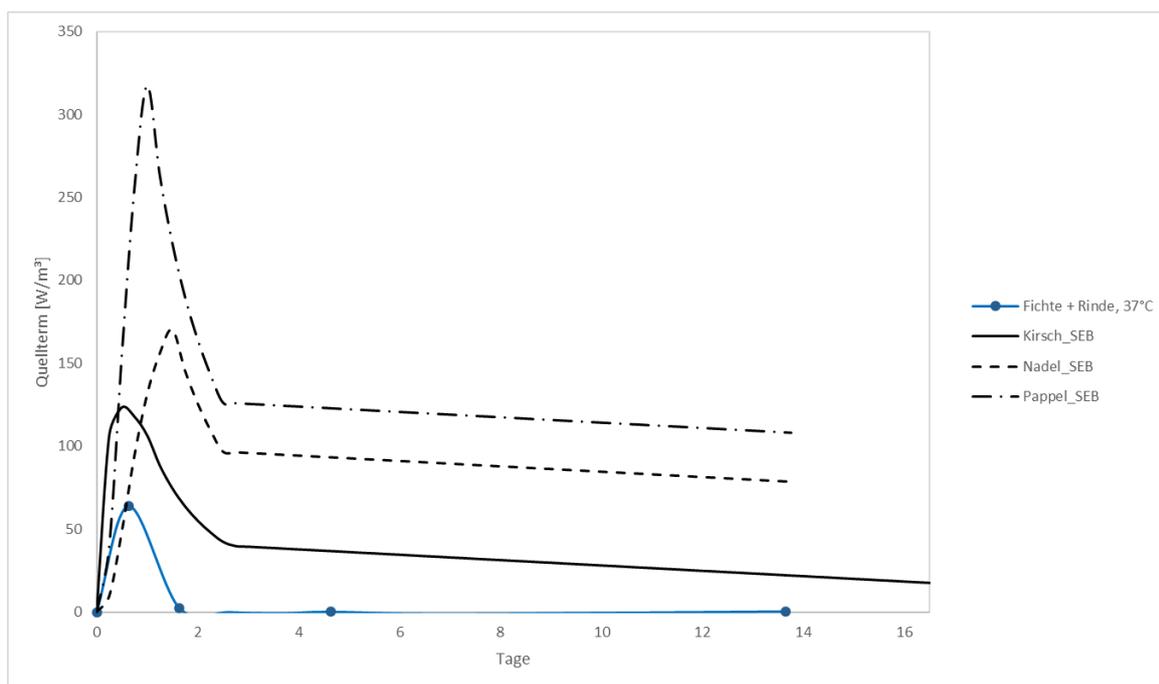


Abbildung 83: Wärmequellterme der SEBs (Oben) und Container Simulationen (Unten) sowie aus der Sauerstoffumwandlungsrate von Fichte+HS, 37 °C berechnet

Innerhalb der Schüttungen sind die Wärmefreisetzungsraten etwa halb so groß bei 110 – 150 W/m³. Die maximale Wärmefreisetzungsrates der Nadel-HS liegt bei 170 W/m³ und die von Pappel bei 123 W/m³.

Die Maximalwerte bestätigen die Praxiserfahrung: Je mehr Verunreinigungen wie Blätter, Nadel, Rinde im Schüttgut enthalten sind, desto anfälliger ist dieses für eine Selbsterwärmung. Von den untersuchten Proben waren die Nh/Lh-Mix und die TA/FI/PA-Mix am inhomogensten, womit die hohe Wärmefreisetzungsrate erklärt werden kann. Auch die Pappel-HS waren stark inhomogen. Ein deutlicher Unterschied in der Lagerungsform ist am Verlauf der Wärmefreisetzungsrate nach dem Maximum zu erkennen. In der SEB wird über einen längeren Zeitraum Wärme auf erhöhtem Niveau freigesetzt, welche mit leicht linear abflachendem Verlauf abnimmt. Die anhaltende Wärmefreisetzung ist darauf zurückzuführen, dass über das Lochblech einer SEB Sauerstoff in die Kleinschüttung diffundieren kann und im Großteil des eingenommenen Volumens umgewandelt wird.

Die aus der Sauerstoffumwandlungsrate berechnete Wärmefreisetzung im Glas ist am geringsten. Dies liegt daran, dass die Sauerstoffumwandlungsrate, bedingt durch die ab Tag zwei herrschenden anaeroben Bedingungen (O_2 -Konzentration = 0 %) stark absinkt. Die Gaszusammensetzung in Bodennähe eines Containers kann am ehesten mit der im Glas verglichen werden, da hier vermutlich als erstes anaerobe Bedingungen auftreten. Container-Simulationen zeigten (siehe 5.8) dass die O_2 -Konzentration nach einem Tag bei 5 – 7,5 % liegt und damit noch keine anaeroben Bedingungen erreicht sind. Die Wärmefreisetzungsraten beider Container liegen dementsprechend über der Wärmefreisetzungsrate der Glasversuche. Für die TA/FI/PA-Mix ist diese um den Faktor 1,8 höher und für den Nh/Lh-Mix um den Faktor 2,3. Die Glasversuche bilden also genau den Punkt in einer Schüttung ab, an dem die Sauerstoffzufuhr am stärksten limitiert ist und sich nach einem Tag erschöpft. In den äußeren Bereichen ist die Wärmefreisetzungsrate um den Faktor 4,2 (TA/FI/PA-Mix) bzw. 4,7 (Nh/Lh-Mix) höher als die Wärmefreisetzungsrate in den Glasversuchen.

5.9. Mikrobiologische Analysen

5.9.1. Durchgeführte Arbeiten

Das Ziel der Arbeiten war die quantitative und qualitative Analyse der mikrobiologischen Besiedelung (Eubakterien und Archaeen) der beprobten Holzhackschnitzel-Haufwerke, der Selbstentzündungs-Boxen, der Freilandcontainer und der Laborversuche sowohl in isothermen als auch in adiabatichen Kleinvolumenansätzen (Temperaturgradienten in Gläsern) in geschlossenen Systemen (Maßstab 1 Liter). Für alle Proben wurden neben den molekular-taxonomischen Analysen die Gesamtkeimzahlen KBE ermittelt (quantitative Analysen) sowie der prozentuale Wassergehalt bestimmt.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Versuchsreihen VI-V10, die Grundlage für die mikrobiologischen Analysen waren.

Versuch Nr.	Datum	Holzproben-Herkunft	gemessene Parameter	Sequenzierungen	Bemerkungen
Bu(1)	18.7. – 29.8. 2017	SEB	KBE, Wassergehalt	Start- und Endpunkt	Testphase, Primerdesign, DNA-Extraktion
Nh-Mix(1)	18.7. – 29.8. 2017	SEB	KBE, Wassergehalt	Start- und Endpunkt	Testphase, Primerdesign, DNA-Extraktion
Bu(3)	8.11.2017 – 10.1.2018	SEB	KBE, Wassergehalt	Startpunkt	Testphase, Primereffizienz Archaea
Es(1)	14.11.2017 – 30.1.2018	SEB	KBE, Wassergehalt	alle PEs, Eubakterien und Archaeen	Probenahme 3-wöchig
Nh-Mix(3)	6.3. – 3.5. 2018	SEB	KBE, Wassergehalt	alle PEs, Eubakterien und Archaeen	Probenahme 3-wöchig
K	11.7. – 22.8. 2018	Gläser, isotherm	KBE, Wassergehalt	alle PEs, Eubakterien und Archaeen	4 Lager-Temperaturen der Gläser, Inkubation Entnahmen: mesophil, thermophil, anaerob, aerob
TaFiPa Mix	11.2. – 26.2. 2019	Container	KBE, Wassergehalt	Startzeitpunkt	Brandschaden → keine weiteren Sequenzen
TaFiPa Mix	11.2. – 26.2. 2019	Gläser, adiabatich	KBE, Wassergehalt	Startzeitpunkt	Brandschaden → keine weiteren Sequenzen

Versuch Nr.	Datum	Holzproben-Herkunft	gemessene Parameter	Sequenzierungen	Bemerkungen
Nh/Lh Mix	20.3. – 5.4. 2019	Container	KBE	alle PEs, nur Eubakterien	Sequenzen der vermehrungsfähigen Keime (aus KBE), wöchentliche Probennahme
Nh/Lh Mix	20.3. – 5.4. 2019	Gläser, adiabatisch	KBE	alle PEs, nur Eubakterien	Sequenzen der vermehrungsfähigen Keime (aus KBE)

KBE: Kolonie-bildende Einheiten (Maß für den Bakterientiter pro g Holz), PE: Probenentnahme, SEB: Selbstentzündungsbox

Bestimmung des Wassergehaltes

Für die Bestimmung des Wassergehaltes der Analysenproben wurden für jeden Ansatz 2 x 10 g Holzhackschnitzel (nass) in jeweils einem Becherglas eingewogen (Doppelbestimmung). Die Holzhackschnitzel wurden anschließend für 2 Tage bei 95 °C im Trockenschrank inkubiert, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen. Die Proben wurden dann weiter für 24 Stunden (bis zur Gewichtskonstanz) bei 95 °C inkubiert und nochmals gewogen. Der Wassergehalt wurde über den Quotienten aus der Gewichts­differenz nass-trocken in g und der Einwaage in g als % H₂O berechnet:

$$\text{Wassergehalt} = 100 \cdot \frac{m_{\text{nass}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{nass}}} [\%] \quad \text{Formel 4}$$

Quantifizierung der mikrobiellen Besiedelung

Für die quantitativen mikrobiologischen Arbeiten sind vor Projektbeginn bereits Protokolle erarbeitet worden. Da die Mikroorganismen häufig die Holzoberfläche in festen Biofilmen besiedeln, worden in der Anfangsphase des Projektes (erste 6 Monate) zur möglichst reproduzierbaren Quantifizierung Laborprotokolle mit fraktionierten Wasch-, Rüttel- und Zentrifugationsschritten ausgearbeitet. Die dann in einem Natriumphosphat befindlichen Organismen wurden in Verdünnungsreihen (bis 10⁻⁶) vereinzelt und in Doppelansätzen auf R2A-Agarplatten ausplattiert. Je nach Probe wurden mesophile (37 °C) und thermophile (60 °C) sowie aerobe und anaerobe (Inkubation in der GENbox anaer, Biomérieux) Keime getrennt inkubiert und ausgezählt. Die Zahl der vermehrungsfähigen Keime wird bezogen auf 1 g HS (Trockengewicht) angegeben.

Qualitative Analysen der mikrobiellen Besiedelung

Neben der quantitativen Datenerhebung mikrobieller Besiedelung und Sukzession in HS lag ein Hauptaugenmerk des hier dargelegten Teilprojektes in der Analyse bzw. der molekularen

taxonomischen Einordnung der Gruppen von Mikroorganismen, die die HS unter verschiedenen Lagerbedingungen sowohl in Freilandschüttungen als auch in definierteren Kleinvolumenansätzen im Labor besiedeln und sich dort vermehren bzw. einer Sukzession unterworfen sind. Hierfür gibt es zwei grundsätzliche Möglichkeiten: (1) die 16SrDNA-Analyse von extrahierten Gesamt-Misch-Genomen aus den HS-Proben, und (2) die Isolierung und Anzucht von Reinkulturen aus den HS und die molekulare Speziesbestimmung aus der Reinkultur-DNA.

Genom(16SrDNA)-Analysen direkt aus den HS

Um eine qualitative, also taxonomische Analyse der Mikrobiome der HS (Holzhackschnitzel)-proben durchzuführen, muss zunächst die Gesamt-DNA direkt aus den erhaltenen Proben extrahiert werden. Die extrahierte DNA wird als *template* für die anschließenden Polymerasekettenreaktionen (PCR) zur Amplifizierung der 16SrDNA eingesetzt. In den bereits erwähnten 6-monatigen Testversuchsreihen wurden sowohl die am besten geeigneten Primerpaare für die PCR ermittelt (Eubakterien, Archaea/Methanogene) als auch die DNA-Extraktion aus den HS-Proben optimiert. Für die Eubakterien wurde standardmäßig die Paarung 341-1509 eingesetzt, die weite Teile der bakteriellen taxonomischen Gruppen abdecken kann. Für die Archaea/Methanogenen ergaben sich aus den Vorexperimenten zwei Primerpaare (Arch519-1041/4FA-1492) als brauchbar. Die Archaea besitzen eine ungleich größere 16SrRNA-Sequenzvariabilität als die Eubakterien, so dass man diese Prokaryonten nicht mit einem oder wenigen Primern hinreichend abdecken kann. Aus Kapazitätsgründen wurde der Fokus daher auf die Methanogenen gelegt, von denen vermutet wird, dass sie eine Rolle bei den Selbstentzündungsprozessen spielen könnten. Die aus den Gesamt-DNA-Proben erhaltenen PCR-Produkte wurden auf Agarosegelen analysiert, aus den Gelen isoliert und in T-*overhang*-Plasmide (pGEM-T, Promega) ligiert. Die Ligationsansätze wurden transformiert und die Einzelklone in Blau-Weiß-Screens gewonnen, aus denen in Minipreps die Plasmide isoliert und die 16SrDNA-Inserts sequenziert wurden (Auftragssequenzierung über Barcodesystem, Seqlab-Microsynth).

Die Extraktion bakterieller Nukleinsäuren aus den vorliegenden Holzproben stellte eine besondere Herausforderung dar, da die in den Hölzern und den weiteren Bestandteilen der Proben (Blätter bzw. Nadeln, Rinde, Böden und Sände) enthaltenen Inhaltsstoffe (Terpene, Huminsäuren, Carbonsäuren, Silikate, aber auch Pflanzenzellen) die Isolation der DNA negativ beeinflussen kann. Sind in einer Probe beispielweise viele grüne Pflanzenbestandteile

enthalten, so werden mit den Bakterien auch die Pflanzenzellen aufgeschlossen und man erhält ein Gemisch aus pflanzlicher und prokaryontischer DNA. Insbesondere die pflanzliche Chloroplasten-DNA weist hohe Sequenzhomologien zu bakterieller, genomischer DNA auf, was zu einem sehr hohen Mehraufwand führen kann, da die entsprechenden Pflanzensequenzen erst nachträglich in der Analysesoftware ausgefiltert werden könnten. Zur Vermeidung dieser Problematik wurden die Primersequenzen für die PCR-Ansätze so gewählt, dass möglichst erst gar keine Amplifikation der Chloroplasten-DNA stattfand. Dies bedingte zwar, dass bestimmte Bakteriengruppen kaum erfasst werden konnten (z. B. einige Untergruppen der Purpurbakterien und Cyanobakterien); diese Bakteriengruppen spielen jedoch bei der Problemstellung der Selbstentzündung von HS vermutlich keine oder nur eine untergeordnete Rolle.

Die Sequenzen der Einzelklone wurden mit Hilfe der BLAST-Software analysiert. Die erhaltenen weit über tausend Datensätze zeigten, dass bestimmte Bakteriengruppen besonders häufig auftraten. Diese wurden folglich als besonders relevant in der Gesamtgenomzusammensetzung der jeweiligen Probe eingestuft. Für eine übersichtliche und aussagekräftige Darstellung werden daher im Ergebnisteil auch nur diese Gruppen aufgeführt, zumal die Absicherung der Sequenz-Analyse bis auf Speziesebene einen nicht vertretbaren finanziellen und zeitlichen Mehraufwand bedeutet hätte. Als große taxonomische Prokaryonten-Gruppen, die in den Ergebnissen dargestellt werden, wurden folgende ausgewählt:

- Archaea/Methanogene
- α -Proteobakterien
- β -Proteobakterien
- γ -Proteobakterien, unterschieden in NE (Nicht-Entero-) und E (Enterobakterien)
- Firmicutes-Bacilli
- Firmicutes-Clostridia
- Actinobakterien
- Bacteroidetes.

Genom(16SrDNA)analysen aus Reinkulturen

Im Laufe des Projektes wurde offensichtlich, dass die Genomanalysen direkt aus den Holzhackschnitzeln einen so großen personellen und experimentellen Aufwand darstellen, dass diese mit den verfügbaren Ressourcen bei dem hohen Probenaufkommen nicht ausreichend bearbeitet werden können. Insbesondere für die Proben des letzten Jahres wurde daher der

Schwerpunkt, wie es auch mit dem Projektkoordinator besprochen worden war, auf die taxonomische Analyse der vermehrungsfähigen Keime gelegt. Dies ergibt eine praktikable Datenmenge, die trotzdem noch eine gute Aussagekraft besitzt. Man erzeugt aufgrund der limitierten Anzuchtbedingungen im Labor zwar eine gewisse Selektivität, aber man hat den Vorteil, dass nur die Daten der tatsächlich sich vermehrenden Prokaryonten aus den Proben bekommt. Eine Vermehrungsfähigkeit ist eine unabdingbare Voraussetzung für nennenswerte Stoffwechselaktivität, die wiederum natürlich die zentrale Rolle für die Entstehung relevanter metabolischer Produkte wie Methan, Wasserstoff, zyklischer Verbindungen, Säuren und Alkoholen spielen. Nur wenn Keime sich zumindest lokal in „Hotspots“ von Haufwerken deutlich durchsetzen und vermehren können, kann man davon ausgehen, dass sie einen Einfluss auf den Selbstentzündungsprozess bzw. die zugrundeliegenden vorgeschalteten Prozesse haben.

Für die Analysen der vermehrungsfähigen Keime wurden daher aus den HS-Proben Reinkulturen unter verschiedenen Bedingungen (37 °C, 60 °C, aerob, anaerob) gewonnen, die genomische DNA aus den Einzelkolonien extrahiert, PCR-Ansätze mit den verschiedenen Primerpaaren durchgeführt und die isolierten PCR-Fragmente direkt zur Sequenzierung gegeben. Die aus den Reinkulturen ermittelten Keime wurden analog zu den direkt aus den HS ermittelten Organismen in tabellarischer Form, eingeteilt in die wichtigsten taxonomischen Gruppen (s. Genom(16SrDNA)-Analysen direkt aus den HS). dargestellt.

Versuche in den SEB-Boxen

Die SEB-Boxen (Projektpartner Institut für Agrartechnik, ATS, Uni Hohenheim) bilden den Startpunkt des Projektes. Anhand verschiedener Versuchsreihen mit unterschiedlichen Holzsorten/gemischen wurde die Keimzahlentwicklung relativ engmaschig (wöchentliche Probennahme) und für mesophile (37 °C) und thermophile (60 °C) Keime getrennt analysiert. Diese anfänglichen Versuchsreihen (Tabelle 13, Versuche Nr. V1-V3) dienten zudem der Optimierung der DNA-Extraktionsmethode und der PCR-Bedingungen (Primer-Design). Es zeigte sich, dass das Probenaufkommen bei wöchentlicher Probennahme für die geplanten mikrobiologischen Analysen zu hoch war. Die Proben müssen frisch und sehr zeitnah (direkt am Tag der Probennahme) verarbeitet werden. Es hatte sich in Vorversuchen gezeigt, dass eine Lagerung von Proben bei 4 °C oder auch bei -20 °C zu einer erheblichen Veränderung der Keimzahlen und einer starken Verschiebung der taxonomischen Zusammensetzung führte und daher nicht zielführend war.

Die molekularbiologischen Analysen (DNA-Extraktion, PCR, Klonierung, Plasmidpräparationen, Sequenzanalysen) einer Probe benötigen deutlich mehr als eine Woche Zeit, so dass ein Verzug unvermeidlich wäre. Es hatte sich in den Versuchen V1 und V2 auch gezeigt, dass die Keimzahlen erst nach mehreren Wochen deutliche Sukzessionen aufweisen, so dass die Zeitspanne einer Versuchsreihe ab Versuch V3 verlängert wurde bei Verringerung der Probennahmefrequenz.

Insgesamt wurden nach den beiden SEB-Vorversuchen (V1 und V2) drei SEB-Versuche (V3, V4 und V5) mit unterschiedlichen Hölzern (Laub- Nadel, Mischholz, sortenreines Eschenholz) vollumfänglich mikrobiologisch analysiert (Wassergehalt, KBE jeweils mesophil und thermophil, Taxonomie Methanogene und Eubakterien).

Versuche in isothermen Kleinvolumenansätzen (1-Liter-Gläser)

Für die Modellierung und Simulation der physikalisch-chemischen Prozesse stellt sobald auch biologische Komponenten (in diesem Fall die Vermehrung, das Absterben und die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen) beteiligt sind, die Festsetzung und Anpassung von Quell- und Senktermen eine große Herausforderung dar. Die HS-Freilandhaufwerke sind für eine Wärme- und Entropiebilanzierung umso komplizierter, da sie keine geschlossenen, einheitlichen Systeme darstellen. Im Rahmen des Projektes wurde daher versucht, durch Ansätze in geschlossenen, definierten Kleinvolumenbehältern die Modellierung besser möglich zu machen. Analog zu diesen Ansätzen (Projektpartner LEAT, Uni Bochum) wurden auch für die mikrobiologischen Analysen 1L-Glasgefäße mit 300 g HS gefüllt, welche zusätzlich mit Glaskugeln überschichtet wurden.

Die einzelnen Versuchsreihen wurden jeweils isotherm bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Festgelegt wurden die Inkubationstemperaturen für die Gläser bei 37 °C, 50 °C, 60 °C und 80 °C. Die Gläser waren fest verschlossen und wurden zu den vorher bestimmten Entnahmezeitpunkten (ca. alle 3 Wochen) jeweils zur Gänze aus dem Inkubator genommen und die diversen Analysen durchgeführt. Zu Beginn war eine entsprechend große Zahl von Gläsern in den Inkubator eingestellt worden. Die entnommenen Gläser waren also bis zur Beprobung dementsprechend nicht geöffnet worden.

Von allen Gläsern der vier Versuchsreihen von V6 K (mit jeweils 5 Probeentnahmen) wurden neben den Wassergehalten die KBEs auf R2A-Agarplatten bei 37 °C (mesophile Keime) und bei 60 °C (thermophile Keime) in Parallelansätzen in der Anaerobenkammer sowie bei

normalem Luftsauerstoffgehalt bestimmt. Von jeder Probe wurde zusätzlich die Gesamt-DNA extrahiert und molekulartaxonomisch analysiert.

Versuche zu den adiabatischen Ansätzen in Glasgefäßen

Da die Ergebnisse aus den isothermen Gläserversuchen zeigten, dass die mikrobiologische Aktivität bzw. die Keimzahl insbesondere bei den beiden höheren Inkubationstemperaturen (60 °C und 80 °C) bereits ab dem zweiten Entnahmezeitpunkt dramatisch gesunken war, wurde in den folgenden Kleinvolumenansätzen (V8 und V10) adiabatisch gearbeitet. Die Gläser wurden hierfür wieder mit HS-Proben befüllt und in Temperaturgradienten-Experimenten eingesetzt. Die Vermutung lag nahe, dass die isothermen Versuche die Verhältnisse im Freiland nicht widerspiegeln und insbesondere nicht die mikrobielle Sukzession der taxonomischen Zusammensetzung, die sich in einer schrittweisen Temperaturerhöhung besser darstellt. Die Temperaturgradientexperimente wurden in einer ersten Versuchsreihe (V8) mit verschiedenen Temperaturerhöhungen (2 °C, 4 °C bzw. 8 °C pro Tag) durchgeführt. Es zeigte sich, dass eine Erhöhung um mehr als 8 °C pro Tag einen zu steilen Gradienten ergab, so dass die Zahl der lebenden Keime schon ab der zweiten Probennahme drastisch gesunken war. Hingegen war ein Gradient von 2 °C pro Tag offenbar zu flach und es zeigte sich keine nennenswerte Veränderung der KBE (s. a. Ergebnisteil). Daher wurde die zweite adiabatische Versuchsreihe V10 auf eine mittlere Temperaturerhöhung von 4 °C pro Tag beschränkt. Dieser Temperaturverlauf bildet auch eher die Verhältnisse in den Freilandhaufwerken (bzw. im parallel durchgeführten Containerversuch) und in den SEB-Boxen ab. Neben der Zahl der vermehrungsfähigen Keime wurde eine detaillierte molekulartaxonomische Analyse der Einzelkolonien bzw. Reinkulturen durchgeführt (Qualitative Analysen der mikrobiellen Besiedelung). Dieser Ansatz diente zudem der Untersuchung der Vergleichbarkeit der adiabatischen Gläserversuche mit einem entsprechenden Freilandansatz (Versuche in Freilandcontainern) der mit den gleichen HS befüllt und zu denselben Entnahmezeitpunkten beprobt und analysiert wurde.

Versuche in Freilandcontainern

Für die Versuche in den Freilandcontainern (V7 und V9; s.a. Teil ATS, Agrartechnik Hohenheim) wurde ein frisch gehäckseltes, praxisübliches Gemisch aus verschiedenen Laub- und Nadelhölzern verwendet. Diese HS-Mischung war dasselbe Ausgangsmaterial wie die HS für die Kleinvolumenansätze V8 und V10, da in diesen Ansätzen die Vergleichbarkeit der Gläseransätze mit den Freilandhauswerken (bzw. Containerversuchen) ermittelt werden sollte. Die Proben aus dem Container wurden dabei zentral aus einer Tiefe von 60 cm entnommen.

Die molekular-taxonomische Analyse wurde daher auch für die Proben aus den Containern an den vermehrungsfähigen Keimen durchgeführt. Bestimmt wurden zudem für jede Probe der Wassergehalt sowie die Gesamtkeimzahl. Über den Versuchszeitraum von jeweils etwa 6 Wochen wurden 5 Proben (ATS, Agrartechnik) gezogen. Es wurden zwei Versuchsreihen (V7/8, V9/10) hintereinander durchgeführt. Für die erste Versuchsreihe konnten jedoch nur die taxonomischen Daten für den Startzeitpunkt und die KBE ermittelt werden, da die weiteren Proben durch einen Laborbrand vernichtet wurden.

Analog zu den Temperaturgradienten-Gläserversuchen (5.9.1.6.) wurden jeweils auch von den Container-Proben extrahierte bzw. abgelöste Keime unter vier verschiedenen Bedingungen gezüchtet, quantifiziert und taxonomisch analysiert:

1. Aerob 37 °C
2. Aerob 60 °C
3. Anaerob 37 °C
4. Anaerob 60 °C

Ziel war es, eine Übersicht über die Entwicklung sauerstoffabhängiger und sauerstoffempfindlicher mesophiler und thermophiler Bakterien zu erhalten.

Zusammenfassend wurden also folgende Parameter für die Containerproben sowie für die adiabatischen Gläserproben (1.6) erhoben:

- Bestimmung des Wassergehaltes
- Ermittlung der Keimzahl pro g Holzmaterial, jeweils getrennt für mesophile Keime (37 °C) und thermophile Keime (60 °C), jeweils inkubiert unter anaeroben und aeroben Bedingungen
- Isolierung von Einzelklonen (aus Reinkulturen vermehrungsfähiger Keime) und Extraktion der genomischen DNA aus jeder Probe
- Ermittlung der 16SrDNA-Sequenz
- 16SrRNA-Sequenzanalyse (BLAST)

5.9.2. Ergebnisse

Wassergehalt

Der Wassergehalt der Proben blieb in allen untersuchten Fällen über den gesamten Probenentnahmezeitraum meist relativ konstant. Erwartungsgemäß schwankte der Wassergehalt in den geschlossenen Systemen (Gläserversuche) weniger stark im Vergleich zu den offenen Systemen (Container, SEB-Boxen). Die Werte lagen immer deutlich über den für uneingeschränkte biologische Aktivität bzw. Bakterienwachstum notwendigen Wassermengen. Nur in Ausnahmefällen wurden geringere Wasseranteile um 10 % gemessen. Allerdings spielt für das Bakterienwachstum auch die Wasseraktivität die entscheidendere Rolle, die je nach physikalischer Beschaffenheit und Zusammensetzung der HS lokal recht unterschiedlich sein kann.

SEB-Boxen

Versuch V1 (Bu 1)

Wie die Graphik in Abbildung 84 zeigt, schwankt über Versuchszeitraum von ca. 6 Wochen der Wassergehalt der Buche-HS in der SEB Box nur leicht zwischen 18 und 24 %.

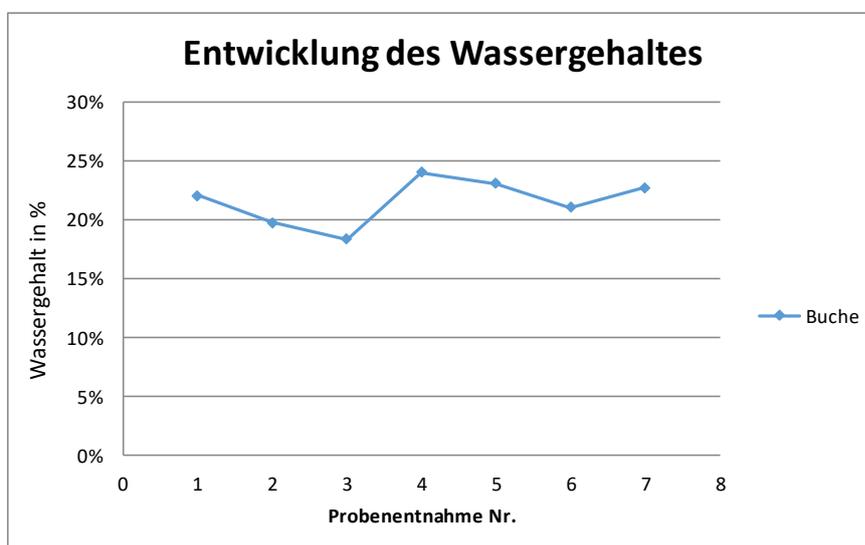


Abbildung 84: Zeitlicher Verlauf des Wassergehaltes in % (w/w) im Versuch V1 Bu(1), wöchentliche Probenentnahme. P1 entspricht dabei dem Startpunkt (Zeitpunkt der Einlagerung)

Ab dem dritten Messpunkt ist eine leichte Erhöhung zu sehen, die sich aber im Verlaufe der folgenden Messungen wieder auf den Anfangswert einpendelt. Diese leichten Schwankungen haben sicher nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die biologische Aktivität.

Versuch V2 (Nh-Mix 1)

Für diesen Parallelansatz (Abbildung 85) wurde eine SEB mit Buche-Kieferholz-Misch-HS befüllt.

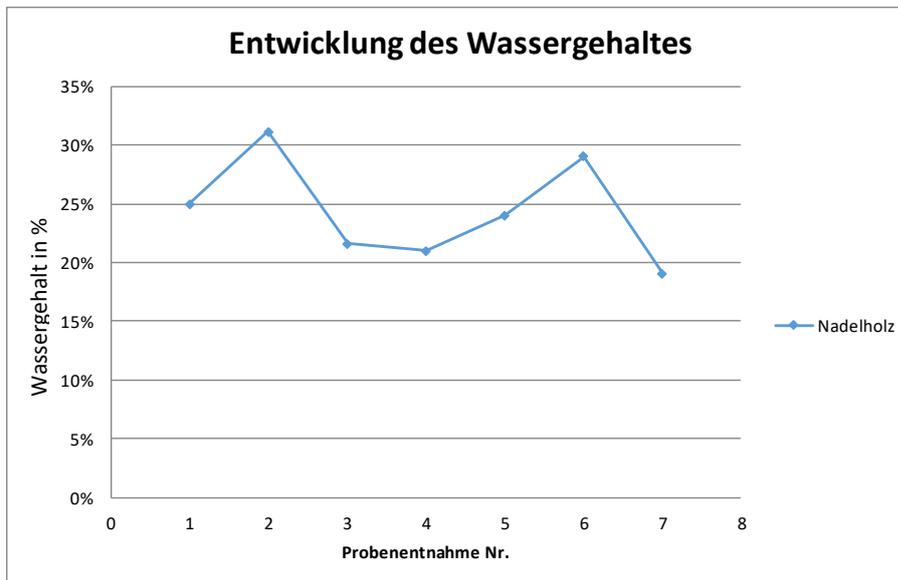


Abbildung 85: Zeitlicher Verlauf des Wassergehaltes in % (w/w) im Versuch V2 Nh-mix (2), wöchentliche Probenahme

Hier ist der Wassergehalt im Vergleich zu V1 etwas höher und unterliegt auch stärkeren Schwankungen. Dies ist vermutlich begründet im höheren Blatt/Nadelanteil der HS-Schüttung.

Versuch V3 (Bu 3)

Auch in diesem Versuchsansatz wurde Mischholz eingesetzt. Man sieht deutlich, dass ab dem zweiten Messpunkt der Wassergehalt stark auf nur knapp über 10 % absinkt (s. Abbildung 86). Man kann hier von Wasseraktivitäten um 0,8 ausgehen, die ein Bakterienwachstum der meisten relevanten Keime, insbesondere auch von Proteobakterien nicht mehr zulässt. Zu bedenken ist bei diesem Ansatz, dass die Lagerungsdauer der HS in den SEB-Boxen auch deutlich länger als in V1 und V2 war. Das Absinken des Wassergehaltes wurde erst ab einer Lagerungsdauer von mehr als 6 Wochen festgestellt.

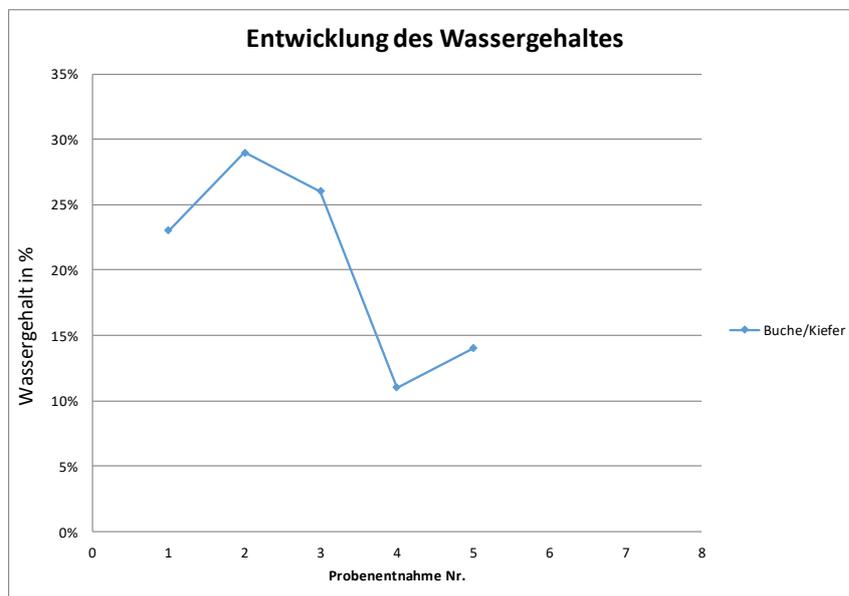


Abbildung 86: Zeitlicher Verlauf des Wassergehaltes in % (w/w) im Versuch V3 Bu(3), wöchentliche Probennahme.

Versuch V4 (Es1)

Die Entwicklung des Wassergehaltes für die sortenreinen Esche-HS des V4 stellt sich deutlich anders dar als für die vorangegangenen Versuche. Bei einem schon eher hohen Startwert von 28 % steigt der Wassergehalt in den Proben stark, bis er nach etwa 3 Monaten einen Höchststand von gut 45 % erreicht hat, um danach wieder schnell zu sinken.

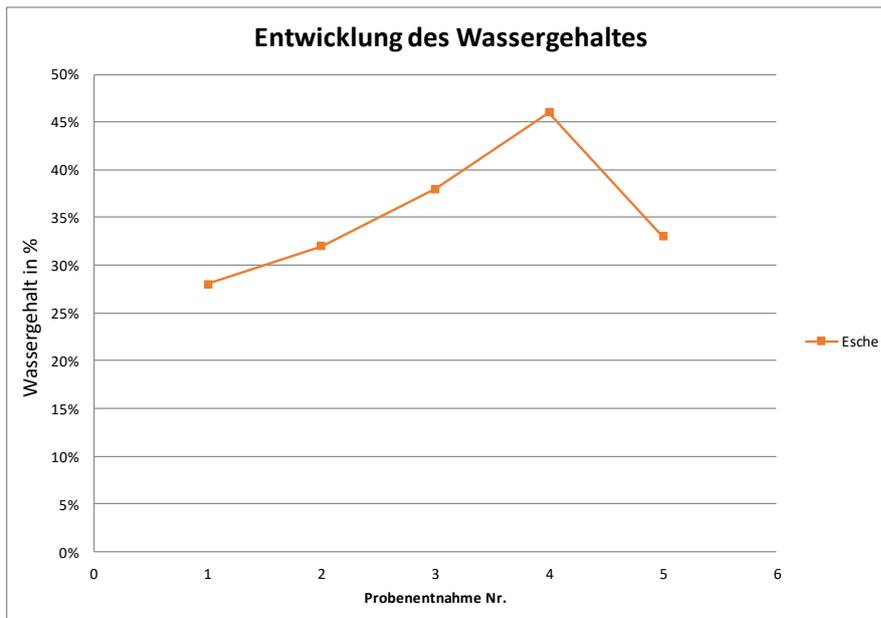


Abbildung 87: Zeitlicher Verlauf des Wassergehaltes in % (w/w) im Versuch V4 Es(1), 3-wöchentliche Probennahme

Da kein nennenswerter Wassereintrag in die SEB-Boxen von außen stattgefunden hat (überdachter Standort), ist dieser Effekt höchstwahrscheinlich auf Kondensationsprozesse innerhalb der SEB-Box zurückzuführen. Die Boxen bzw. die HS-Schüttungen wurden von unten beheizt und in der kalten Jahreszeit kondensiert der aufsteigende Wasserdampf in den oberen Schichten der HS, in denen die Proben genommen wurden. Stimmig sind die dazu kongruent steigenden KBE-Werte (s. Keimzahlbestimmungen).

Versuch V5 (Nh-Mix 3)

Ein von V4 deutlich verschiedenes Bild zeigt der folgende SEB-Ansatz mit Nadelmischholz (Nh-Mix3). Hier sinkt der Wassergehalt der Proben im Versuchsverlauf bis auf die erste Phase kontinuierlich (Abbildung 88). Damit einhergehend findet man entsprechend sinkende KBE-Werte (Abbildung 96).

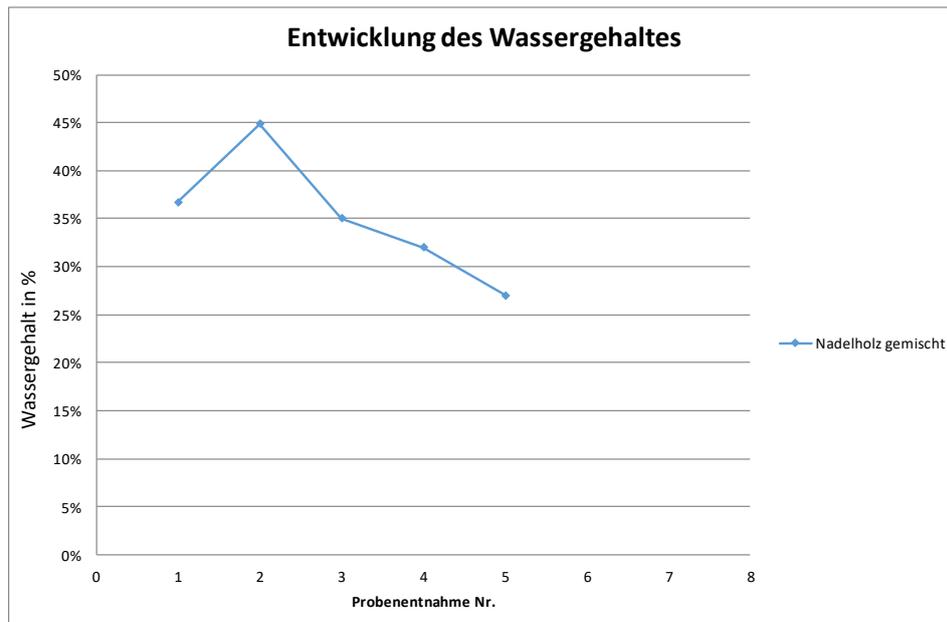


Abbildung 88: Zeitlicher Verlauf des Wassergehaltes in % (w/w) im Versuch V5 Nh-Mix (3), 3-wöchentliche Probennahme

In V4 (Versuchszeitraum Nov-Jan) wurde ein steigender Wassergehalt, vermutlich aufgrund von Kondensationsereignissen in der Schüttung beobachtet. V5 wurde in den wesentlich wärmeren Frühjahrsmonaten durchgeführt, so dass es wahrscheinlich ist, dass das Wasser aus der SEB-Box evaporiert ist.

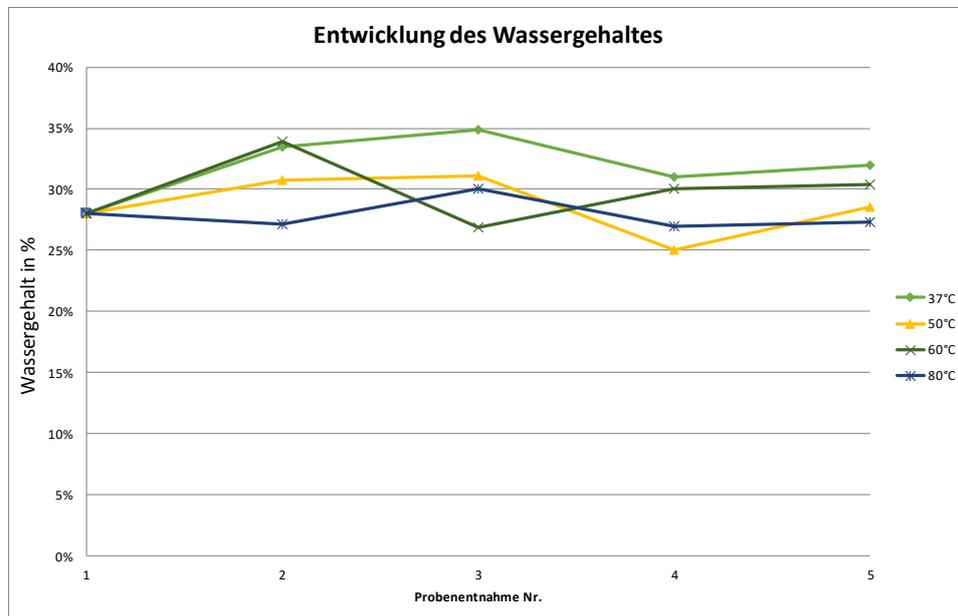
*Kleinvolumenansätze (Gläser) und Freilandcontainer***Versuch V6 (K) G**

Abbildung 89: Zeitlicher Verlauf des Wassergehaltes in % (w/w) im Versuch V6 K, isotherme Gläseransätze, Kurven getrennt für die vier Inkubationstemperaturen 37 °C (grün), 50 °C (gelb), 60 °C (oliv) und 80 °C (blau).

Für Versuch V6 K sind vier verschiedene Kurven für den Wassergehalt dargestellt, da diese Versuchsreihe in isothermen Ansätzen in geschlossenen Glasgefäßen durchgeführt wurde. Es ist sehr deutlich, dass der Wassergehalt zwar etwas schwankt, aber keinerlei Tendenzen zu erkennen sind, unabhängig von der Inkubationstemperatur. Dies ist auch zu erwarten, da die Gefäße über den gesamten Inkubationszeitraum hinweg fest verschlossen waren und kein Flüssigkeits- oder Gasaustausch stattfinden konnte. Die biologisch relevante Wasseraktivität unterscheidet sich jedoch in Abhängigkeit von der Temperatur und stellt daher neben der Temperatur per se eine weitere Ursache für das steilen Absinken der KBEs in diesen Ansätzen dar (vgl. Abbildung 97 bis Abbildung 100).

Versuch V7 Ta/Fi/Pa-Mix) C

Die Versuche V7 und V8 stellen Parallelexperimente für den Vergleich Freiland (Container V7) und Labor (Gläser V8) dar. Für V7 konnten nicht alle Bestimmungen durchgeführt werden, da die Probennahme (ATS) nicht zeitnah erfolgt ist. Aus Abbildung 90 geht jedoch hervor, dass der Wassergehalt Schwankungen aufweist, die jedoch keine Tendenz erkennen lassen.

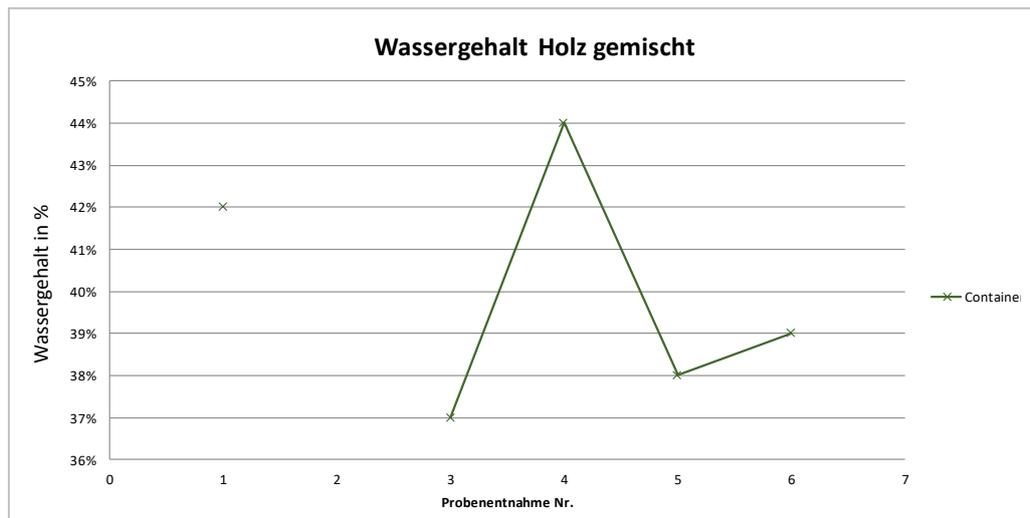


Abbildung 90: Zeitlicher Verlauf des Wassergehaltes in % (w/w) im Versuch V7C TaFiPa-Mix, 3-wöchentliche Probennahme

Insgesamt ist der Wassergehalt jedoch immer eher im höheren Bereich angesiedelt im Vergleich mit den SEB-Boxen. Dies ist zu erwarten, da der Container in einem nicht-überdachten Bereich aufgestellt war.

Versuch V8 (TaFiPa-Mix) G

Der zu V7 gehörige adiabatische parallele Gläserversuch ist in Abbildung 91 dargestellt.

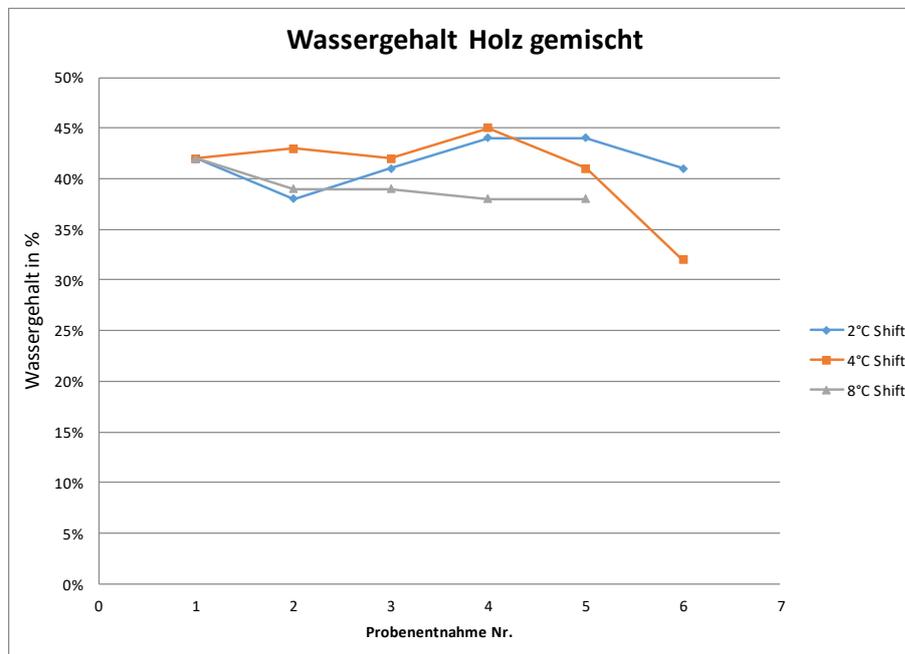


Abbildung 91: Zeitlicher Verlauf des Wassergehaltes in % (w/w) im Versuch V8 TaFiPa-Mix, adiabatische Gläserversuche, Temperaturshifts alle 24 Stunden; wöchentliche Probennahme.

Es zeigt sich für die ersten 5 Messwerte eine hohe Konstanz der Wassergehalte. Für die 4 °C-Gradient-Proben ist der letzte Wert recht niedrig. Dies ist möglicherweise durch die Probennahme bedingt. Da ja ein Gemisch aus Laub- und Nadelhölzern vorlag, liegt in dieser Probe eventuell ein etwas anderes Laub-Nadelholzverhältnis vor. Der Wassergehalt ist jedoch noch immer sehr weit von einer so geringen Feuchte entfernt, dass ein größerer Einfluss auf die biologische Aktivität zu erwarten wäre.

Versuch V9 (Nh/Lh-Mix) C/Versuch V10 (NH/Lh-Mix) G

Diese Proben zum Wassergehalt wurden leider durch den Laborbrand vernichtet und fehlen daher in der Aufstellung.

5.9.3. Keimzahlbestimmungen

Die Keimzahlen wurden durch Auszählen der aus den frischen HS gewonnenen Mikroorganismensuspensionen in Verdünnungsreihen auf R2A-Agarplatten in koloniebildenden Einheiten (KBE) pro g Holz (Trockenmasse) bestimmt.

SEB-Boxen

Versuch V1 (Bu 1)

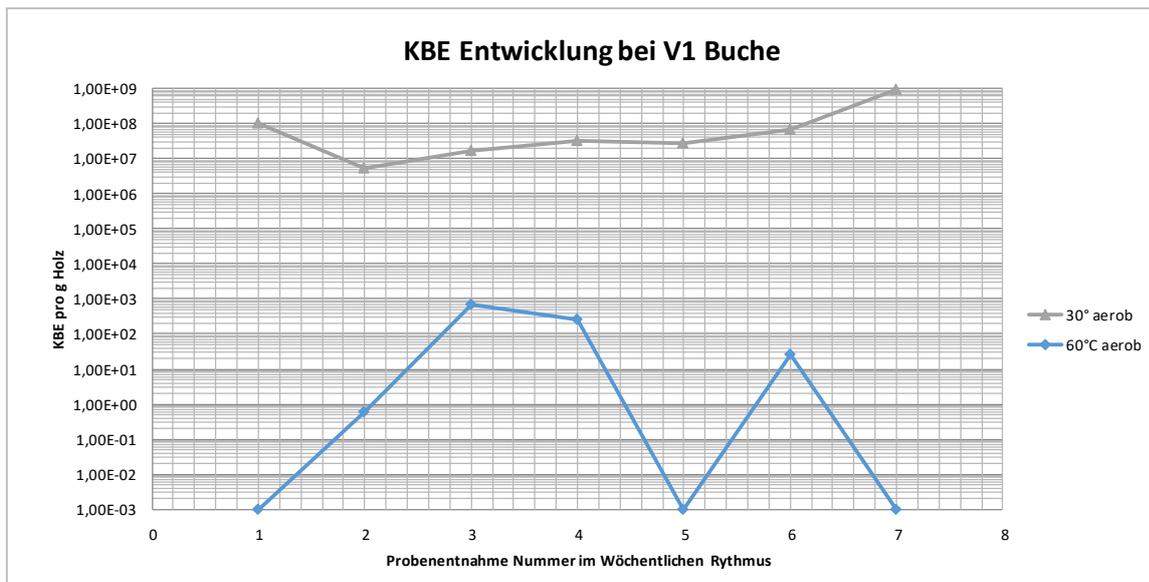


Abbildung 92: Zeitlicher Verlauf der KBE in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V1 Bu(1). Die mesophilen (30 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) Keime sind getrennt analysiert worden.

Für die Keimzahlen in den SEB-Boxen von V1 Bu(1) zeigt Abbildung 92, dass sich die Titer für die mesophilen Keime (graue Kurve) kaum verändern und erst gegen Ende der Versuchsreihe steigen. Es sind also, dies zeigt dieser Vorversuch, wohl längere Einlagerungszeiträume wichtig, um eindeutige Tendenzen ableiten zu können. Für die thermophilen Keime ergibt sich keinerlei Tendenz. Ihre Titer sind jedoch durchgehend deutlich niedriger.

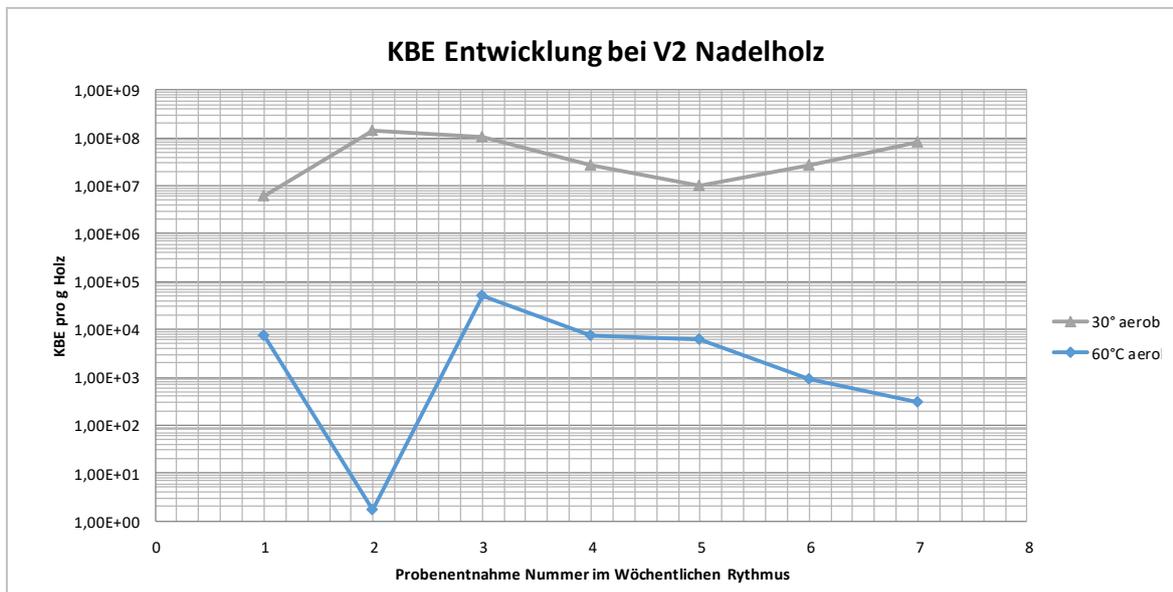
Versuch V2 (Nh-Mix 1)

Abbildung 93: Zeitlicher Verlauf der KBE in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V2 Nh-Mix (1). Die mesophilen (30 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) Keime sind getrennt analysiert worden.

Für die KBEs der Versuchsreihe V2 (Nh-Mix 1), die in Abbildung 93 dargestellt sind, gilt ähnliches wie für den erste Versuchsreihe. Die KBEs der mesophilen Keime zeigen gegen Ende des Versuchszeitraumes eine leichte Steigung. Die thermophilen Keime weisen eher eine gegen Ende sinkende Tendenz auf. Es ist auch festzustellen, dass die HS von V2 (Buche) deutlich höhere Titer an thermophilen Keimen als die HS (Nadelholzmischung) von V1 aufweisen, bei den mesophilen Keimen finden sich hingegen keine Unterschiede.

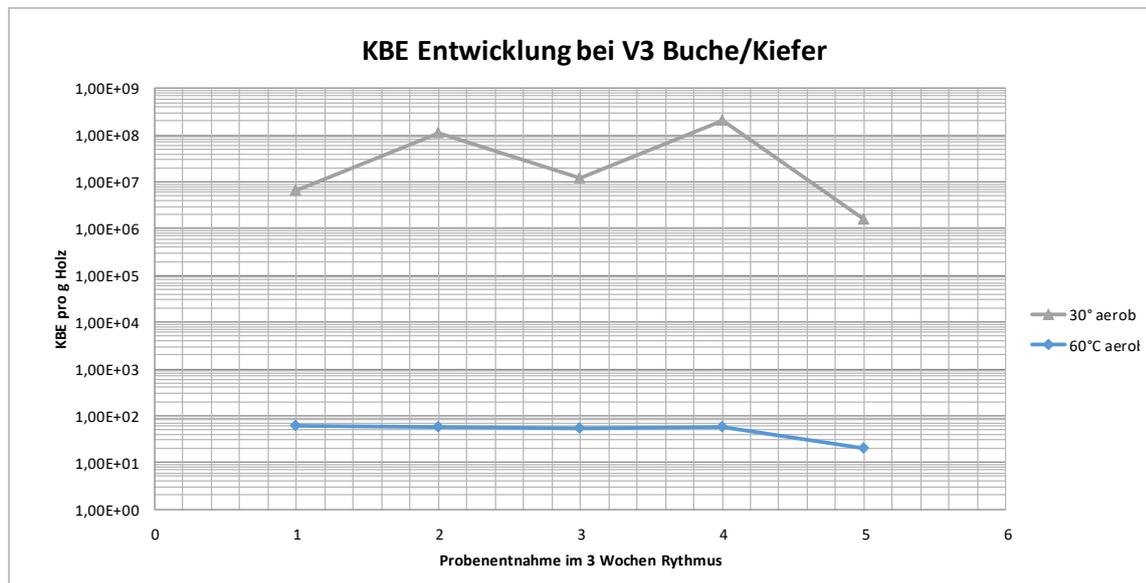
Versuch V3 (Bu 3)

Abbildung 94: Zeitlicher Verlauf der KBE in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V3 Bu(3). Die mesophilen (30 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) Keime sind getrennt analysiert worden.

Die KBE-Verläufe in V3 (Bu3) in Abbildung 94 zeigen für beide (mesophile und thermophile) Keime eine gegen Ende der Einlagerungszeit der HS in den SEB-Boxen sinkende Tendenz, die jedoch für die thermophilen Keime weniger stark ausgeprägt ist. Offenbar nimmt die Keimzahl der vermehrungsfähigen Mikroorganismen mit längerer Lagerungszeit doch eher ab.

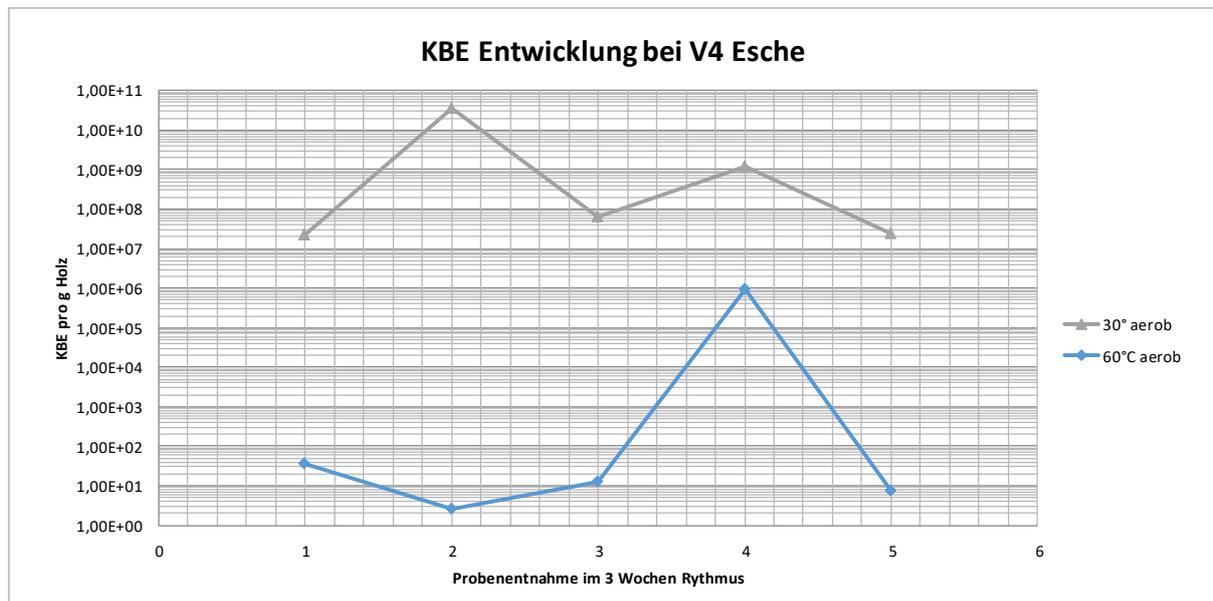
Versuch V4 (Es 1)

Abbildung 95: Zeitlicher Verlauf der KBE in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V4 Es(1). Die mesophilen (30 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) Keime sind getrennt analysiert worden.

Die bereits für die Misch-HS in V3 beobachtete Tendenz, dass die KBEs nach etwa 2,5 Monaten Lagerzeit sinken, zeigt sich im Wesentlichen auch für die sortenreinen Esche-HS aus V4 in Abbildung 95. Bis auf einen Messwert liegen die Zahlen der mesophilen Keime (blaue Kurve) bei diesen HS extrem niedrig.

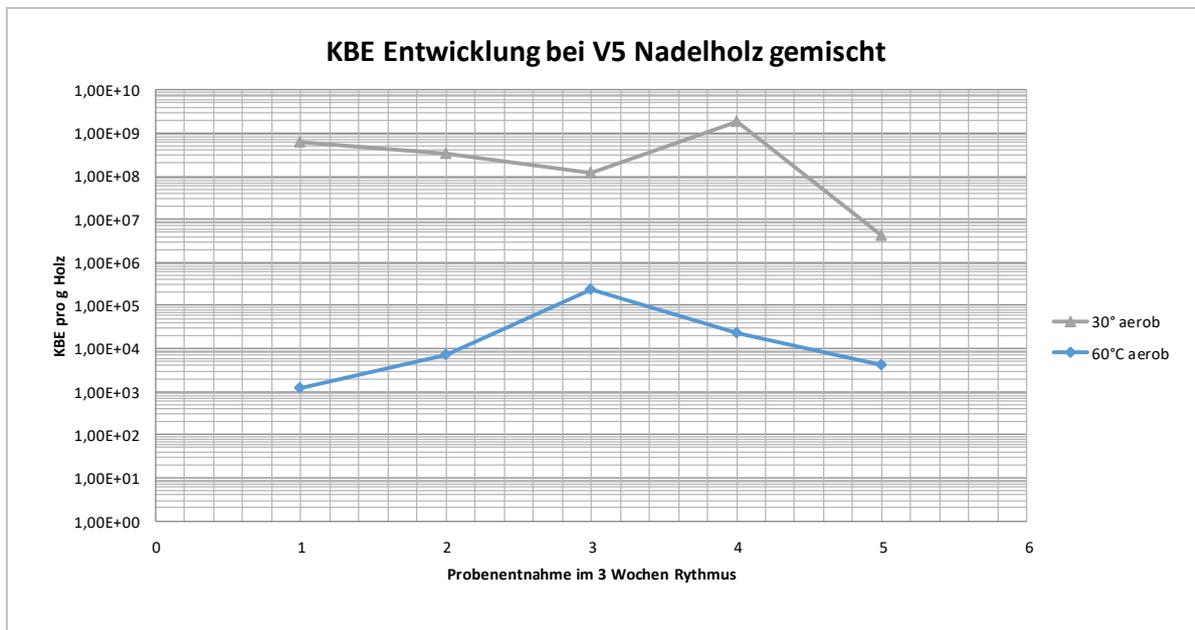
Versuch V5 (Nh-Mix 3)

Abbildung 96: Zeitlicher Verlauf der KBE in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V5 Nh-Mix(3). Die mesophilen (30 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) Keime sind getrennt analysiert worden.

Auch die SEB-Schüttung mit Nadelholzgemisch Nh-Mix3 von V5 zeigt für die Entwicklung der KBEs wieder dieselben Tendenzen einer Absenkung der KBEs nach etwa 2,5 Monaten Einlagerungszeit. Dies gilt für die mesophilen und die thermophilen Keime gleichermaßen. Auffällig für diese HS-Mischung sind die insgesamt um 1-2 Größenordnungen höher liegenden Werte für die thermophilen Keime im Vergleich zu den HS-Schüttungen der vorhergehenden Versuchsreihen. Tendenziell scheinen Nadelhölzer deutlich mehr thermophile Keime zu beherbergen als Laubhölzer. Dies war auch für den in V2 eingesetzten Nh-Mix 1 (Abbildung 93) schon relativ klar ersichtlich.

Kleinvolumenansätze (Gläser) und Freilandcontainer**Kleinvolumenansätze (Gläser), isotherm**

Es wurde zunächst eine große isotherme Versuchsreihe (vier verschiedene Inkubationstemperaturen, KBEs bestimmt für meso- und thermophil (Änderung auf 37 °C und 60 °C statt bisher 30 °C und 60 °C auf Wunsch des Projektkoordinators, beides aerob und anaerob) durchgeführt.

Die isotherme Versuchsreihe wurde mit sortenreinen Kirsch-HS (V6 K). Die Entwicklung der KBEs für die verschiedenen Temperaturen sind in den folgenden Abbildung 97 - Abbildung 100 graphisch dargestellt.

Versuch V6 (K)_37 °C

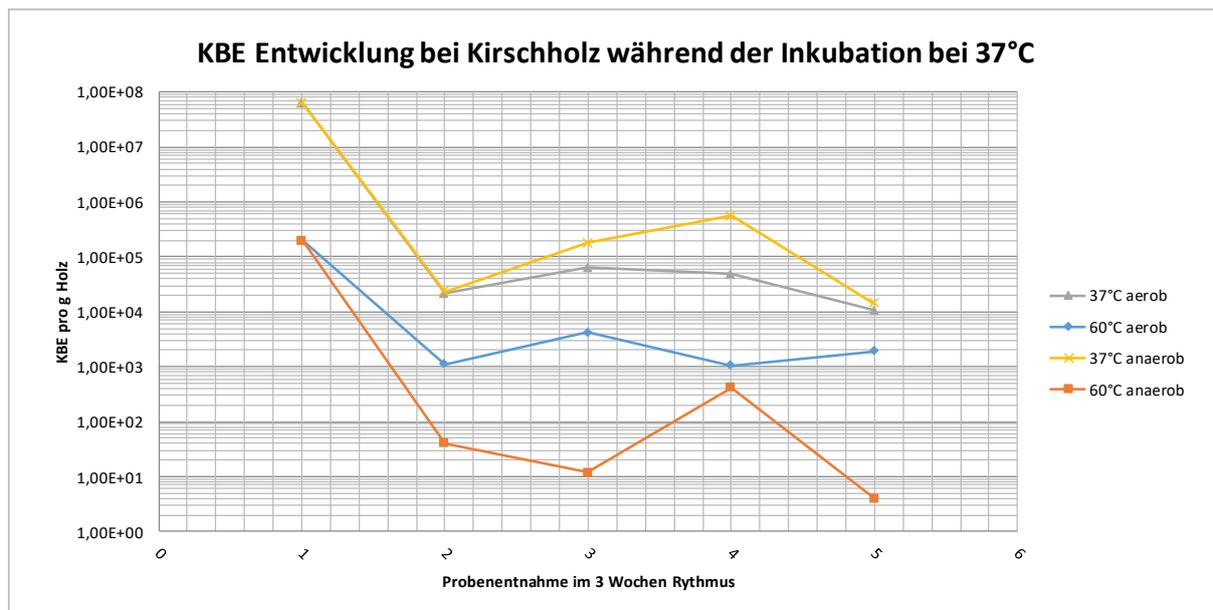


Abbildung 97: Zeitlicher Verlauf der KBE in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V6 K isotherme HS-Ansätze in Gläsern bei 37 °C. Die mesophilen (37 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) aeroben sowie die entsprechenden anaeroben (37 °C, gelb, 60 °C, orangefarben) Keime sind getrennt analysiert worden.

Der KBE-Kurvenverlauf für die niedrigste Inkubationstemperatur der Gläser (37 °C, Abbildung 97) zeigt für alle untersuchten Bedingungen für die vermehrungsfähigen Keime eine fallende Tendenz. Für die anaeroben Keime liegen zwischen Anfangs- und Endwert etwa 4 Zehnerpotenzen, für die Aerobier etwa 2 Zehnerpotenzen, wobei der drastischste Abfall der KBEs in den ersten Versuchsabschnitt fällt. Offenbar sind die Wachstumsbedingungen im geschlossenen Glassystem bereits nach 1-3 Wochen sehr viel schlechter, sei es durch Mangel an Sauerstoff, Bildung und Akkumulation toxischer Stoffwechselprodukte (zyklische und komplexe organische Substanzen können in aller Regel nur in Aerobiose abgebaut werden).

Versuch V6 (K)_50 °C

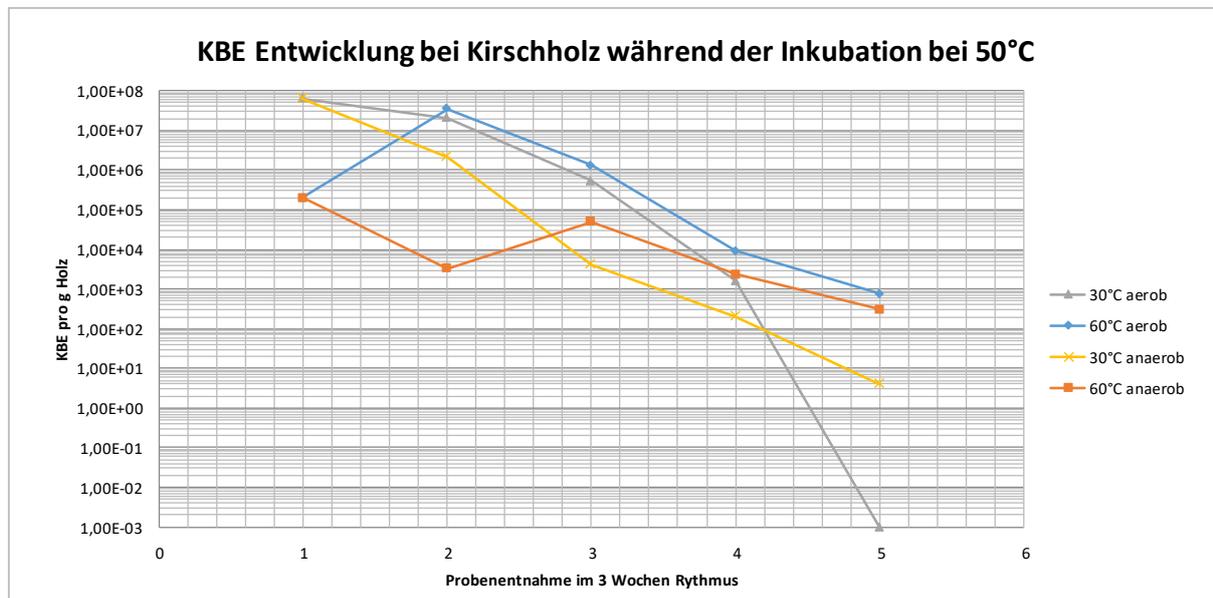


Abbildung 98: Zeitlicher Verlauf der KBE in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V6 K, isotherme HS-Ansätze in Gläsern bei 50 °C. Die mesophilen (30 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) aeroben sowie die entsprechenden anaeroben (30 °C, gelb, 60 °C, orangefarben) Keime sind getrennt analysiert worden.

In den Ansätzen bei 50 °C befinden sich erwartungsgemäß zunächst mehr thermophile Keime als in V6_37, jedoch fallen auch in diesen Ansätzen die KBE nach 3-5 Wochen stark ab. Dieser Effekt ist noch drastischer als in den 37 °C Ansätzen (Abbildung 97).

Versuch V6 (K)_60 °C

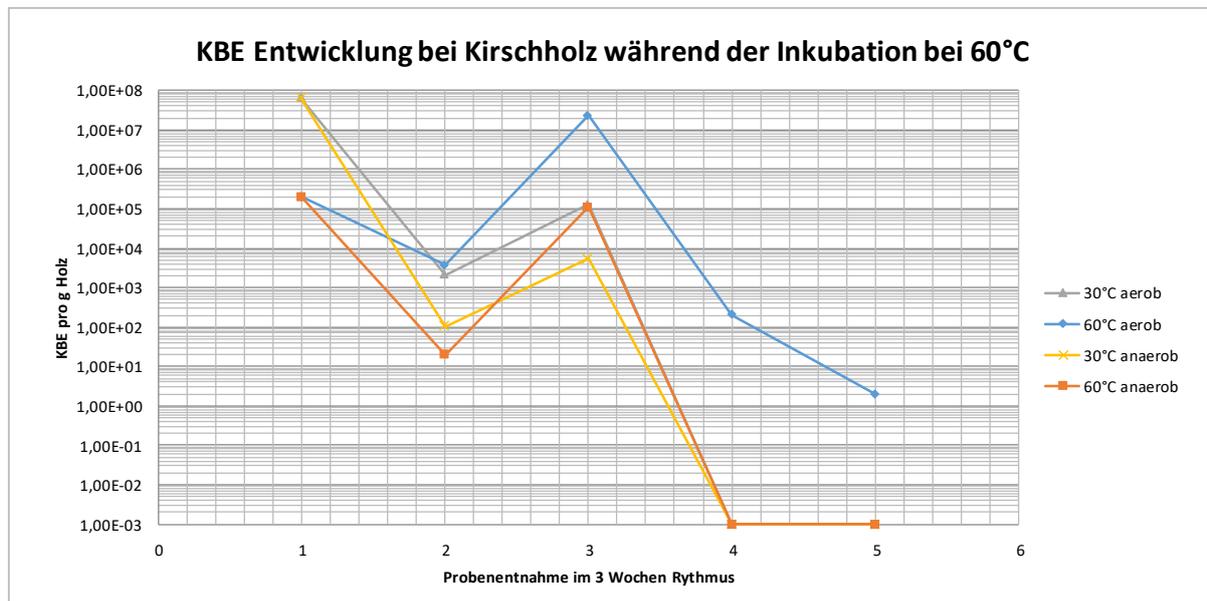


Abbildung 99: Zeitlicher Verlauf der KBE in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V6 K, isotherme HS-Ansätze in Gläsern bei 60 °C. Die mesophilen (30 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) aeroben sowie die entsprechenden anaeroben (30 °C, gelb, 60 °C, orangefarben) Keime sind getrennt analysiert worden.

Bei einer Inkubationstemperatur von 60 °C (Abbildung 99) sind die Keimzahlen zu Beginn recht hoch (Sporenbildner), aber die mikrobiologische Aktivität kommt dann nach 6 Wochen sehr rasch praktisch zum Erliegen.

Versuch V6 (K)_80 °C

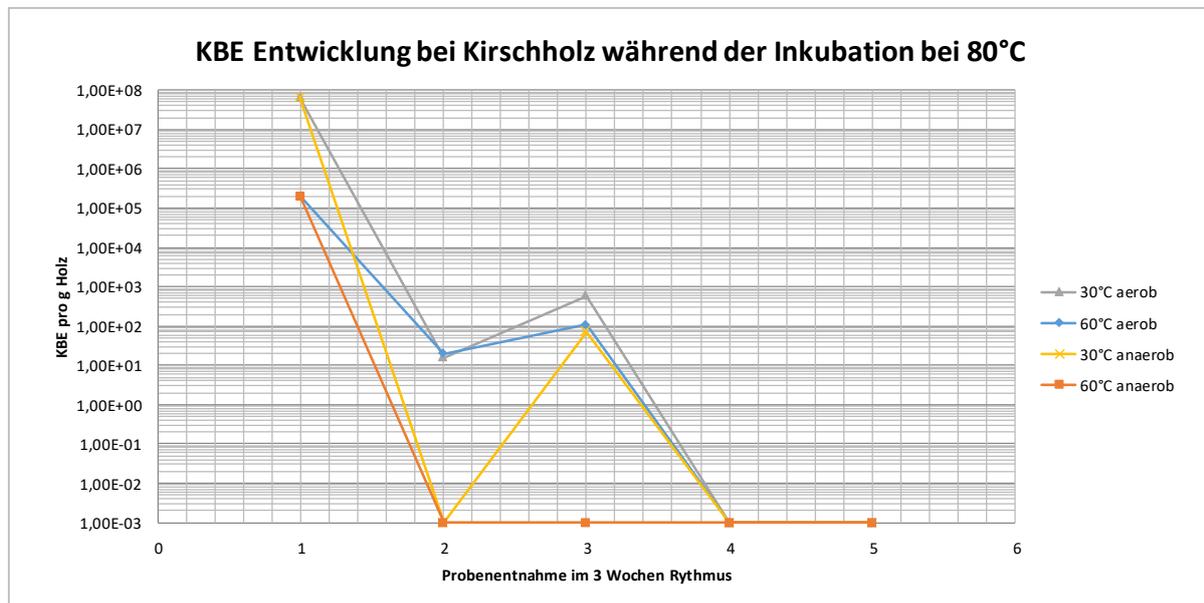


Abbildung 100: Zeitlicher Verlauf der KBE in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V6 K, isotherme HS-Ansätze in Gläsern bei 80 °C. Die mesophilen (30 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) aeroben sowie die entsprechenden anaeroben (30 °C, gelb, 60 °C, orangefarben) Keime sind getrennt analysiert worden.

In den isothermen Ansätzen bei 80 °C (Abbildung 100) stellt sich der gleiche Effekt wie schon bei 60 °C ein, jedoch findet sich bereits ab dem zweiten Messzeitpunkt entweder bereits überhaupt keine mikrobiologische Vermehrung mehr oder nur noch ganz minimal. Ab dem dritten Messpunkt sinken alle KBEs dann praktisch auf den Nullwert.

Adiabatische Gläserversuche und Parallelversuche in Freilandcontainern

Die isothermen Gläserversuche stellen offensichtlich kein gut geeignetes Modell für Freilandhaufwerke dar. Es gibt keine Sukzessionen und geschlossene Systeme ohne Gas- und Flüssigkeitsaustausch stellen kaum die Bedingungen in einem Haufwerk dar, wo in den meisten Bereichen Stoffflüsse möglich sind.

Da jedoch kleinere Volumina und geschlossene Systeme besser handhabbar und auch besser simulierbar sind, wurden in den folgenden Versuchen wiederum Kleinvolumenansätze, diesmal jedoch in adiabatischen Gläserversuchen durchgeführt. Für eine Vergleichbarkeit mit Freilandhaufwerken wurden parallel dazu große Container mit denselben HS befüllt und ebenfalls beprobt.

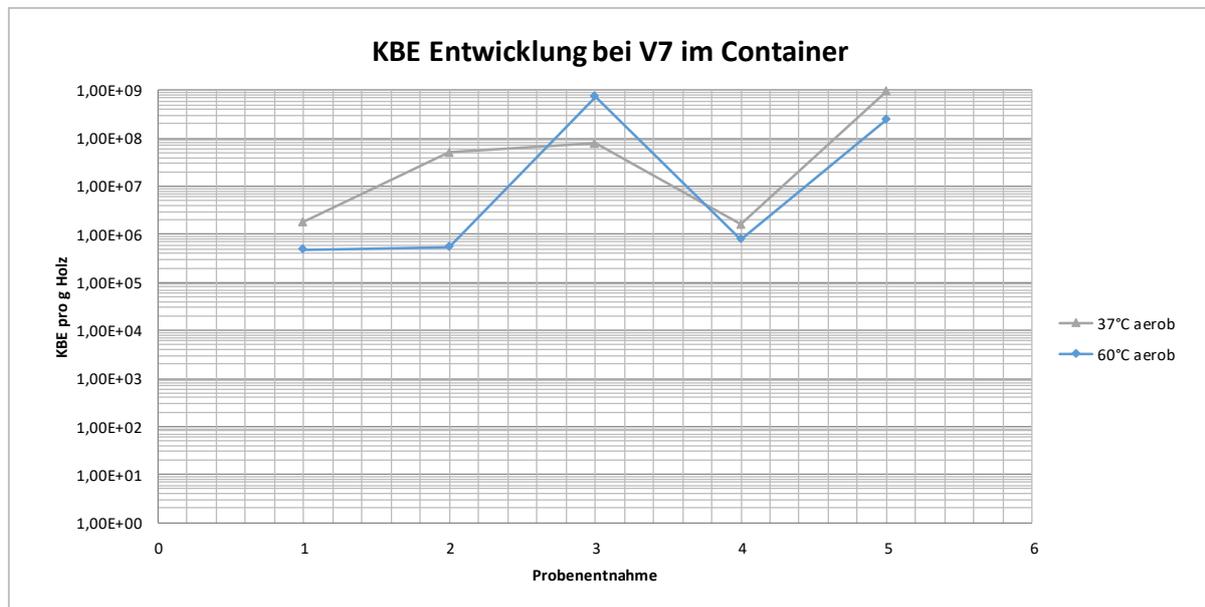
Versuch V7 Ta/Fi/Pa-Mix) C

Abbildung 101: Zeitlicher Verlauf der KBE-Entwicklung in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V7 TaFiPa-Mix(3), (Freilandcontainer). Die mesophilen (37 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) Keime sind getrennt analysiert worden. Wöchentliche Probennahme.

Abbildung 101 zeigt zunächst die KBE-Entwicklung in einer Mischholzschüttung (Container im Freiland). Die Keimzahlen sind sehr hoch, sowohl für die mesophilen als auch für die thermophilen Mikroorganismen. Über den gesamten Versuchszeitraum von etwa 5 Wochen bleiben diese hohen Titer, es scheint sogar eine Tendenz zu noch stärkerem Wachstum zum Ende des Durchlaufes zu geben. Der Verlauf für meso- und thermophile Keime ist fast identisch.

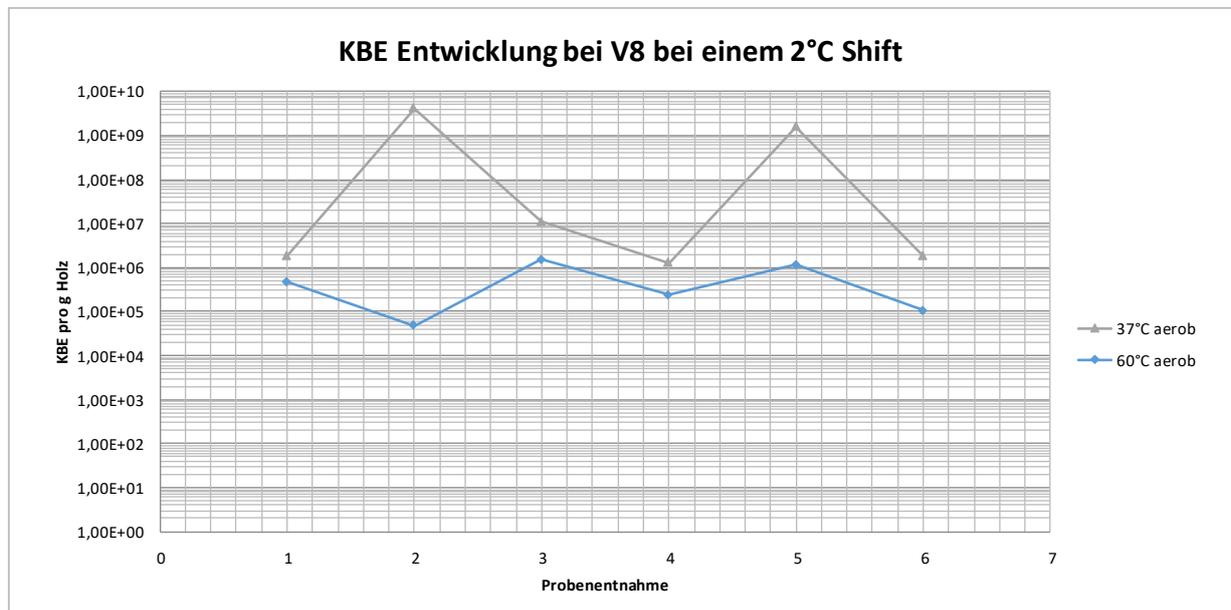
Versuch V8 Ta/Fi/Pa-Mix) G2

Abbildung 102: Zeitlicher Verlauf der KBE-Entwicklung in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V8 TaFiPa-Mix, Adiabatische Gläseransätze mit Temperaturgradient von 2 °C/24h. Mesophile (37 °C, graue Kurve) und thermophile (60 °C, blaue Kurve) Keime sind getrennt analysiert worden. Probennahme wöchentlich.

Abbildung 102 zeigt die KBE-Verläufe in den adiabatischen Gläseransätzen mit flachem Temperaturgradienten (2 °C/24h). Die Werte für die mesophilen Keime schwanken erheblich, jedoch ist zum Ende der Versuchsreihe eher eine fallende Tendenz zu sehen. Keinesfalls bilden die Ansätze das Bild aus dem Freilandcontainer mit denselben HS (Abbildung 101) gut ab.

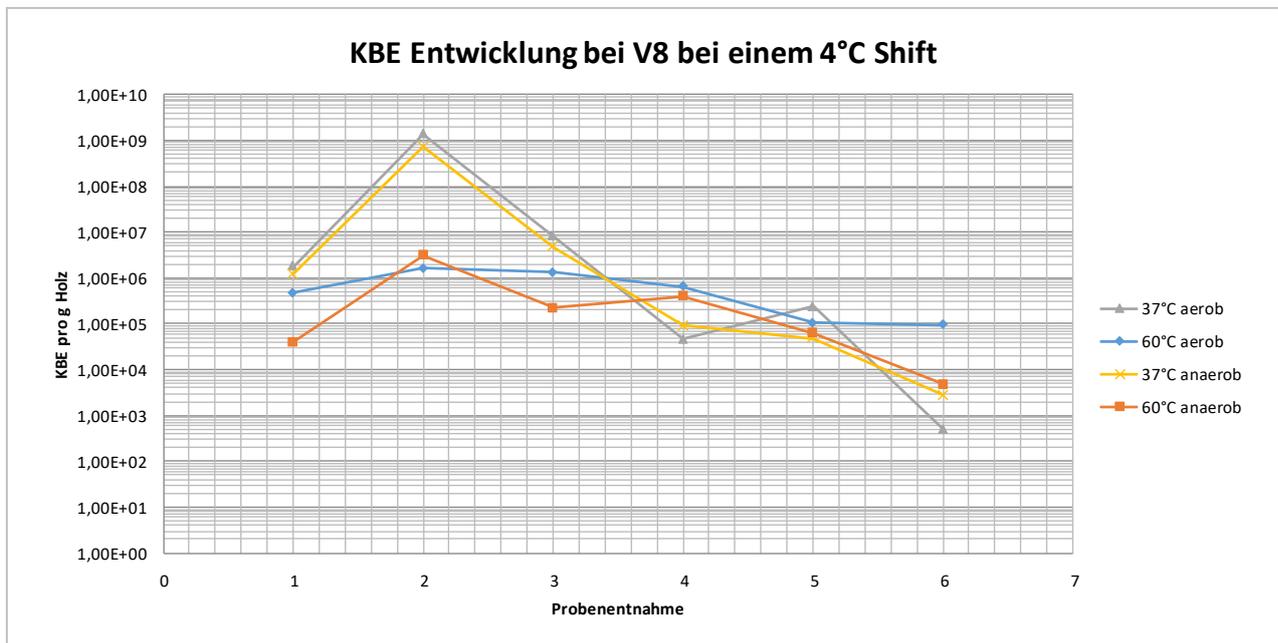
Versuch V8 Ta/Fi/Pa-Mix) G4

Abbildung 103: Zeitlicher Verlauf der KBE-Entwicklung in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V8 TaFiPa-Mix, Adiabatische Gläseransätze mit Temperaturgradient von 4 °C/24h. Die mesophilen (37 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) aeroben sowie die entsprechenden anaeroben (37 °C, gelb, 60 °C, orangefarben) Keime sind getrennt analysiert worden. Probennahme wöchentlich.

Die vier KBE-Verläufe für den etwas steileren Temperaturgradienten von 4 °C/24h (Abbildung 103) stellen sich auffallend einheitlich dar ungeachtet der Spezifitäten der Mikroorganismen bezüglich ihres Temperaturoptimums und ihrem Verhalten gegenüber Sauerstoff. Es wurde postuliert, dass dieser Temperaturverlauf den Verhältnissen in einem Haufwerk am ehesten entspricht. Jedoch sind die Verläufe der KBEs kaum vergleichbar mit denjenigen in dem entsprechenden Freilandhaufwerk (Container) in Abbildung 101. Auch diese adiabatischen Gläseransätze spiegeln also nur sehr partiell die mikrobiologischen Verhältnisse im Container wider.

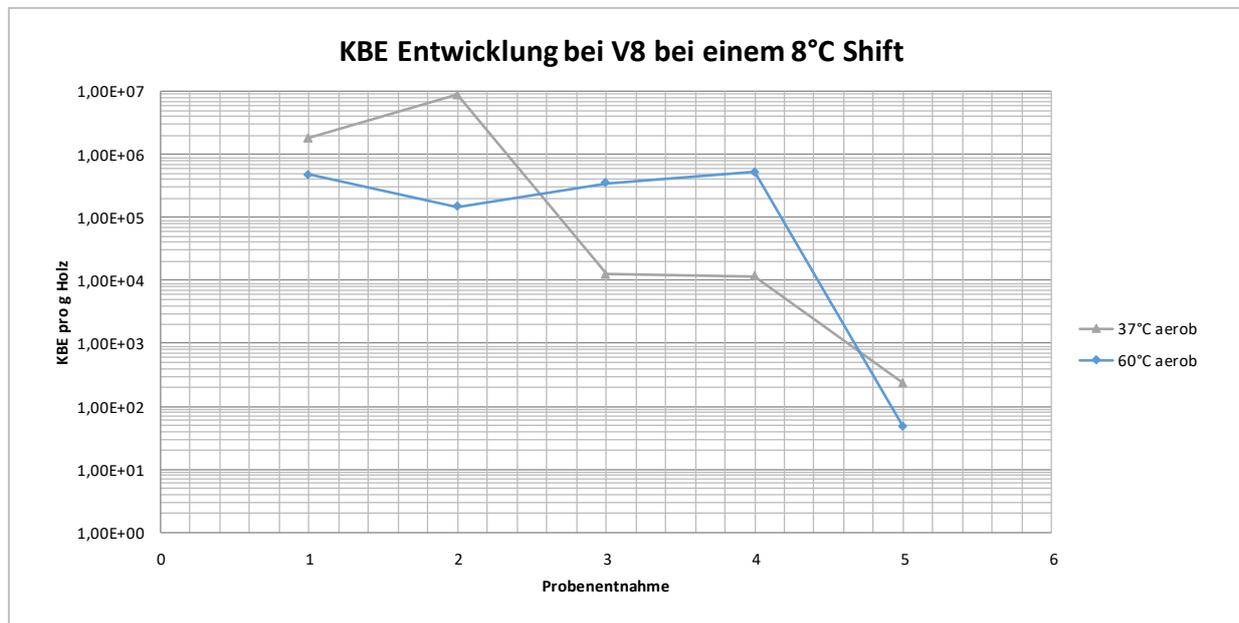
Versuch V8 (Ta/Fi/Pa-Mix) G8

Abbildung 104: Zeitlicher Verlauf der KBE-Entwicklung in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V8 TaFiPa-Mix, Adiabatische Gläseransätze mit Temperaturgradient von 8 °C/24h. Die mesophilen (37 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) Keime sind getrennt analysiert worden.

Nach den Ergebnissen mit dem mittleren Gradienten (Abbildung 103) ist es nicht verwunderlich, dass auch in dem steilsten Gradienten von 8 °C/24h eine von den Freilandbedingungen stark abweichende Keimzahlentwicklung beobachtet wurde, so dass dieser Ansatz nicht aussagekräftig ist für eine vergleichende mikrobiologische Sukzession im Freiland.

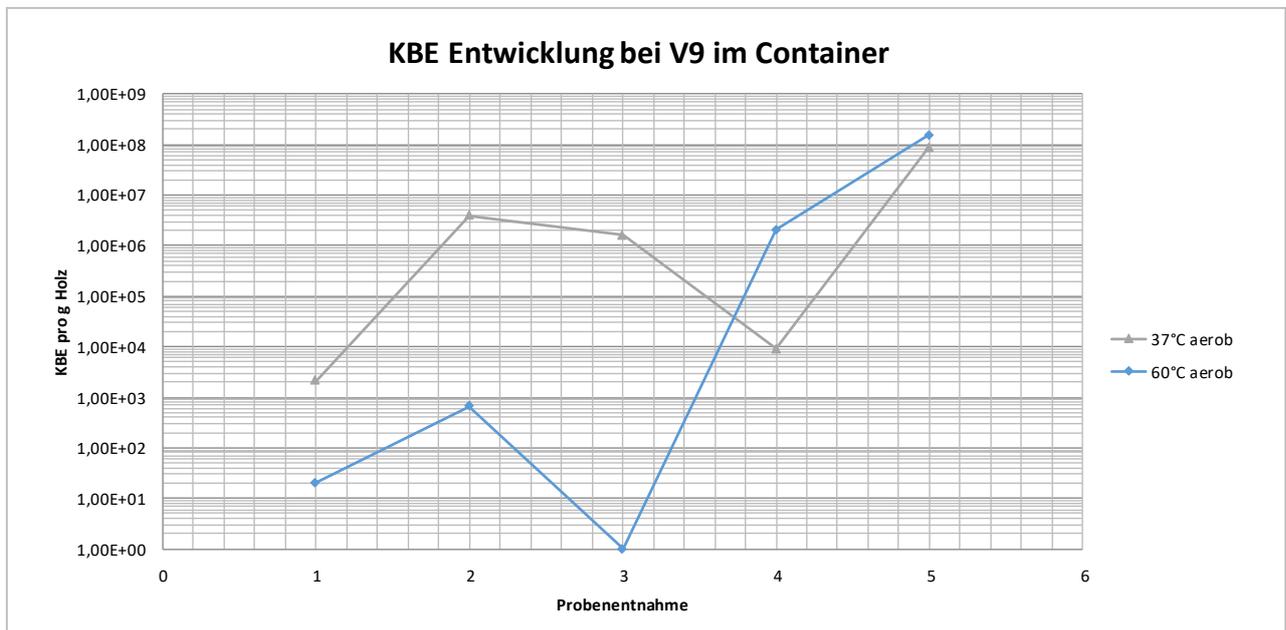
Versuch V9 (Nh/Lh-Mix) C

Abbildung 105: Zeitlicher Verlauf der KBE-Entwicklung in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V9 Nh/Lh Mix, Freilandcontainer, Probennahme wöchentlich, Die mesophilen (37 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) Keime sind getrennt analysiert worden.

In einem zweiten Ansatz zur vergleichenden Betrachtung einer Freilandschüttung (Container) und entsprechenden Kleinvolumenansätzen wurden adiabatische Gläseransätze (Temperaturgradient: 4 °C/24h) und ein Freilandcontainer mit Laub-Nadelholz-Mischholz-HS befüllt und analysiert. Abbildung 105 zeigt die KBE-Entwicklung im Container. Die Nh/Lh-Mix Keimzahlen zu Beginn sind zwar deutlich geringer als im TaFiPa-Mix (Abbildung 101), steigen jedoch nach der dritten Probennahme sehr steil an. Sie erreichen am Ende der Versuchsreihe ähnlich hohe Werte wie TaFiPa.

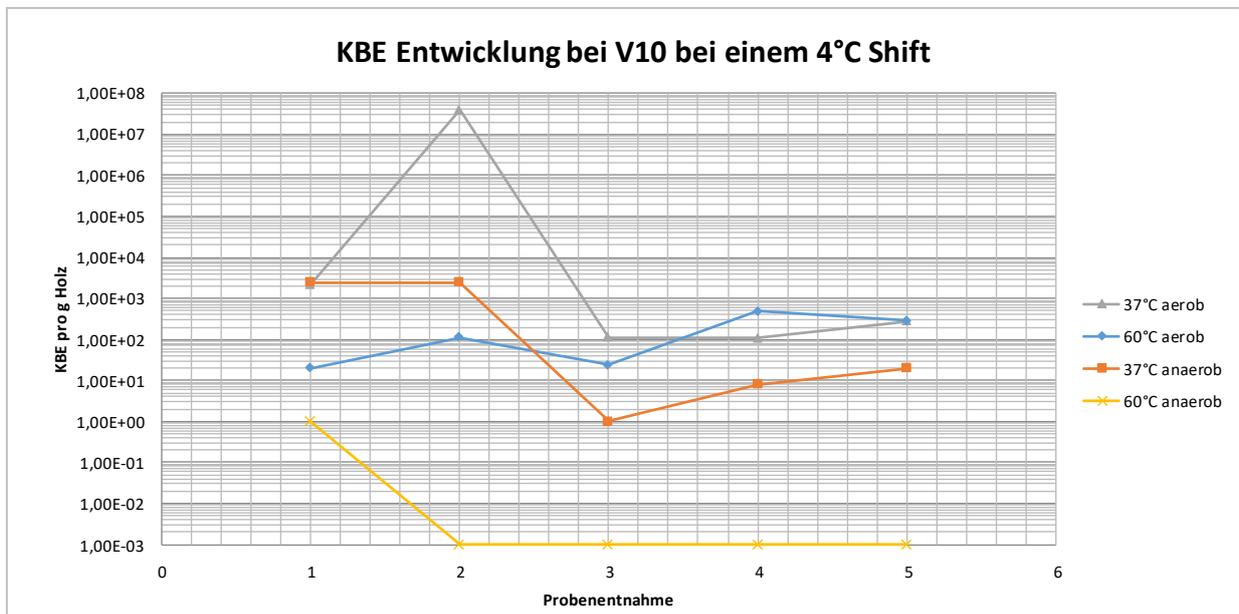
Versuch V10 (Nh/Lh-Mix) G

Abbildung 106: Zeitlicher Verlauf der KBE-Entwicklung in koloniebildenden Einheiten pro g Holz (Trockengewicht) im Versuch V10 Nh/Lh-Mix, Adiabatische Gläseransätze mit Temperaturgradient von 4 °C/24h. Die mesophilen (37 °C, graue Kurve) und die thermophilen (60 °C, blaue Kurve) aeroben sowie die entsprechenden anaeroben (37 °C, orangefarben, 60 °C, gelb) Keime sind getrennt analysiert worden.

In den adiabatischen Gläseransätzen mit den Nh/Lh-Mix-HS (V10, Abbildung 106) ist eine grundsätzlich ähnliche Entwicklung der KBEs wie in V9 mit TaFiPa-Gläsern (Abbildung 103) zu beobachten. Die KBEs zeigen eher eine fallende Tendenz, die sich ab etwa dem zweiten Messpunkt auf einem sehr niedrigen Niveau einpendelt. Die Vermehrung anaerober Keime kommt fast ganz zum Erliegen.

Molekularbiologische Analysen, Taxonomie**SEB-Boxen****Versuch V1 Bu1, SEB, Buche**

Wie im vorausgehenden Kapitel beschrieben, wurden in der Versuchsreihe V1 neben den Extraktionsmethoden für die DNA aus den HS verschiedene Primerkombinationen für die 16SrDNA-PCR getestet. Die Primerkombinationen 341-1509 für die Eubakterien und die Kombination Arch0519-1041 erwiesen sich hierbei als am geeignetsten für eine breite Abdeckung der verschiedenen Prokaryontengruppen.

Spezifische Primer für Methanogene wurden getestet, erwiesen sich jedoch als weniger effizient als die Archaeenprimer. Für diese Testversuche wurden aus den SEB-Boxen Proben zu Beginn der Versuchsreihe genommen und am Ende. Dies war begründet durch die Vielzahl der zu testenden Primerpaare und auch, weil der Projektpartner im Institut für Agrartechnik (ATS) die SEB-Boxen in dieser Projektphase ohne störende Einflüsse durch Probennahme testete.

Tabelle 14: Tax V1 (Bu1). Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V1. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V1 Buche (Bu1) SEB

Vorversuche

Probe	Eingesetzter Primer	Archaea Methanogene	Archaea andere	α -Proteobakt.	β -Proteobakterien	γ -Proteobakterien Enterob.	γ -Proteobakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Datenbank
Startpunkt	341-1509	0	6	0	0	2	22	0	0	0	0	0	1
	Arch0519-1041	2	12	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2
Endpunkt	341-1509	0	0	0	0	5	6	0	0	3	0	0	1
	Arch0519-1041	0	8	3	0	0	0	0	0	0	0	0	2

Vergleicht man die taxonomische Zusammensetzung (Tabelle 14) der mikrobiellen Besiedelung zu Beginn des Testlaufes mit der am Ende, so fällt auf, dass die Gruppe der γ -Proteobakterien NE (Nichtenterobakterien) zu Beginn sehr dominant ist. Es sind dies hauptsächlich Vertreter pflanzenaffiner Bodenbakterien (Xanthomonaden). Diese finden sich nach Ende des Versuches (ca. 6 Wochen später) nicht mehr in so dominanter Form. Allerdings sind die Zahlen insgesamt auch klein, da in dieser Testversuchsreihe mehrere Primerpaare eingesetzt und nur exemplarische Datensätze analysiert wurden. Zudem wurden auch zwei SEB-Boxen parallel analysiert (s. V2), so dass das Probenaufkommen sonst zu hoch gewesen wäre. Unter den identifizierbaren Archaeen waren überwiegend thermoacidophile Vertreter, jedoch keine Methanbildner.

Versuch V2 Nh Mix 1, SEB, Nadelholzmischung

Der Versuch V2 fand parallel zu V1 (Tabelle 15) statt und diente neben der Optimierung der Extraktionsprotokolle für die Gesamt-DNA aus den verschiedenen Holzsorten und der Wahl der Primer auch dem Vergleich der beiden Holzmischungen Laubholz <-> Nadelholz.

Für die Nadelholzmischung fanden sich zum Ende der Versuchsreihe ebenfalls recht viele Vertreter der γ -Proteobakterien NE (Nichtenterobakterien), allerdings weniger dominiert von Xanthomonaden. Die α -Proteobakterien sind stärker vertreten als im Laubholzgemisch. Hier wurden insbesondere Sphingomonaden identifiziert, die polyzyklische und aromatische Verbindungen abbauen können, die in Nadelhölzern häufiger vorzufinden sind.

Tabelle 15: TaxV2 Nh-Mix1. Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V2. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V2 Nadelholz (Nh-Mix 1) SEB

Vorversuche

Probe	Eingesetzter Primer	Archaea Methanogene	Archaea andere	α -Proteo bakt.	β -Proteo-bakterien	γ -Proteo-bakterien Enterob.	γ -Proteo-bakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Datenbank
Startpunkt	341-1509	0	4	2	0	0	8	0	0	0	4	2	0
	Arch0519-1041	4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
Endpunkt	341-1509	3	0	11	0	0	16	0	0	6	0	3	2
	Arch0519-1041	keine Amplifikate erhalten											

Interessanterweise konnten im Nadelholzgemisch auch spezielle Methanogene gefunden werden. Diese Archaeenspecies bilden Methan bei Vorhandensein von Kohlendioxid, Propanol, Butanol oder einfachen Carboxylaten wie beispielsweise Ameisensäurederivate.

Versuch V3 Bu3, SEB Laub-Nadelholzgemisch

Da die Gruppe der Methanogenen möglicherweise relevant für die Initialprozesse von Selbstentzündungsvorgängen ist, wurde im Testansatz V3 versucht, die PCRs für diese nicht ganz einfach zu detektierenden Archaeen mit spezifischeren Primerpaaren zu optimieren. Aus Literaturangaben ([11], [12], [13]) und eigenen Testreihen wurden 4 Kombinationen ausgewählt und zusammen mit dem generalistischen Eubakterien-Primerpaar 341-1509 in die PCR-Reaktionen eingesetzt. Als *template* diente dabei die aus den für die SEB-Box in V3 verwendete HS-Mischung. Die Gesamt-DNA wurde extrahiert und in den verschiedenen PCR-Ansätzen verwendet. Eine Kombination (Arch0519-Bac0785) wurde getestet, da sie sowohl einige Eubakteriengruppen als auch bestimmte Archaeengruppen abbilden kann.

Tabelle 16: TaxV3 Bu3. Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V3. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V3 Buche (Bu3) SEB

Primerdesign

Probe Start (PE1)	Eingesetzter Primer	Archaea Methano gene	Archaea andere	α -Proteo bakt.	β -Proteo- bakterien	γ -Proteo- bakterien Enterob.	γ -Proteo- bakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroi- detes	andere	Sequenz nicht in Daten- bank
	4FA-1492	25	2	0	0	0	0	4	0	0	0	0	2
	341/1509	0	0	15	3	6	21	0	0	0	6	3 (Acidob.)	1
	Arch0519- Arch1041	21	6 Eury 16 Cren	0	0	0	0	4	0	0	0	3	3
	Arch0519- Bac0785	0	0	14	6	0	18	0	1	0	8	11	2
	Arch0787- Arch1043	6	0	1	9	0	4	3	0	9	8	7	1

Wie in Tabelle 16 zu sehen, konnten mit diesem Primerpaar jedoch in unseren Ansätzen keine 16SrDNA-Amplifikate aus Archaeen identifiziert werden. Es bot sich ein ähnliches Bild wie mit dem generalistischen Eubakterien-Primerpaar 341-1509.

Das Methanogenen-Primerpaar 4FA-1492 erwies sich als sehr effizient und spezifisch, jedoch war hierfür sehr gute und saubere DNA erforderlich und die Amplifikation musste häufig wiederholt werden. Es zeigte sich aber auch, dass die Primerkombination Arch0519-Arch1041 die Methanogenen fast ebenso gut abbilden konnte und zudem auch die anderen Archaeengruppen gut identifizierbar waren. Die Ergebnisse der Eubakterienamplifikate 341-1509 bestätigten die Dominanz der γ -Proteobakterien NE und der α -Proteobakterien.

Versuch V4 Es1, SEB Esche sortenrein

Im Versuch V4 wurde die SEB-Box mit sortenreinen Esche-HS befüllt. Diesmal wurden im Abstand von drei Wochen Proben entnommen (Probenentnahmen PE1-PE5) und sowohl mit dem in V3 Tabelle 16 getesteten Methanogenen-Primerpaar 4FA-1492 als auch mit dem Eubakterienprimern 341-1509 molekularbiologisch-taxonomisch analysiert. Die Arbeiten umfassten die Isolierung und Analyse von mehr als 200 Klonen. Etwa 10 % der Klone waren nicht in der Datenbank hinterlegt und konnten daher nicht über die 16SrDNA-Analyse identifiziert werden.

In diesem Versuch konnte nun auch zumindest ansatzweise eine Sukzession der Mikrobiome beobachtet werden. Einige besonders auffällige Eigenheiten seien hier erwähnt: Die Methanogenen scheinen nach den in Tabelle 17 zusammengefassten Daten zu Beginn des Versuchslaufes nur sehr spärlich vertreten zu sein, um dann in der Mitte des Zeitraumes nach

etwa 9 Wochen auffallend häufig zu werden. Danach sinkt ihre Häufigkeit wieder ab auf ein mittleres Niveau.

Zu Beginn sind wie schon häufiger beobachtet, die Proteobakterien die häufigste Gruppe, hier jedoch mit einer großen Dominanz der γ -Proteobakterien, hauptsächlich Pseudomonaden und wenigen Vertretern der α -Proteobakterien. Die aeroben Proteobakterien verringern sich mit der Zeit und werden abgelöst von eher fakultativ anaeroben Spezies wie z. B. *Erwinia* oder *Novosphingobium*-Species, welche sekundäre Pflanzenstoffe degradieren können.

Besonders auffällig ist das in manchen Proben fast komplette Fehlen oder nur sehr seltene Auftreten Gram-positiver Keime. Sporenbildende Anaerobier und auch Actinobakterien finden sich gar nicht. Dies hat eventuell seine Ursache in der hohen Reinheit und Einheitlichkeit der verwendeten HS, die wenig Rinde, so gut wie keine grünen Pflanzenteile und keine anderen Bestandteile wie Bodenpartikel enthielt. Sporenbildner sind typische Bodenbakterien oder besiedeln die Rhizosphäre.

Tabelle 17: TaxV4 Es (1). Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V4. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V4 Esche sortenrein Es (1), SEB

Probe Nr.	Eingesetzte/r Primer	Archaea Methanogene	Archaea andere	α -Proteobakt.	β -Proteobakterien	γ -Proteobakterien Enterob.	γ -Proteobakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Datenbank
PE1	341-1509	0	0	3	0	15	24	0	0	0	6	0	0
PE2	341-1509	0	0	0	0	12	20	0	0	0	0	0	0
PE2	4FA-1492	4	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	10
PE2 gesamt		4	0	0	0	12	20	9	0	0	0	0	10
PE3	341-1509	0	0	0	0	6	9	0	0	0	0	0	0
PE3	4FA-1492	13	2	0	0	0	0	9	0	0	0	0	5
PE3 gesamt		13	2	0	0	6	9	9	0	0	0	0	5
PE4	341-1509	0	0	12	3	6	8	0	0	0	2	0	1
PE4	4FA-1492	11	5	0	0	0	0	3	0	0	0	0	5
PE4 gesamt		11	5	12	3	6	8	3	0	0	2	0	6
PE5	341-1509	0	0	12	0	5	12	0	0	0	0	0	0
PE5	4FA-1492	6	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0
PE5 gesamt		6	0	12	0	5	12	6	0	0	0	0	0

Die sortenreinen HS weisen eine im Vergleich mit den anderen HS eher größere prokaryontische Vielfalt auf. Allerdings muss auch bedacht werden, dass durch die Probennahme für diesen Versuch die SEB-Schüttung jedesmal gestört wurde und auch ein Fremdeintrag nicht auszuschließen ist.

Versuch V5 Nh Mix 3, SEB Nadelholzmischung

Die Versuchsdurchführung von V5 entspricht dem des vorangegangenen Ansatzes für die Esche-HS in V4. Es wurden 5 Probenentnahmen (PE1-PE5) aus der mit Nadelholzmischung-HS befüllten SEB-Box im 3-Wochen-Abstand durchgeführt. Auch hier wurden sowohl Archaeen als auch Eubakterien über PCR, Klonierung und Datenbankanalyse identifiziert. Die größte Auffälligkeit ist das Auftreten von vielen Archaeen gleich zu Beginn des Versuchsdurchlaufes (PE1 in Tabelle 18). Bei den Eubakterien ist wie schon bei den Esche-HS eine Dominanz der γ -Proteobakterien zu sehen, aber auch einige α - und β -Proteobakterien sowie *Bacteroidetes* wurden identifiziert. Wie zuvor auch schon für V4 beobachtet, finden sich fast keine Sporenbildner.

Tabelle 18: TaxV5 Nh Mix3. Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V5. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V5 Nadelholz gemischt Nh-Mix (3), SEB

Probe Nr.	Gesamtzahl Klone Arch/Eu	Archaea Methanogene	Archaea andere	α -Proteobakt.	β -Proteobakterien	γ -Proteobakterien Enterob.	γ -Proteobakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Datenbank
PE1	43/60	43	0	3	4	25	25	0	0	3	0	0	0
PE2	14/21	12	2	3	0	3	12	0	0	0	0	0	3
PE3	16/22	12	4	0	0	12	3	0	1	0	6	0	1
PE4	13/50	11	2	6	7	3	20	0	0	0	0	14	6
PE5	9/7	9	0	0	0	0	4	0	0	0	3	0	0

Insgesamt bleibt die Vielfalt bis zur PE4 erhalten, in PE5 ist die mikrobielle Besiedelung sehr eingeschränkt; hier war die Gewinnung von amplifizierbarer und sequenzierbarer DNA jedoch auch sehr schwierig, vermutlich da sich durch die Zersetzungsprozesse inhibitorische Stoffe akkumuliert haben. Unter den verbliebenen Species befinden sich vornehmlich auch acidophile Arten wie *Terriglobus* (Eubakterien) oder *Cuniculiplasma* (Archaeen).

*Isotherme Ansätze in Kleinvolumenansätzen (Gläser)***Versuch V6 (Kirsche K), Kleinvolumenansätze, Gläser isotherm**

Die SEB-Boxen bieten eine gute Möglichkeit, im mittleren Maßstab die Dynamik in HS-Haufwerken abzubilden. Allerdings ist die Probennahme für die mikrobiologischen (und entsprechend auch für die holzchemischen) Analysen immer mit einer erheblichen Störung der Schüttung verbunden (Sauerstoffeintrag, Vermischungsvorgänge der Schichten, Eintrag von Mikroorganismen der Oberfläche in das Innere der Schüttung). In den folgenden Versuchsreihen wurden daher, nach Abstimmung im PA des Projektes, Kleinvolumenansätze im Labormaßstab durchgeführt. In der ersten Reihe wurden isotherme Ansätze bei 37 °C, 50 °C, 60 °C und 80 °C in den Gläsern gestartet. Im Folgenden sind daher für V6 K (Kirsche) vier verschiedene Analysenreihen mit den jeweils 5 Probeentnahmen (PE1-PE5) sowie eine zusammenfassende Tabelle am Schluss dargestellt.

Isotherme Ansätze bei einer Inkubationstemperatur von 37 °C

Tabelle 19: TaxV6_ K 37. Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V6, isotherme Gläseransätze bei 37 °C. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V6_37 Kirsche K, Gläserversuch, isotherm 37°C

Probe Nr.	Gesamtzahl Klone Arch/Eu	Archaea Methanogene	Archaea andere	α -Proteobakt.	β -Proteobakterien	γ -Proteobakterien Enterob.	γ -Proteobakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Datenbank
PE1	23/42	4	19	14	3	14	4	1	0	0	6	3 (Acidobacteria)	7
PE2	40/n.d.	36	4	schlechte Amplifikate, keine positiven Klone isolierbar									15
PE3	17/50	15	2	0	0	29	0	14	4	3	0	0	5
PE4	36/42	34	2	0	0	20	0	14	5	3	0	0	10
PE5	n.d./37	keine Amplifikate		5	0	13	3	7	1	8	0	0	1

Wie aus der Tabelle 19 hervorgeht, wurden zu Beginn der Versuchsreihe (PE1) Organismen aus fast allen Gruppen von Mikroorganismen gefunden. Auch verschiedenen Archaeen konnten identifiziert werden, wobei hier nur wenige Methanogene, jedoch eine Reihe acidophiler, obligat aerober Vertreter gefunden wurden. Auffällig war insgesamt eine sehr geringe Zahl an Gram-positiven Keimen. Diese traten erst in späteren Probenentnahmen auf (PE3, PE4). Einige speziellere, ebenfalls strikt aerobe Keime aus der Gruppe der *Bacteroidetes*, die sich durch die Verwertung von Stärke und das Vorhandensein vielfältiger α - und β -Glucosidasen und – Galactosidasen sowie ein eher niedriges Temperaturoptimum (15 °C) auszeichnen, wurden ebenfalls identifiziert.

Die Zahl der identifizierbaren Organismen war gegen Ende relativ gering. Dies ist sicherlich auch auf das Schwinden des Sauerstoffes zurückzuführen, da die Gläser ja die ganze Zeit über bis zur Analyse verschlossen gewesen waren. Unter den Keimen der späteren Probenentnahmezeitpunkte fanden sich dementsprechend auch vornehmlich Sporenbildner, aber insbesondere Vertreter der fakultativ anaeroben Enterobakterien. Hierunter waren die humanpathogenen Species dominierend (*Escherichia*, *Klebsiella*, *Salmonella*, *Serratia*, *Shigella*). Ob diese artifiziell erzeugte Sukzession in den komplett abgeschlossenen Gefäßen den Prozessen in großen Freilandhaufwerken mit Gas- und Flüssigkeitsaustauschmöglichkeiten zumindestens in vielen Bereichen entspricht, kann bezweifelt werden. Zudem ist der Maßstab von nur 1 Liter (300 g HS Nassgewicht) so klein, dass polare, lokale Effekte sich überrepräsentativ verstärken können.

Isotherme Ansätze bei einer Inkubationstemperatur von 50 °C

Tabelle 20: TaxV6_K 50. Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V6, isotherme Gläseransätze bei 50 °C. Die aus den HS amplifizierte und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V6_50 Kirsche K, Gläserversuch, isotherm 50°C

Probe Nr.	Gesamtzahl Klone Arch/Eu	Archaea Methanogene	Archaea andere	α -Proteobakt.	β -Proteobakterien	γ -Proteobakterien Enterob.	γ -Proteobakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Datenbank
PE1	23/42	4	19	14	3	14	4	1	0	0	6	3 (Acidobacteria)	7
PE2	15/13	13	2	0	0	0	0	0	10	3	0	0	0
PE3	22/39	14	8	0	0	0	0	5	34	0	0	0	7
PE4	35/40	27	8	3	0	1	0	25	10	1	0	0	2
PE5	n.d./50	keine Amplifikate		9	0	0	6	18	15	2	0	0	0

In den Ansätzen der isothermen Kirsch-HS-Lagerung in abgeschlossenen Gläsern bei 50 °C (Tabelle 20) ergibt sich ein von der Lagerung bei 37 °C recht verschiedenes Bild. Dies ist auch zu erwarten, da viele der in V6_K37 gefundenen Keime (vornehmlich die in Tabelle 19 erwähnten Enterobakterien) bei 50 °C bereits absterben können und sich ganz sicher nicht mehr vermehren. Anders sieht es für die Sporenbildner (Clostridien- und Bacillusverwandte) aus, die eine Reihe thermophiler Vertreter haben, was sich in der deutlich höheren Zahl der entsprechenden Organismen in PE 3-5 niederschlägt. Dies gilt ebenso für die Methanogenen, die sowohl Anaerobier als auch häufig thermophil sind.

Isotherme Ansätze bei einer Inkubationstemperatur von 60 °C

Tabelle 21: TaxV6_ K 60. Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V6, isotherme Gläseransätze bei 60 °C. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V6_60 Kirsche K, Gläserversuch, isotherm 60°C

Probe Nr.	Gesamtzahl Klone Arch/Eu	Archaea Methanogene	Archaea andere	α-Proteobakt.	β-Proteobakterien	γ-Proteobakterien Enterob.	γ-Proteobakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Datenbank
PE1	23/42	4	19	14	3	14	4	1	0	0	6	3 (Acidobacteria)	7
PE2	21/53	19	2	0	0	5	24	16	8	0	0	0	0
PE3	19/46	15	4	0	0	5	3	36	2	0	0	0	15
PE4	keine Amplifikate.												
PE5	n.d./52	keine Amplifikate.		5	0	1	1	3	42	0	0	0	0

Die für die Ansätze bei 50 °C gefundenen Effekte gelten noch verstärkt für die bei 60 °C inkubierten isothermen Gläserproben. Auch hier finden sich bereits ab PE3 ganz dominierend Sporenbildner. Die hohe Zahl an nicht-enterobakteriellen Proteobakterien in PE2 sind hauptsächlich Xanthomonaden und Pseudoxanthomonaden. Diese sind eigentlich Bewohner grüner Pflanzenteile (Blätter) und möglicherweise auf entsprechende Anteile in den HS dieses Glasansatzes zurückzuführen.

Isotherme Ansätze bei einer Inkubationstemperatur von 80 °C

Tabelle 22: TaxV6_ K 80. Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V6, isotherme Gläseransätze bei 80 °C. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V6_80 Kirsche K, Gläserversuch, isotherm 80°C

Probe Nr.	Gesamtzahl Klone Arch/Eu	Archaea Methanogene	Archaea andere	α-Proteobakt.	β-Proteobakterien	γ-Proteobakterien Enterob.	γ-Proteobakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Datenbank
PE1	23/42	4	19	14	3	14	4	1	0	0	6	3 (Acidobacteria)	7
PE2	46/42	36	10	0	0	0	34	8	0	0	0	0	2
PE3	40/49	18	22	15	0	10	11	3	0	7	3	0	4
PE4	45/40	29	16	3	0	4	0	3	28	0	2	0	3
PE5	n.d./44	keine Amplifikate.		4	0	0	0	22	0	17	1	0	1

Auch in den Ansätzen, die bei 80 °C inkubiert wurde, finden sich die gleichen Effekte wie sie bereits in den bei 60 °C inkubierten isothermen Gläsern aufgetreten sind. Auch hier finden sich insbesondere in den späten Proben ganz dominierend Sporen- und auch Methanbildner.

Da der Titer vermehrungsfähiger Keime jedoch extrem gering ist (s. Abbildung 100), ist zu vermuten, dass durch die hohe Inkubationstemperatur und die damit verbundene Freisetzung lipophiler Substanzen die Sporen aufgeschlossen und die DNA freigesetzt worden ist. Dadurch werden diese Keime eventuell überrepräsentativ dargestellt.

Isotherme Ansätze, Gesamtübersicht

Tabelle 23: TaxV6_gesamt. Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V6, alle isothermen Gläseransätze sind zusammengenommen. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V6_gesamt Kirsche K, Gläserversuch, Gesamtübersicht

Probe Nr.	Gesamtzahl Klone Arch/Eu	Archaea Methanogene	Archaea andere	α -Proteobakt.	β -Proteobakterien	γ -Proteobakterien Enterob.	γ -Proteobakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Datenbank
PE1 (Start)	23/42	4	19	14	3	14	4	1	0	0	6	3 (Acidobacteria)	7
PE2	132/108	104	18	0	0	5	58	24	18	3	0	0	17
PE3	98/183	62	36	15	0	44	14	58	40	10	2	0	15
PE4	116/132	90	26	6	0	25	0	42	53	4	2	0	15
PE5	n.d./183	keine Amplifikate		23	0	14	10	50	58	27	1	0	2

Die additive Gesamtübersicht über die molekular-taxonomische Besiedelung der Kirsch-HS zeigt, dass selbst auf „sortenreinem“ Holz eine relativ breite Vielfalt an Mikroorganismen vorhanden ist, die auch über den gesamten Versuchszeitraum im Wesentlichen erhalten bleibt. Da während der Lagerung innerhalb eines Freilandhaufwerks sicherlich unterschiedlichste Temperaturen auftreten, ist zu erwarten, dass all diese Organismen sich an den jeweils für sie optimalen Nischen besonders stark vermehren und in Wechselwirkung miteinander treten können. Eine Sukzession der Mikrobiome kann in den isothermen Ansätzen allerdings nicht abgebildet werden.

Adiabatische Ansätze in Kleinvolumina (1 Liter) und Freilandcontainer

Versuch V7 TaFiPa-Mix, Freilandcontainer, Laub-Nadelgemisch und Versuch V8 TaFiPa-Mix, Kleinvolumenansätze, Laub-Nadelgemisch

In den Ansätzen V7-V8 wurden parallel mit dem gleichen HS-Ausgangsmaterial eines praxisüblichen Gemisches aus Fichte, Tanne und Pappel sowohl ein Freilandcontainer als auch Kleinvolumenansätze (Gläser) befüllt.

Da sich in den isothermen Gläserversuchen V6 gezeigt hatte, dass das mikrobielle Wachstum (ersichtlich an der stark abfallenden KBE) bei den höheren Temperaturen sehr schnell drastisch abnimmt, der auch in größeren Haufwerken auftretende Gas- und Flüssigkeitsaustausch nicht gegeben ist und auch keine realistische mikrobielle Sukzession, wurden die Gläser in den folgenden Versuchsreihen vorgegebenen Temperaturgradient ausgesetzt. Diese sollten unterschiedlich steile Temperaturgradienten (s. 5.9.1.5.) abbilden, wie sie in etwa im Freiland auftreten können. Ein weiterer Unterschied zu den bisherigen Ansätzen ist es, dass nun die taxonomische Analyse nicht mehr basierend auf der Gesamt-DNA erfolgt, sondern gezielt die vermehrungsfähigen Keime identifiziert werden. Die Erfassung der Gesamt-DNA bildet zwar ein breiteres Mikrobiom ab, das sich grundsätzlich in den HS befindet. Relevant für eine stoffwechselabhängige Produktion brennbarer Gase oder Flüssigkeiten ist jedoch eine gute Vermehrungsfähigkeit. Die folgenden Analysen sind ein erster Ansatz zur Identifizierung vermehrungsfähiger Keime, die in Reinkulturen angezogen und molekultaxonomisch über 16SrDNA-Sequenzierung der Klone charakterisiert wurden.

Tabelle 24: TaxV7/V8. Taxonomische Zusammensetzung der HS aus dem Versuch V7/V8. Es wurden Gläser und Container mit denselben HS befüllt. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt. In einem Laborbrand wurden die weiteren Ansätze zu den taxonomischen Daten dieses Versuches vernichtet.

Taxonomie V7/V8 Nadelmisch Ta/Fi/Pa Mix, Gläserversuch und Container

Probe (nur Startpunkt)	Primer Arch Eub	Archaea Methanogene	Archaea andere	α-Proteo bakt.	β-Proteo-bakterien	γ-Proteo-bakterien Enterob.	γ-Proteo-bakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Datenbank
		0	0	3	0	24	21	0	0	0	0	0	1

Von den Ansätzen der Probeläufe V6 (TaFiPa-Mix C) und V8 (TaFiPa Mix G) konnten nur die Startbedingungen (Tabelle 24), also die anfängliche Besiedelung der eingesetzten Mischholz-HS mit vermehrungsfähigen Keimen analysiert werden, da die restlichen Proben im Inkubator durch einen Laborbrand vernichtet worden sind.

Auffällig ist die sehr geringe Vielfalt der vertretenen Gruppen. Die Keime stellen fast ausschließlich pflanzenaffine (Pseudoxanthomonaden, Sphingomonaden, Pseudomonaden) bzw. pflanzenpathogene (*Erwinia*) Keime dar. Dies ist sicherlich bedingt durch das Vorhandensein vieler grüner Baumbestandteile in den HS-Proben und das relativ schnelle Wachstum dieser Bakteriengruppen auf Agarplatten.

Versuch V9 Nh/Lh-Mix, Freilandcontainer C, Laub-Nadelgemisch

Der zweite Durchlauf der Parallelansätze Container/Freilandschüttung und adiabatische Gläserversuche (4 °C-Temperaturgradient) wurde ebenfalls mit einem HS-Gemisch aus Nadel- und Laubholz Nh/Lh Mix) durchgeführt.

Tabelle 25: TaxV9 Nh/Lh Mix C. Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V9, Freilandcontainer. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V9 Nadelmisch Nh/Lh Mix, Container, Reinkulturen

Probe Container	Primer Eub	α -Proteo bakt.	β -Proteo-bakterien	γ -Proteo-bakterien Enterob.	γ -Proteo-bakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Daten-bank
PE1	341-1509	3	0	12	9	30	0	6	0	0	0
PE2	341-1509	0	6	42	3	9	0	0	0	0	0
PE3	341-1509	0	0	6	0	57	0	0	0	0	0
PE4	341-1509	0	0	30	3	0	0	0	0	0	0
PE5	341-1509	6	39	0	0	0	0	0	6	0	0

Die taxonomische Vielfalt der eubakteriellen Besiedelung mit vermehrungsfähigen Keimen (Tabelle 25) war etwas größer als in der TaFiPa Probe von V7/V8 (Tabelle 24). Auffällig war eine fast sprunghafte Änderung der für die jeweils analysierte Probe dominanten Organismen. Zu Beginn (PE1) finden sich ganz hauptsächlich Firmicutes-Vertreter der Bacillus-Gruppe, aber auch nennenswerte Mengen an Enterobakterien werden identifiziert, darunter einige humanpathogene *Yersinia*-Species. Erwähnenswert sind auch bestimmte Actinobacterienarten, die sich durch die Sekretion von Cellulasen auszeichnen. Die PE2-Probe zeigt ein verschobenes Bild. Hier treten die mesophilen Enterobakterien in den Vordergrund, vermutlich aufgrund der im Laufe der Lagerung aufgetretenen Erwärmung. Hierunter befanden sich nicht wenige pathogene Keime wie *Klebsiella*, *Serratia*, *Hafnia* und *Pantoea*. In den späteren Proben fanden sich diese Keime dann nur noch vereinzelt. Allerdings wurden diese Keime in PE4 abgelöst durch ein recht deutliches Auftreten humanpathogener Bakterien der β -Proteobakterien, ganz vornehmlich Burkholderia-Species. Es ist zu bedenken, dass diese Analysen erste Anhaltspunkte darstellen und in weiteren, gezielten Versuchsreihen verifiziert werden müssen.

Versuch V10 Nh/Lh-Mix, Kleinvolumenansätze, Laub-Nadelgemisch

Die dem Container Versuch V9 Nh/Lh Mix entsprechenden (gleiches HS-Ausgangsmaterial) adiabatischen Gläserproben von V10 zeigen ein von den Freilandproben in einigen Dingen sehr verschiedenes Bild (Tabelle 26).

Tabelle 26: TaxV10 Nh/Lh Mix G. Zusammenfassung der taxonomischen Ergebnisse des Versuchsansatzes V10, Dargestellt sind die Gläseransätze, adiabatisch mit einem Temperaturgradient von 4 °C/24h und wöchentlicher Probenahme. Die aus den HS amplifizierten und identifizierten Species sind summarisch in den angegebenen Prokaryontengruppen dargestellt.

Taxonomie V10 Nadelmisch Nh/Lh Mix, Gläser adiabatisch, Reinkulturen

Probe Gläser	Primer Eub	α -Proteo bakt.	β -Proteo-bakterien	γ -Proteo-bakterien Enterob.	γ -Proteo-bakterien NE	Gram+ Firmicutes Bacilli	Gram+ Firmicutes Clostridia	Gram+ Actino Bakt.	Bacteroidetes	andere	Sequenz nicht in Daten-bank
PE1	341-1509	3	0	12	9	30	0	6	0	0	0
PE2	341-1509	0	0	0	0	36	0	0	0	0	0
PE3	341-1509	0	0	0	0	38	0	0	0	0	0
PE4	341-1509	0	3	0	0	96	0	0	0	0	0
PE5	Proben durch Laborbrand zerstört										

In allen Proben (PE1-PE4) der Gläser fanden sich ganz überwiegend Gram-positive Eubakterien der phylogenetischen Gruppen der *Firmicutes*-Bacilli und einige *Actinobacteria*. Innerhalb der Bacilli trat zwar eine relativ hohe Vielfalt auf, es fanden sich psychrophile und thermophile, aerobe und anaerobe Arten darunter. Im Laufe der Inkubationszeit wird die Vielfalt geringer und es finden sich erwartungsgemäß hauptsächlich (fakultativ) anaerobe Vertreter der Gattung *Paenibacillus* (PE4). Die Sporenlast der Proben ist also offensichtlich erheblich, jedoch finden sich unter den identifizierten Gram-positiven Bakterien keine pathogenen Keime.

Insgesamt fällt die im Vergleich zu den Freilandproben eingeschränktere Mikroflora auf, jedoch ist zu beachten, dass die Zusammensetzung der vermehrungsfähigen Flora betrachtet und nicht die Gesamt-DNA extrahiert und analysiert wurde. Zudem waren die Gläser während der gesamten Inkubationszeit fest verschlossen und es war kein Gas- oder Flüssigkeitsaustausch möglich. Das erklärt auch den im Vergleich zu den Freilandproben hohen Anteil an anaeroben oder fakultativ anaeroben Keimen.

Der Vergleich der Mischholzproben in den adiabatischen Gläseransätzen und dem Freilandversuchsansatz im Container zeigt einmal mehr, dass es sehr schwierig bis unmöglich ist, zumindest aus mikrobiologischer Sicht das Geschehen im Freiland in kleinen Laboransätzen abzubilden. Die Gläser sind abgeschlossene Systeme („*batch experiments*“), die ohne Gasaustausch und ohne physiologische Sukzession auch in den adiabatischen Versuchsreihen ein realistisches mikrobiologisches Wachstum in einer dynamischen Mikrobengemeinschaft nicht zulässt. Es akkumulieren vermutlich toxische Stoffwechselprodukte wie Säuren und phenolische Verbindungen, die eine sehr selektive Bakterienflora erzeugen.

Die Ansätze in den Freilandcontainern sind ein besserer Weg, jedoch zeigt insbesondere die Entwicklung der Keimzahlen, dass die mikrobielle Dynamik ein wesentlicher länger andauernder Prozess zu sein scheint, als die für die Versuchsreihen anberaumte Zeit von wenigen Wochen. Es müssen Ansätze über mindestens 4-6 Monate veranschlagt werden, um aussagekräftige Hinweise und Daten zur Organismen-Sukzession zu erhalten.

5.9.4. Molekularbiologische Analysen

Gläseransätze: In allen Proben der Gläser fanden sich ganz überwiegend Eubakterien der phylogenetischen Gruppen der *Firmicutes* und der *Actinobacteria*. Die Sporenlast ist offensichtlich erheblich, jedoch finden sich unter den identifizierten Gram-positiven Bakterien keine pathogenen Keime (S2 oder höher). In weitaus geringerem Umfang wurden, insbesondere aber zu Beginn des Versuchszeitraumes, Proteobakterien identifiziert. Hierunter befanden sich auch einige pathogene Keime wie *Klebsiella*, *Serratia*, *Hafnia* und *Pantoea* (S2). In den späteren Proben fanden sich diese Keime dann nicht mehr.

Insgesamt fällt die sehr eingeschränkte Mikroflora auf, jedoch ist zu beachten, dass die Zusammensetzung der vermehrungsfähigen Flora betrachtet und nicht die Gesamt-DNA extrahiert und analysiert wurde.

Freilandcontainer: Die taxonomische Zusammensetzung der vermehrungsfähigen Keime aus den Containerproben weicht von der mageren Besiedelung aus den Gläserproben ab. Die Vielfalt ist größer und es findet sich neben den ebenfalls dominanten Gram-positiven, sporenbildenden Keimen ein weitaus größerer Anteil von Proteobakterien. Auffällig bei diesem Phylum ist eine Sukzession von Vertretern der Gruppe der Enterobakterien hin zu den β -Proteobakterien mit einer fast sprunghaften Änderung der Zusammensetzung von zunächst

hauptsächlich *Bacillus*-Arten hin zu γ - und später β -Proteobakterien. Unter diesen sind auffallend viele Vertreter, welche das Lignin des Holzes abbauen können, aber unter den auch eine Reihe pathogener *Burkholderia*-Species [14] sowie pathogener Enterobakterien, die auch in den Parallelversuchen in den Gläsern gefunden wurden.

In den Freilandcontainern wurden vereinzelt auch *Archaea* (Methanogene) identifiziert, allerdings nur zum Ende des Versuchsganges hin (Probennahme 3 und 4).

5.9.5. Fazit

Der Vergleich der Mischholzproben in den adiabatischen Gläseransätzen und dem Freilandversuchsansatz im Container zeigt einmal mehr, dass es sehr schwierig bis unmöglich ist, zumindest aus mikrobiologischer Sicht das Geschehen im Freiland in kleinen Laboransätzen abzubilden. Die Gläser sind abgeschlossene Systeme („*batch experiments*“), die ohne Gasaustausch und ohne physiologische Sukzession auch in den adiabatischen Versuchsreihen ein mikrobiologisches Wachstum in einer dynamischen Mikrobengemeinschaft nicht zulässt. Es akkumulieren vermutlich toxische Stoffwechselprodukte wie Säuren und phenolische Verbindungen, die eine hochselektive und spezialisierte Bakterienflora erzeugen.

Die Ansätze in den Freilandcontainern sind ein besserer Weg, jedoch zeigt insbesondere die Entwicklung der Keimzahlen (Abbildung 105), dass die mikrobielle Dynamik ein wesentlicher länger andauernder Prozess zu sein scheint, als die für die Versuchsreihen anberaumte Zeit von wenigen Wochen. Es müssen Ansätze über mindestens 4-6 Monate veranschlagt werden, um aussagekräftige Hinweise und Daten zur Organismen-Sukzession zu erhalten. Dies wird in Teilen auch abgebildet in den SEB. Zu Beginn überwiegen die Säurebildner (Proteobakterien), gefolgt von *Bacillus*-Verwandten, welche häufig ebenfalls Carbonsäuren sekretieren oder auch Alkohole. Neuere Untersuchungen zeigen, dass die metabolisch sehr versatilen Bacillen sogar innerhalb einer Species in einem Ökosystem je nach *microenvironment* verschiedene Subpopulationen bilden können, die unterschiedliche Metabolite sekretieren [15]. Bei längeren Verweildauern finden sich, insbesondere in HS aus Nadelhölzern, dann vermehrt Bakteriengruppen, welche Lignin zu Phenolsäuren wie Vanillat oder Syringat degradieren können. All diese Prozesse laufen aerob oder semiaerob ab und zumeist bei mittleren Temperaturen. Es gibt jedoch auch *Bacillus*-Vertreter, die bei höheren Temperaturen optimal wachsen und ebenfalls Säuren und Alkohole sekretieren. Eine entsprechende Sukzession

müsste gegebenenfalls in weiteren, spezifischeren Analysen untersucht werden. Eine Methanbildung kann ausschließlich in strikter Anaerobiose stattfinden. Alle Methanogenen (Archaea) sind Anaerobier, die fast immer einen mittleren Temperaturbereich und eher neutralen pH bevorzugen. Eine Methanbildung ist also bei höheren Temperaturen und nach stärkerer Ansäuerung durch andere Organismen nicht in nennenswertem Umfang zu erwarten. Vorstellbar wäre also allenfalls die Bildung von Methan in abgeschlossenen (sauerstofffreien) „Hot Spots“ und die anschließende (oder teilweise zeitgleiche) Vermehrung fakultativ anaerober Proteobakterien mit Säurebildung und thermophiler Sporenbildner, die dann zusätzlich Alkohole und auch Wasserstoffgas produzieren. Es sollten zudem neben der Quantifizierung und Identifizierung der im Labor vermehrungsfähigen Keime, wie sie hier durchgeführt wurde, auch parallel Analysen zum Gesamtmikrobiom, am besten über NGS (*next generation sequencing*) durchgeführt werden. Dies war jedoch sowohl vom zeitlichen als auch vom personellen und finanziellen Aufwand her nicht möglich im Rahmen dieses Projektes.

5.10. Holzchemische Analysen

5.10.1. Materialien und deren Lagerung

Die während des Projektes chemisch analysierten Hackschnitzelproben, deren jeweilige Zusammensetzung und Lagerbedingungen sind aus Tabelle 1 und Tabelle 2 (Kapitel 5.2) zu entnehmen. Es wurden sowohl Proben aus Laubholz- als auch Nadelholz-Hackschnitzeln ausgewählt und untersucht. Es handelte sich dabei um „reine“ Hackschnitzel-Proben (ohne Rinden, Laub oder Nadel) aber auch um Hackschnitzelmischungen. Zwischen den Probereihen wurde die Lagerung der Stämme unterschiedlich durchgeführt. Vorwiegend wurde frisches Holz gehackt. Es wurde jedoch auch bereits luftgetrocknetes Material eingesetzt. Im Folgenden werden die Versuchsreihen konkreter beschrieben:

- Buche (BU (1)); mit geringem Rindenanteil; 6 Wochen in SEB gelagert; Entnahmen der Proben für die chemischen Analysen nach 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Wochen
- Nadelholz aus verschiedenen Holzsorten (Nh-Mix (1)); unbekannte Zusammensetzung, mit geringem Rindenanteil, 6 Wochen in SEB gelagert; Entnahmen der Proben für die chemischen Analysen nach 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Wochen
- Esche (ES (1)); reine Esche, 11 Wochen in SEB gelagert; Entnahmen der Proben für die chemischen Analysen nach 2, 5, 8 und 11 Wochen
- Mischung aus Esche als Hauptbestandteil, Kiefer und Buche (ES-Mix (1)); unbekannte Zusammensetzung, 11 Wochen in SEB gelagert; Entnahmen der Proben für die chemischen Analysen nach 3, 6, 9 und 12 Wochen
- Nadelholzmischung (Nh-Mix (3)); unbekannte Zusammensetzung, mit Rinden, Nadel und Laub; 12 Wochen in SEB gelagert: Entnahmen der Proben für die chemischen Analysen nach 3, 6, 9 und 12 Wochen
- Kirsche (K); mit Rinden und Laub; undefinierte Zusammensetzung, 66 Tage bei 4 verschiedenen konstanten Temperaturen (37, 50, 60 und 80 °C) gelagert, Entnahmen der Proben für die chemischen Analysen nach 13, 24, 38, 52 und 66 Tagen

- Pappel (PA); mit Rinde & Laub; undefinierte Zusammensetzung, 14 Tage in Trockenschränken (S1 bis S4) mit verschiedenen Temperaturgradienten (S1: konstante Temperatur von 37 °C; S2: $dT/dt = 5 \text{ K/d}$; S3: $dT/dt = 2,5 \text{ K/d}$ und S4: $dT/dt = 10 \text{ K/d}$) gelagert. Entnahmen der Proben für die chemischen Analysen nach 2, 3, 12 und 14 Tagen.
- Mischung aus Tanne/Fichte/Pappel (TA/FI/PA-Mix); mit Rinden & Nadel, unbekannte Zusammensetzung,
 - 14 Tage in Gläsern; S1: konstante Temperatur von 37 °C; S2: $dT/dt = 2 \text{ K/d}$; S3: $dT/dt = 4 \text{ K/d}$ und S4: $dT/dt = 8 \text{ K/d}$, Entnahmen nach 3, 6, 8 und 14 Tagen
 - 15 Tage im Container; Entnahmen nach 4 und 15 Tagen an den Positionen T1, T3, T4, T7 und T8.
- Mischung aus Nadel- und Laubhölzern (Nh/Lh-Mix) mit Rinden, Nadel & Laub, unbekannte Zusammensetzung
 - 6 Tage in Gläsern; S1: $dT/dt = 2 \text{ K/d}$; S3: $dT/dt = 10 \text{ K/d}$, Entnahmen nach 1, 2 und 6 Tagen
 - 15 Tage im Container; Entnahmen der Proben nach 2, 7 und 15 Tagen

Durch die unbekannte Zusammensetzung der Hackschnitzel/Hackschnitzelmischungen können die Ergebnisse der chemischen Analysen (Cellulose, Hemicellulosen, Lignin, Extraktstoffe) nur schwer miteinander verglichen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung (bspw. Rindenanteile, Nadeln) an den verschiedenen Entnahmestellen bzw. in verschiedenen Gläsern sind die Proben innerhalb einer Reihe inhomogen. Aus diesem Grund, wurden weitere Versuche mit definiertem Material durchgeführt:

- reine Fichtehackschnitzel (FI); frisch gehackt, entrindet, ohne Rinde & Nadeln, in Gläsern, 14 Tage isotherm (37 °C und 50 °C) gelagert, Entnahme der Proben nach 1, 3, 7 und 14 Tagen
- Gemisch Fichte mit Rinde (FI/Ri); frisch gehackt, entrindet, 80 % reine Fichtehackschnitzel und 20 % Fichterrinde, in Gläsern in Trockenschränken, in Gläsern, 14 Tage isotherm (37 °C und 50 °C) gelagert, Entnahme der Proben nach 1, 3, 7 und 14 Tagen

5.10.2. Durchgeführte Arbeiten in IPHC – TU Dresden

Die Proben für die chemischen Analysen wurden am Lagerungsort direkt nach der Entnahme im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Anschließend wurden sie dem IPHC zur Verfügung gestellt, wo sie und mittels einer Schlagkreuzmühle 2 mal bei einer Siebmaschenweite von 0,4 mm zerkleinert, die Feuchte bestimmt und chemisch analysiert wurden.

Die Proben wurden zuerst mit Ethanol/Toluol extrahiert, um den Extraktstoffgehalt zu ermitteln und um die Störfaktoren für die Ermittlung von Lignin, Cellulosen und Hemicellulosen zu reduzieren bzw. zu eliminieren. Von den extrahierten Proben wurde anschließend der Lignin-, Cellulose- und Hemicelluloseanteil bestimmt.

Zusätzlich zu diesen nasschemischen Untersuchungen wurde der Aschegehalt der nicht extrahierten Proben ermittelt. Für ausgewählte Versuchsreihen (siehe Tabelle 2) wurde außerdem eine qualitative Untersuchungen der Extrakte mittels GC/MS durchgeführt. Die Proben wurden hierfür fraktionierend extrahiert. Sie werden dazu nacheinander mit Hexan, Toluol und Ethanol (GC-reine Qualität) extrahiert. Mittels GC-MS-Chromatographie wird die qualitative Zusammensetzung der Extrakte bestimmt.

Die chemischen Analysen wurden wie folgt durchgeführt:

Bestimmung der mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Anteile (Extraktstoffgehalt)

Der Extraktstoffgehalt wurde nach der Norm ASTM D1107-56 durchgeführt. Er wurde auf Grundlage des Trockenmasseanteils des nicht extrahierten Analysenmaterials berechnet.

Bestimmung des Ligningehaltes

Diese Bestimmung basiert auf der Hydrolyse der Hemicellulose und Cellulose zu löslichen Zuckern. Bei der Klason-Methode [16] wird das Lignin als unlöslicher Rest bestimmt. Der Ligningehalt wurde auf Grundlage des Trockenmasseanteils des extrahierten Analysenmaterials sowie des Extraktstoffgehaltes berechnet.

Bestimmung des Cellulosegehaltes

Die Cellulosebestimmung nach Kürschner und Hoffer [17] beruht auf der Oxydation des Lignins mittels alkoholischer Salpetersäure zu alkoholischem Nitrolignin, welches in Alkohol und Wasser löslich ist. Die Hemicellulosen werden hydrolysiert. Der Cellulosegehalt wurde auf Grundlage des Trockenmasseanteils des extrahierten Analysenmaterials sowie des Extraktstoffgehaltes berechnet.

Bestimmung des Holocellulosenanteils bzw. des Hemicelluloseanteils

Der Holocelluloseanteil wurde nach den Normen Tappi 249-75 und ASTM D1104-56, sowie nach Li [16] durchgeführt. Er wurde auf Grundlage des Trockenmasseanteils des extrahierten Analysenmaterials sowie des Extraktstoffgehaltes berechnet. Der Hemicelluloseanteil ergibt sich aus der Differenz aus Holocelluloseanteil und Celluloseanteil.

Bestimmung der Aschegehalte

Der Aschegehalt wurde nach den Normen DIN 53 370 (*Bestimmung des Glührückstandes*) und DIN 53 373 (*Bestimmung des säurelöslichen Anteils im Glührückstand*) sowie nach Matissek [18] bestimmt. Der Rückstand wurde ausgewogen und der Aschegehalt auf Grundlage des Trockenmasseanteils des Analysenmaterials berechnet.

Da es sich bei den meisten untersuchten Hackschnitzeln um Mischproben mit Rinden, Laub und Nadeln handelt, wurden zusätzlich die Aschegehalte der ermittelten Lignin-, Cellulose- und Holocellulosen-Proben ermittelt, um eine Korrektur dieser Gehalte bezüglich am Material anhaftender Bodenbestandteile, welche das Ergebnis der Analysen verfälschen, vornehmen zu können. Hierfür wurden die Fritten mit Lignin, Cellulose oder Holocellulosen im Muffelofen bei 575 °C für 6 Stunden verascht.

Qualitative Analyse des Extraktes mittels GC/MS

Ausgewählte Proben (siehe Tabelle 2) wurden hinsichtlich ihrer Extraktstoffzusammensetzung untersucht, um den Einfluss der Lagerung auf die Extraktstoffgruppen bzw. die Änderung der Extraktstoffe durch die Lagerung aufzuzeigen. Dazu wurden die Proben einer fraktionierten Extraktion in 3 Lösungsmitteln mit steigender Polarität extrahiert. Dafür wurde das zu untersuchende Material (ca. 2 g atro) zuerst mit 60 ml GC-reinem Hexan für 6 h in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Das so extrahierte Material wurde über Nacht in der Extraktionshülse im Abzug getrocknet und anschließend mit 60 ml GC-reinem Toluol für weitere 6 Stunden extrahiert. Das extrahierte Material wurde wieder über Nacht in der Extraktionshülse im Abzug getrocknet und am folgenden Tag mit 60 ml GC-reinem Ethanol für weitere 6 h extrahiert. Die 3 Extrakte wurden mittels Rotationsverdampfer bei 40 °C bis zur Trocknung einrotiert. Danach wurden die Extrakte mit 2 ml (ggf. 4 ml) des jeweiligen Lösungsmittels (also GC-reines Hexan, Toluol oder Ethanol) wieder gelöst.

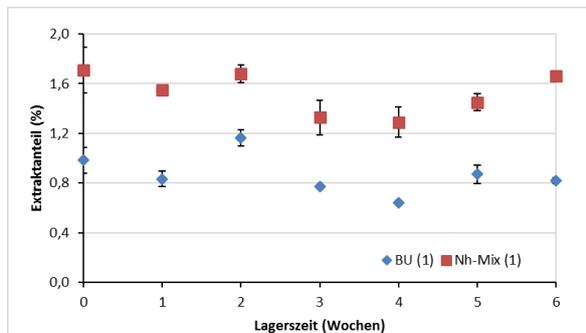
Die so vorbereitete Extraktlösung wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, über einen 0,45 μm Spritzenfilter (CA Hexan oder PTFE Toluol/Ethanol) filtriert und anschließend mittels GC/MS (Shimadzu QP2010S, Säule: ZB-5-MS, Zebron/Phenomenex) analysiert. Die mittels GC/MS detektierten einzelnen Extraktstoffe wurden übergeordneten Extraktstoffgruppen zugeordnet.

5.10.3. Ergebnisse Hackschnitzeln aus den SEB-Versuchen

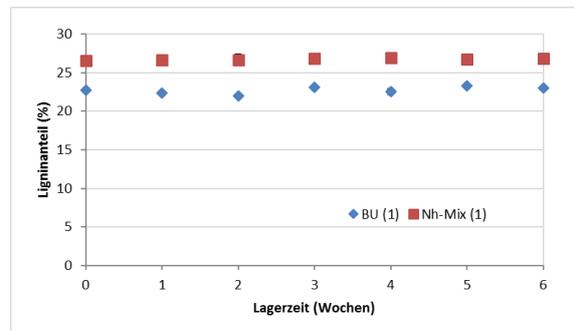
Lagerung von Buche-Hackschnitzeln (BU(1)) und Nadelhölzer-Hackschnitzelgemisch (Nh-Mix (1)) in Selbsterwärmungsboxen SEB

Die eingesetzten Holzstämmen der ersten Versuchsreihe mit Buche bzw. Nadelhölzern (verschiedene Holzarten – unbekannte Zusammensetzung) waren bereits längere Zeit gelagert, daher ist der Extraktstoffgehalt sehr niedrig. Er beträgt bei Buche unter 1,2 % und bei Nadelhölzern unter 1,8 % (Abbildung 107, Referenzprobe – Lagerungszeit = 0). Die Ascheanteile der beiden Hackschnitzelsorten liegen deutlich unter 1 %. Wie zu erwarten ist der Ligninanteil des Nadelholzgemisches höher und der Hemicelluloseanteil deutlich geringer als bei Buchenholz. Der Celluloseanteil lag im Nadelholzgemisch höher als bei den Buche-Hackschnitzeln.

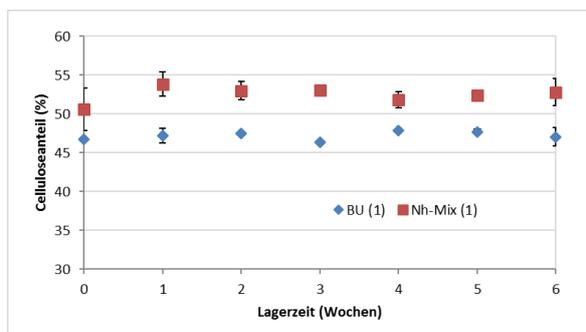
a) Extrakte BU (1), Nh-Mix (1)



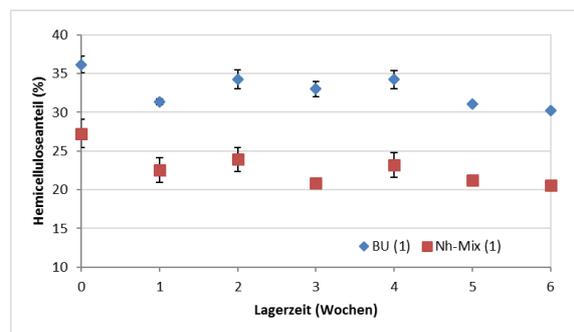
b) Lignin BU (1), Nh-Mix (1)



c) Cellulose BU (1), Nh-Mix (1)



d) Hemicellulosen BU (1), Nh-Mix (1)



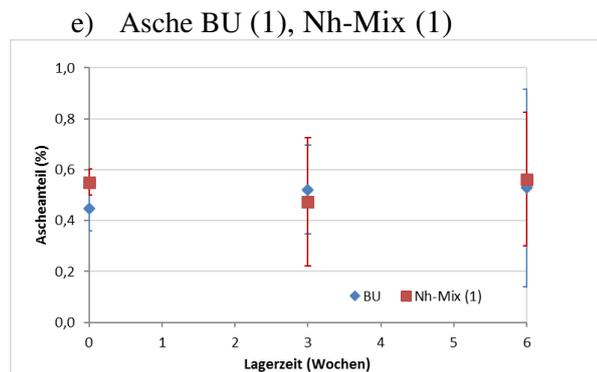


Abbildung 107: Änderung der chemischen Zusammensetzung der Buche-Hackschnitzel (BU (1)) Nadelholz-Hackschnitzelmischung (Nh-Mix (1)) während der Lagerung

Die Cellulose- und Ligninanteile sind bei beiden Hackschnitzelsorten aufgrund der kurzen Lagerungszeit von 6 Wochen in der SEB quasi konstant. Im Gegensatz dazu sinkt der Hemicelluloseanteil deutlich. Der Extraktstoffgehalt nimmt bis zur 4. Woche tendenziell leicht ab. Danach nimmt er wieder zu. (Abbildung 107). Diese Zunahme kann durch die Abbauprodukte der Hemicellulosen erklärt werden. Diese werden teilweise bei der Analyse als Extrakte miterfasst. Hemicellulosen werden erwartungsgemäß leichter von Mikroorganismen abgebaut als Cellulose und Lignin. Die Werte des Aschegehaltes weisen eine starke Streuung auf, was ein Indiz für Inhomogenität der Proben ist. Die Ergebnisse der chemischen Analysen für die BU-Hackschnitzel und Nh-Hackschnitzelmischung (Nh-Mix (1)) wurden in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: chemische Zusammensetzung der Buche-Hackschnitzel (BU(1)) und Nadelholz-Hackschnitzelmischung (Nh-Mix (1)) während der Lagerung

Buche BU (1)										
Lagerzeit [Wochen]	Extrakt [%]		Lignin [%]		Cellulose [%]		Hemicellulosen [%]		Asche [%]	
	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	0,98	0,18	22,75	0,03	46,78	2,75	36,17	1,05	0,447	0,09
1	0,83	0,01	22,33	0,11	47,25	1,58	31,33	0,37		
2	1,16	0,07	22,01	0,71	47,51	1,16	34,28	1,21		
3	0,77	0,14	23,06	0,01	46,36	0,30	33,00	0,96	0,522	0,18
4	0,64	0,12	22,51	0,05	47,89	1,04	34,21	1,16		
5	0,87	0,07	23,27	0,42	47,71	0,56	31,07	0,17		
6	0,82	0,03	22,98	0,13	47,06	1,71	30,21	0,16	0,529	0,05
Nadelholzmischung Nh-Mix (1)										
Lagerzeit [Wochen]	Extrakt [%]		Lignin [%]		Cellulose [%]		Hemicellulosen [%]		Asche [%]	
	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	1,71	0,10	26,55	0,01	50,60	0,18	27,27	0,92	0,551	0,05
1	1,55	0,06	26,60	0,18	53,84	0,95	22,55	0,25		
2	1,68	0,07	26,66	0,10	53,00	0,06	23,93	1,82		
3	1,33	0,01	26,80	0,04	53,02	0,17	20,88	1,60	0,474	0,25
4	1,29	0,02	26,89	0,40	51,84	0,27	23,19	1,55		
5	1,45	0,07	26,73	0,17	52,37	0,33	21,24	0,15		
6	1,66	0,02	26,80	0,06	52,82	1,18	20,54	1,58	0,562	0,26

Lagerung von Nadelholzmischungs- (Nh-Mix (3)) und Esche-Hackschnitzeln (ES (1) & ES-Mix (1)) in SEB

Da die erste Versuchsreihe zeigte, dass die Aktivitäten der Mikroorganismen im Hackschnitzelhaufen erst nach 6 Wochen stärker werden und somit deutliche Änderungen in den Anteilen der unterschiedlichen Holzkomponenten erst später zu erwarten waren, wurde die Lagerzeit dieser Versuchsreihen auf 12 Wochen verlängert.

Bei diesem Versuch gab es zwei Proben (ES (1) und ES-Mix (1)), die nur aus Holz bestanden, wohingegen Nh-Mix (3) eine Mischprobe aus Nadelholz, Rinde und Nadeln darstellt. Die genaue Zusammensetzung der Mischungen ist nicht bekannt. Daher ist davon auszugehen, dass die chemische Zusammensetzung der Proben, die zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen wurden, stark variiert.

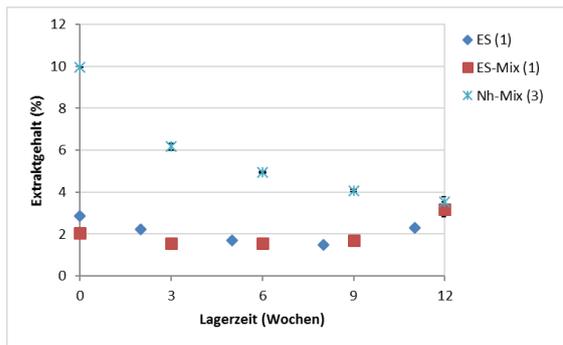
Die mit Rinde und Nadeln gemischten Hackschnitzel (Nh-Mix (3)) weisen im Vergleich zu den reinen Holzproben (ES (1) bzw. ES-Mix (1)) einen deutlich höheren Extraktstoffgehalt (ca. 9,95 % gegenüber 2,06 bzw. 2,87 %) auf (Abbildung 108a und Tabelle 28). Dieser erklärt sich mit dem höheren Anteil an Extraktstoffen in Rinde und Nadeln im Vergleich zu Holz. Mit zunehmender Lagerung nimmt bei dieser Mischprobe der Extraktstoffgehalt kontinuierlich und deutlich stärker ab als bei den reinen Holz-Proben (ES (1) und ES-Mix (1)).

Abhängig vom Ausgangsmaterial sind die Änderungen in Lignin-, Cellulose- und Hemicellulosegehalt über den Lagerungszeitraum unterschiedlich. Bei der Mischprobe (Nh-Mix (3)) sind die Änderungen in den Gehalten stärker als bei den reinen Holzproben. Diese Änderungen sind jedoch geringer als die Änderungen der Extraktstoffe. Im Folgenden werden die Ergebnisse näher beschrieben:

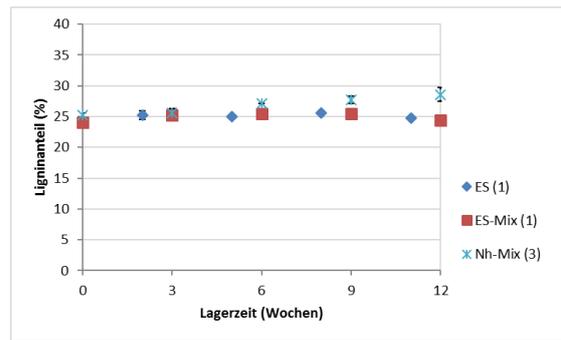
- Nadelholzmischung (Nh-Mix (3)): Über die Lagerzeit konnte eine geringfügige Erhöhung des Ligningehaltes und eine deutliche Erhöhung des Cellulosegehaltes festgestellt werden. Die Hemicellulosen werden zu Beginn der Lagerung stark abgebaut. Am Ende der Lagerung steigt der Hemicellulosegehalt wieder an. (Abbildung 108b, c und d)
- Reine Esche-Hackschnitzel (ES (1)) &/ gemischte Esche-Hackschnitzel mit Kiefer und Buche (ES-Mix (1)): bei diesen Proben, die aus Hackschnitzeln ohne Rinde, Laub und Nadeln bestehen, ist der Ligninanteil über den gesamten Zeitraum konstant.

Der Celluloseanteil ist über einen weiten Zeitraum relativ konstant und nimmt am Ende leicht ab. Parallel dazu steigt der Hemicellulosegehalt am Ende der Lagerung geringfügig an.

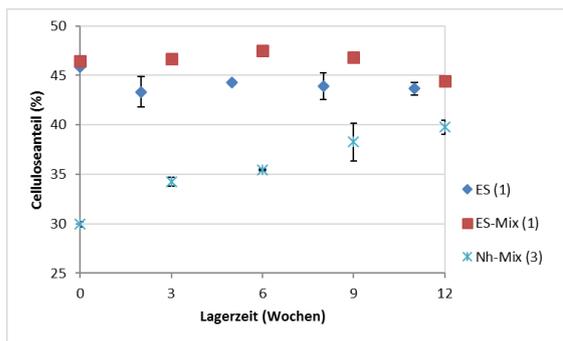
a) Extrakte von ES (1), ES-Mix (1) & Nh-Mix (3)



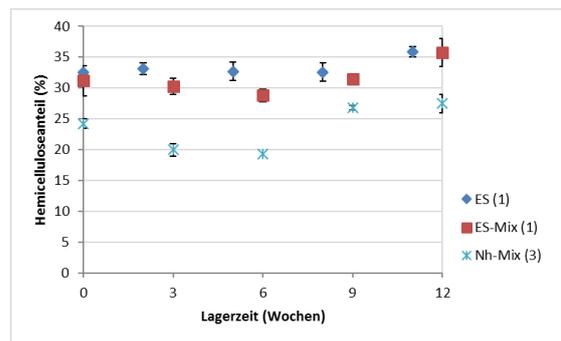
b) Lignin von ES (1), ES-Mix (1) & Nh-Mix (3)



c) Cellulose von ES (1), ES-Mix (1) & Nh-Mix (3)



d) Hemicellulosen von ES (1), ES-Mix (1) & Nh-Mix (3)



e) Asche von ES (1), ES-Mix (1) & Nh-Mix (3)

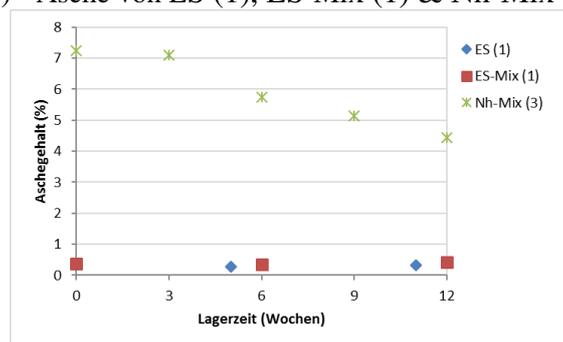


Abbildung 108: chemische Zusammensetzung der Esche-Hackschnitzel (ES (1) & ES-Mix (1)) und Nadelholz hackschnitzelmischung (Nh-Mix (3)) während der Lagerung

Die Unterschiede im Aschegehalt (anorganische Bestandteile) sind bei der Mischprobe (Nh-Mix (3)) stärker als bei den reinen Holzproben. Die hohen Ascheanteile sind im Wesentlichen auf anhaftende Bodenbestandteile an Rinde und Nadeln zurückzuführen. Die Schwankungen im Aschegehalt der Probe Nh-Mix (3) lassen sich mit den unterschiedlichen Anteilen an Rinde, Holz und Nadel erklären, da man nicht exakt die gleiche Stelle/die gleiche Mischung beprobt. Der Aschegehalt kann als Indikator für die Homogenität der Proben genutzt werden. Der Aschegehalt sollte sich über die Lagerung nicht ändern und kann bei homogenen Holzproben aus Maß für den Abbau herangezogen werden.

Deutlich war bei dieser Versuchsreihe zu sehen, dass sich die Lignin- und Cellulosegehalte der Proben ohne Nadeln und Rindenbestandteile weniger stark verändern. Wie zu erwarten, ändert sich der Ligningehalt nicht und die Cellulose wird nur zu Ende etwas abgebaut. Dabei entstehen kurzkettige Bruchstücke, die bei den Hemicellulosen miterfasst werden, wodurch deren Anteil steigt.

Die Interpretation der Nadelholzmischung ist wesentlich schwieriger, da Holz, Rinde und Nadeln sehr verschiedene Gehalte der einzelnen Hauptkomponenten aufweisen. Eine Schwankung in der Mischung führt daher zwangsläufig zu einer Schwankung in der chemischen Zusammensetzung. Die beobachteten Zunahmen der Cellulose- und Hemicellulosegehalte zum Ende des Versuches sind deshalb eher auf variierende Mischungen als auf ablaufende chemische oder mikrobielle Prozesse zurückzuführen.

Tabelle 28 zeigt die Zusammensetzungen der untersuchten Hackschnitzel ES (1), ES-Mix (1) und Nh-Mix (3) im Laufen der Lagerung.

Tabelle 28: chemische Zusammensetzung der Esche-Hackschnitzel (ES (1) & ES-Mix (1)) und der Nadelholzmischung (Nh-Mix (3))

Esche ES (1)										
	Extrakt		Lignin		Cellulose		Hemicellulosen		Asche	
	[%]		[%]		[%]		[%]		[%]	
Lagerzeit [Wochen]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	2,87	0,11	24,4	0,3	45,84	0,1	32,55	1,11	0,329	0,0004
2	2,23	0,02	25,24	0,68	43,35	1,52	33,13	0,97		
5	1,7	0,04	24,99	0,08	44,32	0,2	32,67	1,49	0,272	0,007
8	1,47	0,03	25,63	0,01	43,91	1,33	32,55	1,5		
11	2,28	0,02	24,73	0,05	43,65	0,62	35,87	0,82	0,317	0,014
Esche-Mischung ES-Mix (1)										
	Extrakt		Lignin		Cellulose		Hemicellulosen		Asche	
	[%]		[%]		[%]		[%]		[%]	
Lagerzeit [Wochen]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	2,06	0,01	24,09	0,36	46,43	0,49	31,19	2,43	0,372	0
3	1,56	0,01	25,26	0,22	46,7	0,44	30,24	1,28		
6	1,54	0,001	25,47	0,06	47,52	0,18	28,77	0,98	0,344	0,007
9	1,68	0,09	25,51	0,07	46,81	0,2	31,43	0,38		
12	3,19	0,36	24,39	0,01	44,46	0,05	35,77	2,23	0,412	0,017
Nadelholzmischung Nh-Mix (3)										
	Extrakt		Lignin		Cellulose		Hemicellulosen		Asche	
	[%]		[%]		[%]		[%]		[%]	
Lagerzeit [Wochen]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	9,95	0,004	25,19	0,37	29,97	0,26	24,21	0,78	7,25	0,83
3	6,17	0,17	25,64	0,68	34,24	0,46	19,95	1,04	7,10	1,09
6	4,94	0,03	27,14	0,03	35,43	0,10	19,27		5,76	0,42
9	4,07	0,06	27,74	0,59	38,26	1,89	26,77	0,36	5,15	0,17
12	3,52	0,25	28,58	1,13	39,77	0,72	27,48	1,52	4,45	0,05

5.10.4. Analyse von Hackschnitzeln aus den Glasversuchen und den Containerversuchen

Lagerung von Kirsche-Hackschnitzel (K) in Gläsern

Die Lagerung in der SEB wird durch viele Parameter, welche sich während des Versuches ändern, beeinflusst. Für eine Simulation ist es von Bedeutung, dass man die Variablen eingrenzt. Aus diesem Grund wurden isotherme Versuche mit Kirsche-HS in Gläsern durchgeführt, um eine definierte Temperatur einzustellen. Hierbei sollte Einfluss der Temperatur auf die Mikroorganismen untersucht werden. Die Gläsern wurden bei konstanten Temperaturen (37, 50, 60 und 80 °C) in Trockenschränken über eine Dauer von 66 Tagen gelagert.

Die mit Rinde gemischten Kirsche-Hackschnitzel weisen einen sehr hohen Extraktstoffgehalt (>9 %) auf (Abbildung 109 a). Dies erklärt sich durch den höheren Extraktstoffanteil im Kirschholz, aber vor allem in der Kirschrinde. Mit zunehmender Lagerungsdauer nimmt der Extraktstoffgehalt bei allen Lagerungstemperaturen ab.

Der Verlauf des Extraktstoffgehaltes über die Lagerungszeit ist dabei von der Lagerungstemperatur abhängig. Bei allen Lagerungstemperaturen kommt es während der ersten 10 Tage zu einer unterschiedlichen Abnahme des Gehaltes, der dann während der nächsten 25 Tage relativ konstant bleibt. Erst danach sinkt der Gehalt wieder stark ab. Zu Beginn werden flüchtige (z. B. Terpene) und gasförmige Stoffe abgegeben. Hierbei wäre mit steigender Lagerungstemperatur eine größere Abnahme der Extraktstoffe zu erwarten, was für die bei 80 °C gelagerte Probe auch zutrifft. Die Abnahme des Extraktstoffgehaltes liegt bei den anderen Lagerungstemperaturen während dieser Zeit im gleichen Bereich. Ein mikrobieller Abbau setzt dann bei allen Proben offensichtlich erst nach ca. 35 Tagen ein. Dabei weist die bei 37 °C gelagerte Probe eine kontinuierliche Abnahme bis Versuchsende auf. Biochemische Prozesse besitzen oft ein Temperaturoptimum, welches hier offensichtlich vorliegt. Bei höheren Temperaturen (50 und 60 °C) kommt es nach ca. 50 Tagen zu einem Abflachen der Kurve. Die bei 80 °C gelagerte Probe zeigt zu diesem Zeitpunkt eine stärkere Abnahme des Extraktstoffgehaltes. Allerdings flacht die Kurve auch hier nach ca. 50 Tagen ab.

Die zeitlichen Änderungen der Lignin-, Cellulose- und Hemicellulosegehalt sind auch bei diesen Probenreihen unterschiedlich. Unter Berücksichtigung der methodischen Fehler kann gesagt werden, dass sich der Cellulosegehalt bei allen Lagerungstemperaturen über den gesamten Zeitraum kaum ändert. Der Ligningehalt weist mit zunehmender Lagerungszeit eine leichte Zunahme auf. Dabei tritt die Veränderung bei der bei 80 °C gelagerten Probe am schnellsten ein. Beim Hemicellulosegehalt ist nur bei dieser Probe eine tendenzielle Abnahme zu erkennen. (Abbildung 109 b, c, d) Dies und die schnellere Abnahme der Extrakte erklären den zu einem früheren Zeitpunkt höheren Ligningehalt der bei 80 °C gelagerten Probe.

Der Aschegehalt der Kirschenhackschnitzel ist deutlich höher als bei der Versuchsreihe mit reinen Buchen- und Eschenhackschnitzeln. Die teilweise starken Schwankungen des Aschegehalts deuten auch hier auf eine starke Varianz der Kirschproben und Verunreinigungen hin.

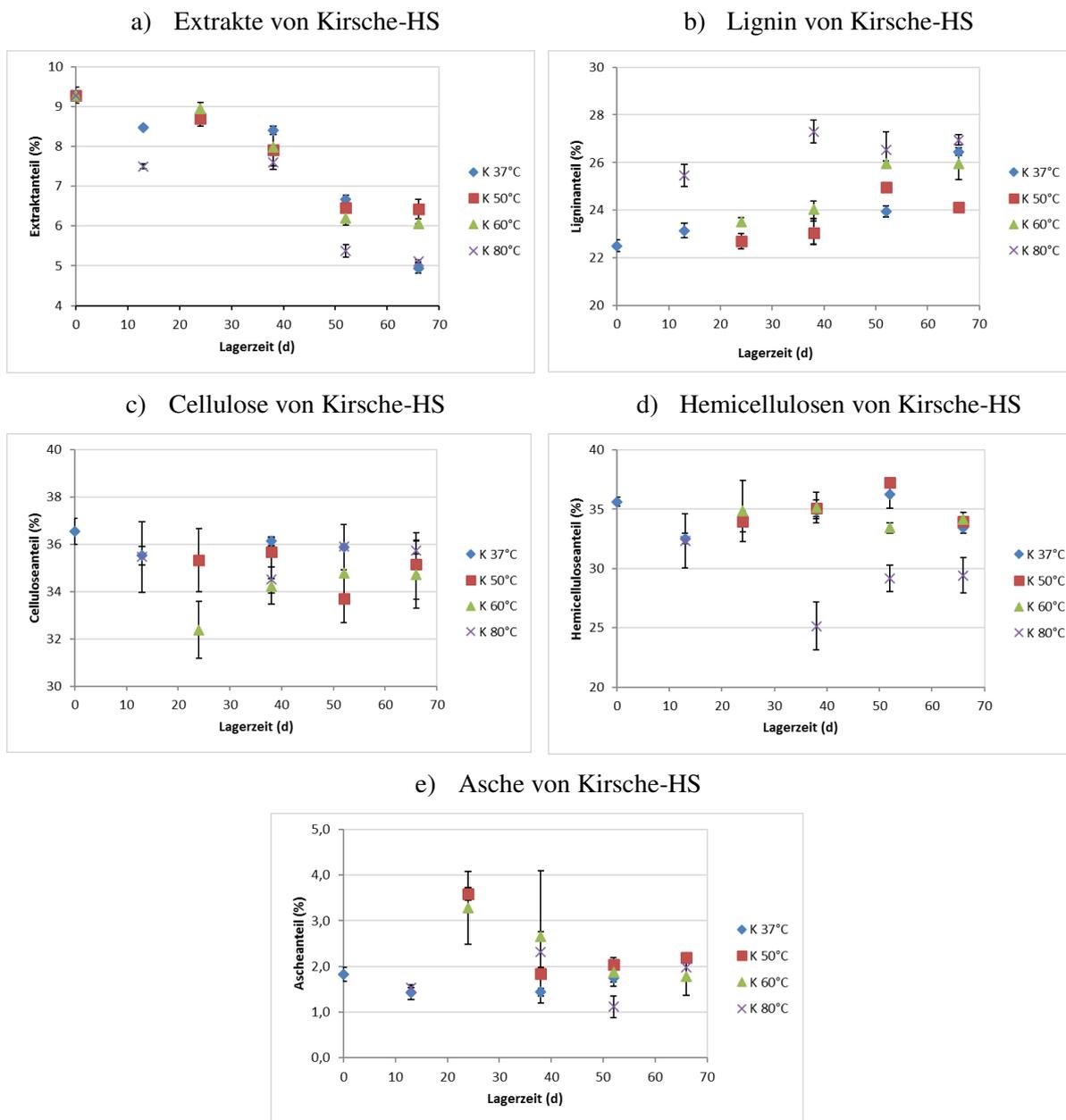


Abbildung 109: Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Kirsche-Hackschnitzel während der Lagerung

In Tabelle 29 sind die Daten der chemischen Zusammensetzung der in dieser Versuchsreihe charakterisierten Proben zusammengestellt.

Tabelle 29: chemische Zusammensetzung der Kirsche-Hackschnitzel (K) während der Lagerung

Kirsche-Hackschnitzel								
	Extrakte [%]							
	K 37°C		K 50°C		K 60°C		K 80°C	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	9,28	0,198	9,28	0,198	9,28	0,198	9,28	0,198
13	8,47	0,05					7,5	0,054
24			8,7	0,19	8,94	0,156		
38	8,4	0,107	7,92	0,101	7,98	0,476	7,6	0,171
52	6,67	0,111	6,46	0,143	6,2	0,176	5,38	0,157
66	4,94	0,124	6,43	0,246	6,06	0,001	5,12	0,022
	Lignin [%]							
	K 37°C		K 50°C		K 60°C		K 80°C	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	22,51	0,24	22,51	0,24	22,51	0,24	22,51	0,24
13	23,15	0,31					25,46	0,47
24			22,7	0,32	23,51	0,19		
38	23,09	0,53	23,06	0,48	24,03	0,36	27,3	0,47
52	23,95	0,22	24,96	0,2	25,94	0,13	26,54	0,74
66	26,45	0,16	24,12	0,13	25,96	0,66	26,95	0,21
	Cellulose [%]							
	K 37°C		K 50°C		K 60°C		K 80°C	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	36,55	0,55	36,55	0,55	36,55	0,55	36,55	0,55
13	35,53	0,4					35,47	1,5
24			35,34	1,34	32,39	1,21		
38	36,14	0,19	35,68	0,62	34,24	0,3	34,53	1,04
52	35,9	0,96	33,7	1,01	34,78	1,16	35,92	0,07
66	35,09	1,41	35,16	0,43	34,73	1,42	35,73	0,45
	Hemicellulosen [%]							
	K 37°C		K 50°C		K 60°C		K 80°C	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	35,63	0,37	35,63	0,37	35,63	0,37	35,63	0,37
13	32,53	0,42					32,34	2,3
24			33,97	0,87	34,87	2,57		
38	34,86	0,66	35,1	0,71	35,16	1,29	25,15	2,03
52	36,23	1,16	37,27	0,29	33,42	0,44	29,17	1,11
66	33,45	0,49	33,98	0,33	34,17	0,56	29,42	1,49
	Ascheanteil [%]							
	K 37°C		K 50°C		K 60°C		K 80°C	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	1,83	0,16	1,83	0,16	1,83	0,16	1,83	0,16
13	1,44	0,16					1,54	0,00
24			3,59	0,14	3,28	0,80		
38	1,44	0,09	1,85	0,13	2,65	1,44	2,32	0,45
52	1,76	0,10	2,04	0,04	1,88	0,31	1,12	0,24
66	2,18	0,09	2,20	0,10	1,78	0,42	1,99	0,30

Lagerung von Pappel-Hackschnitzel (PA) sowie Hackschnitzelmischungen aus Tanne/Fichte/Pappel (TA/FI/PA-Mix) & aus verschiedenen Nadel- und Laubhölzern (Nh/Lh-Mix)

Die Lagerungen bei dieser Versuchsreihe wurde in Gläsern (PA, TA/FI/PA-Mix, Nh/Lh-Mix) und in Containern (TA/FI/PA-Mix, Nh/Lh-Mix) durchgeführt. Kapitel 5.10.1 gibt eine detaillierte Beschreibung der Lagerung.

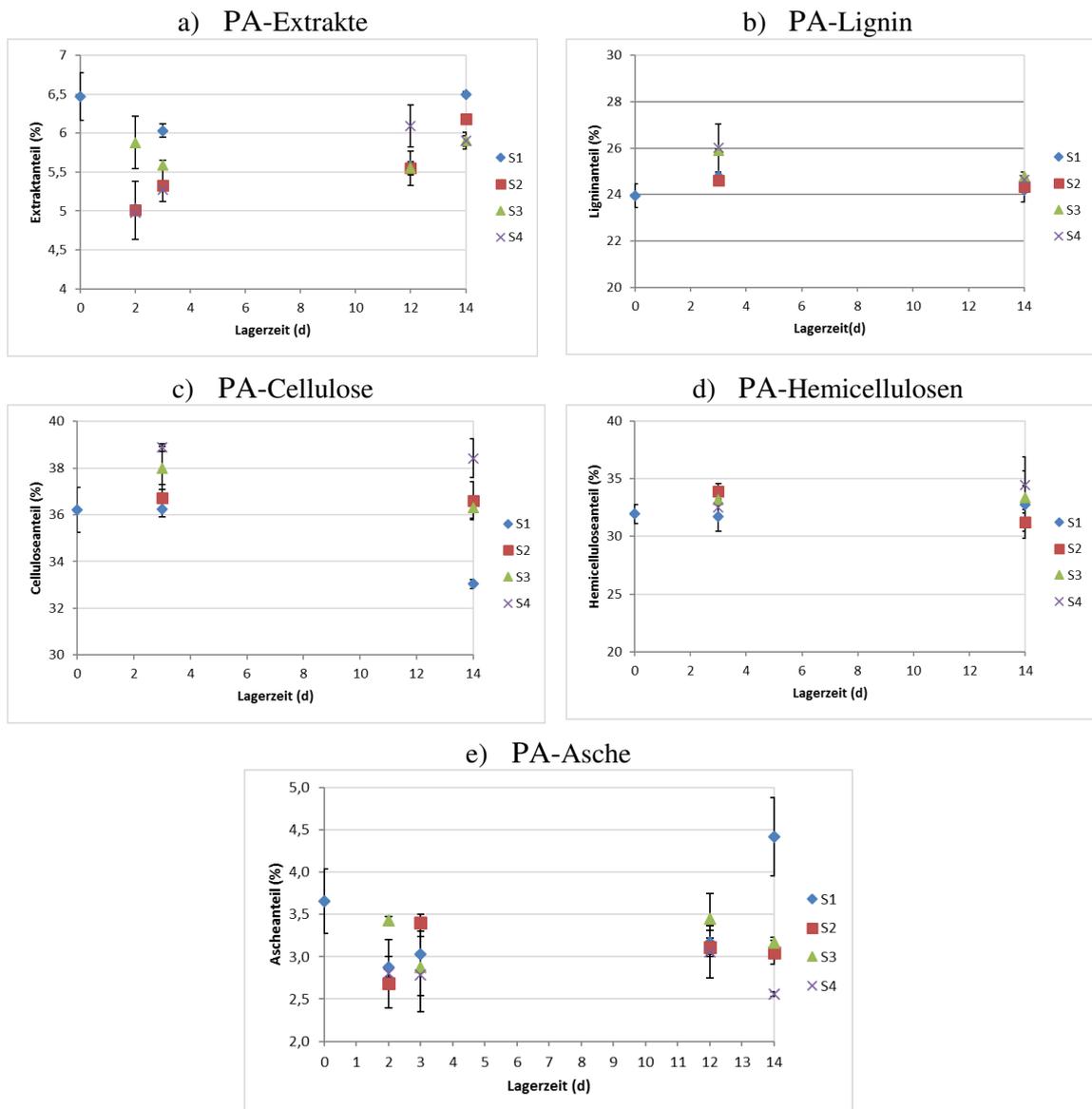


Abbildung 110: Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Pappel-Hackschnitzel (PA) während der Lagerung

PAPPEL PA (Glasversuche):

Bereits die starken Streuungen im Aschegehalt deuten auf sehr inhomogene Proben hin. Diese Streuungen treten bei allen Bestimmungen insbesondere bei den Proben auf, deren Werte deutlich abweichen. Die Gehalte an Rinde, Schmutz und Hackschnitzeln sind offensichtlich teilweise unterschiedlich, wodurch die Interpretation der Ergebnisse erschwert wird. Dass die Varianz der Probenzusammensetzung die Hauptursache für auftretende Änderungen in den Gehalten ist, kann damit begründet werden, dass bei vielen Proben nach einer Lagerung von 14 Tagen kaum Änderungen zu verzeichnen sind. Dies deutet darauf hin, dass in diesem kurzen Zeitraum kaum chemischen Veränderungen stattfinden.

In Tabelle 30 sind die Daten zur chemischen Zusammensetzung der in diesen Versuchsreihen charakterisierten Proben zusammengestellt.

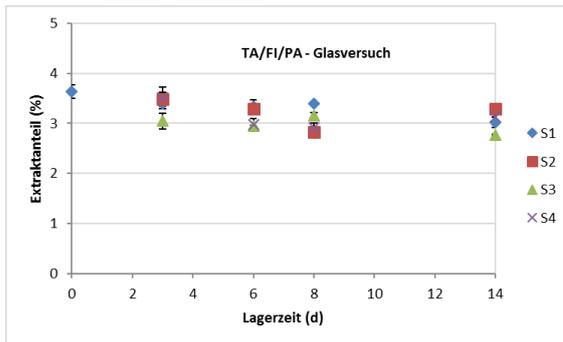
Tabelle 30: chemische Zusammensetzung der Pappel-Hackschnitzel (PA) während der Lagerung

PAPPEL								
	Extrakt [%]							
	S1		S2		S3		S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	6,47	0,31	6,47	0,31	6,47	0,31	6,47	0,31
2	5,03	0,041	5,01	0,375	5,88	0,334	4,98	0,011
3	6,03	0,085	5,33	0,211	5,59	0,064	5,27	0,002
12	5,58	0,023	5,55	0,221	5,55	0,084	6,09	0,269
14	6,5	0,034	6,18	0,059	5,9	0,108	5,9	0,066
	Lignin [%]							
	S1		S2		S3		S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	23,95	0,51	23,95	0,51	23,95	0,51	23,95	0,51
3	24,79	0,08	24,62	0,23	25,91	0,06	26,01	1,03
14	24,2	0,51	24,33	0,24	24,79	0,18	24,63	0,19
	Cellulose [%]							
	S1		S2		S3		S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	36,22	0,96	36,22	0,96	36,22	0,96	36,22	0,96
3	36,24	0,33	36,72	0,57	37,99	0,92	38,88	0,17
14	33,04	0,2	36,6	0,81	36,31	0,47	38,42	0,84
	Hemicellulosen [%]							
	S1		S2		S3		S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	31,94	0,8	31,94	0,8	31,94	0,8	31,94	0,8
3	31,7	1,23	33,9	0,68	33,2	0,22	32,54	0,66
14	32,75	2,9	31,22	0,78	33,38	1,04	34,46	2,44
	Asche[%]							
	S1		S2		S3		S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	3,66	0,38	3,66	0,38	3,66	0,38	3,66	0,38
2	2,88	0,12	2,69	0	3,43	0,05	2,80	0,40
3	3,03	0,21	3,40	0,10	2,88	0,53	2,79	0,25
12	3,17	0,14	3,11	0,11	3,45	0,30	3,06	0,31
14	4,42	0,46	3,05	0,14	3,17	0,06	2,56	0,03

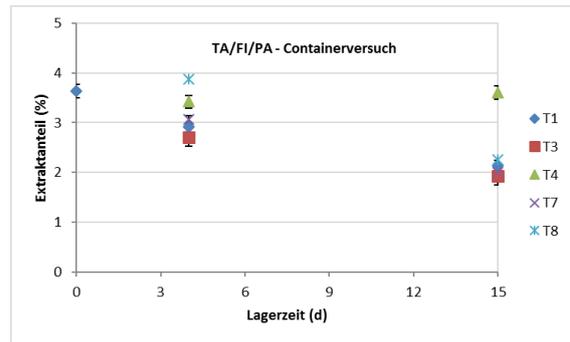
Mischung aus Tanne, Fichte und Pappel (TA/FI/PA-Mix)

Bei diesen Versuchen muss bemerkt werden, dass die chemischen Analysen der Proben in den Gläsern um die absolute Masseabnahme korrigiert wurden, was bei den Proben im Containerversuch nicht möglich war. Das bedeutet, dass bei letzteren Massezunahmen verzeichnet werden können, die durch die Abnahme einer Komponente entstehen können.

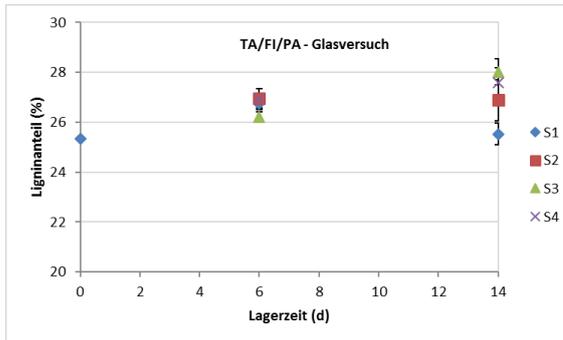
a) Extrakt – TA/FI/PA-Mix im Glasversuch



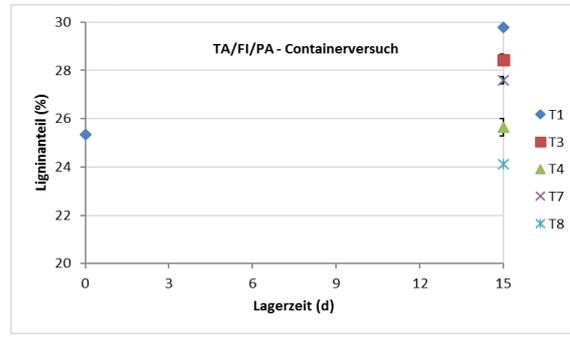
b) Extrakt – TA/FI/PA-Mix im Containerversuch



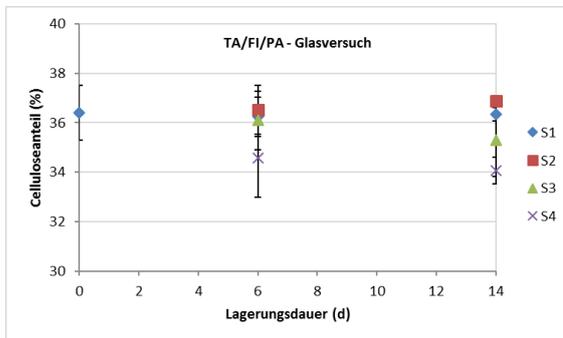
c) Lignin – TA/FI/PA-Mix im Glasversuch



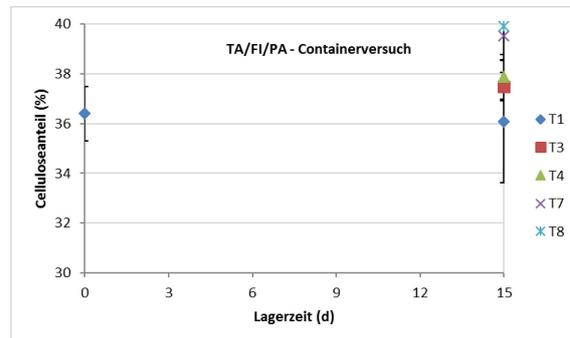
d) Lignin – TA/FI/PA-Mix im Containerversuch



e) Cellulose – TaFiPa-HS im Glasversuch



f) Cellulose – TaFiPa im Containerversuch



g) Hemicellulosen – TA/FI/PA-Mix im Glasversuch

h) Hemicellulosen – TA/FI/PA-Mix im Containerversuch

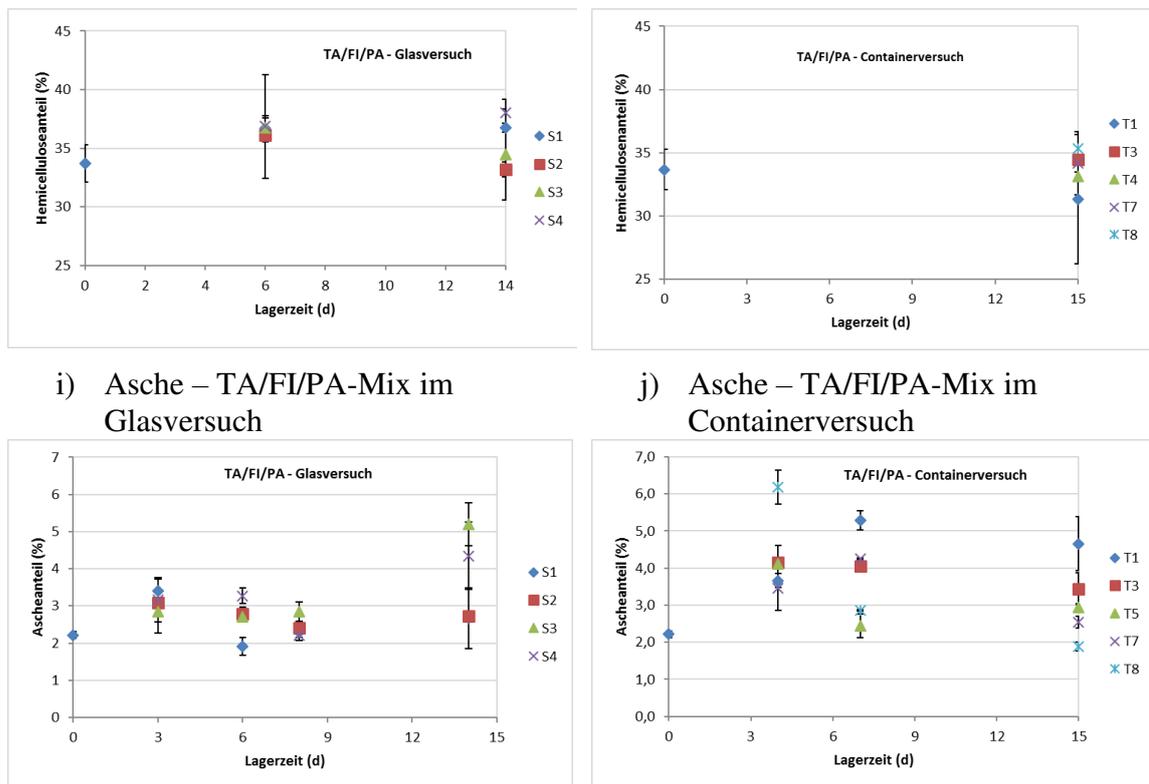


Abbildung 111: Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Tanne/Fichte/Pappel-Hackschnitzelmischung (TA/FI/PA-Mix) während der Lagerung

Extrakte: Es fällt auf, dass der Extraktanteil (Referenzwert) dieser Hackschnitzelmischung deutlich niedriger ist als andere Hackschnitzelmischungen (Nh-Mix, K, PA sowie Nh/Lh-Mix und FI/Ri). Die Änderungen des Extraktstoffanteils durch die Lagerung in Gläsern sind deutlich schwächer als im Container (Abbildung 111 a und b). Dies kann damit erklärt werden, dass es sich bei den Glasversuchen um geschlossene Gefäße mit einem relativ kleinen Gasvolumen handelt. Dadurch wird die Abgabe von flüchtigen Stoffen gehemmt. Die Container sind offen.

Im *Glasversuch* nimmt der Extraktstoffanteil bei allen Temperaturführungen (konstante 37 °C, oder bei verschiedenen Temperaturgradienten von 2 °C/d (S2); 4 °C/d (S3) oder 8 °C/d (S4)) geringfügig ab. Die Unterschiede im Extraktstoffgehalt liegen im Fehlerbereich der Methode und sind nicht durch die unterschiedliche Temperaturführung bei der Lagerung verursacht. (Abbildung 111 a).

Die Veränderungen der Extrakte im *Containerversuch* sind größer als im Glasversuch. Zudem hängt die Größe der Abnahme von der Position innerhalb des Containers ab: Von oben nach unten (T1, T3, T7 und T8) wird die Abnahme größer (siehe Tag vier), wobei die unteren beiden

Positionen identisch sind. Eine Ausnahme bildet die Position T4, die außerhalb der Reihe in Höhe der Probe T3 entnommen wurde. Hier ändert sich der Extraktstoffanteil im Prinzip nicht (Abbildung 111 b). Nach 15 Tagen sind die Extraktstoffgehalte innerhalb der Reihe quasi identisch. T4 bildet mit einem nicht veränderten Gehalt auch hier eine Ausnahme.

Lignin: Im *Glasversuch* ist festzustellen, dass der Ligninanteil durch die Lagerungen bei allen Temperaturverläufen (S1, S2, S3 und S4) tendenziell zunimmt, wobei die Änderungen bei S3 ($dT/dt = 4 \text{ K/d}$) und S4 ($dT/dt = 8 \text{ K/d}$) höher sind als bei S1 (ohne Temperaturänderung bei konstanten 37 °C) (Abbildung 111 c). Im *Containerversuch* sind die Änderungen des Ligninanteils an den verschiedenen Entnahmestellen unterschiedlich. Während an Stelle T4 fast keine Änderung feststellbar ist, nimmt der Ligninanteil an der untersten Stelle T8 geringfügig ab und in den oberen Bereichen (T1, T3 und T7) zu, wobei die Änderung größer wird, je weiter oben die Position liegt. (Abbildung 111 d).

Cellulose: Im *Glasversuch* ist der Celluloseanteil durch die Lagerung bei konstanter Temperatur bzw. einem geringen Temperaturgradienten kaum verändert (S1, S2), während er bei S3 und S4, den höheren Temperaturgradienten, abnimmt. Hierbei ist die Änderung bei S4 stärker als bei S3 (Abbildung 111 e). Im *Containerversuch* ist eine tendenzielle Zunahme des Gehaltes zu beobachten, die umso größer wird, je höher die Probe im Container entnommen wurde. (Abbildung 111 f). Allerdings treten hier große Standardabweichungen auf, die für eine große Varianz zwischen den Proben sprechen, was ebenfalls eine Ursache für die unterschiedliche Änderung sein kann.

Hemicellulosen: Im *Glasversuch* wurde festgestellt, dass der Hemicelluloseanteil bei konstanter Temperatur und dem größten Temperaturgradienten (S1, S4) kontinuierlich zunimmt, während er bei S2 und S3 zuerst zunimmt, danach wieder bis auf das Niveau des Anfangswertes sinkt (Abbildung 111 g). Im *Containerversuch* ist keine Änderung des Hemicelluloseanteils in den mittleren Bereichen des Containers feststellbar, während er im unteren Bereich deutlich abnimmt und im oberen Bereich scheinbar etwas zunimmt (Abbildung 111 h).

Ascheanteil: Da die untersuchten Hackschnitzel undefiniert und nicht homogen sind und Rinde, Nadeln und Schmutz enthalten, wiesen die Proben – sowohl im Glas- als auch im Containerversuch - sehr unterschiedliche Ascheanteile auf (Abbildung 111 i und j).

Die Gehalte der Holzbestandteile schwanken und haben keinen erklärbaren Trend. Die großen Schwankungen im Aschegehalt zeigen die Inhomogenität der Probe und verdeutlichen, dass die Werte sehr schwer zu vergleichen sind. Änderungen im Gehalt, sind auf die unterschiedliche Zusammensetzung zurück zu führen. In Tabelle 31 sind die Daten zur chemischen Zusammensetzung der in diesen Versuchsreihen charakterisierten Proben zusammengestellt.

Tabelle 31: chemische Zusammensetzung der Tanne/Fichte/Pappel-Hackschnitzelmischung (TA/FI/PA-Mix) während der Lagerung

Tanne/Fichte/Pappel TA/FI/PA - GLASVERSUCH								
Extrakt [%]								
	S1		S2		S3		S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	3,64	0,134	3,64	0,134	3,64	0,134	3,64	0,134
3	3,39	0,05	3,49	0,138	3,05	0,157	3,51	0,22
6	3,33	0,14	3,29	0,106	2,94	0,027	2,98	0,111
8	3,39	0,014	2,83	0,105	3,15	0,073	2,92	0,092
14	3,02	0,108	3,29	0,104	2,77	0,019	3,12	0,11
Lignin [%]								
	S1		S2		S3		S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	25,34	0,06	25,34	0,06	25,34	0,06	25,34	0,06
6	26,76	0,07	26,95	0,39	26,2	0,21	26,93	0,42
14	25,53	0,43	26,89	0,83	28,02	0,52	27,58	0,59
Cellulose [%]								
	S1		S2		S3		S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	36,4	1,1	36,4	1,1	36,4	1,1	36,4	1,1
6	36,24	0,8	36,51	0,99	36,09	1,18	34,57	1,59
14	36,34	0,26	36,89	0,03	35,3	1,48	34,06	0,54
Hemicellulosen [%]								
	S1		S2		S3		S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	33,67	1,59	33,67	1,59	33,67	1,59	33,67	1,59
6	36,67	1,13	36,13	0,54	36,78	0,8	36,86	4,44
14	36,76	0,38	33,2	0,65	34,48	3,87	38,03	1,13
Asche [%]								
	S1		S2		S3		S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	2,22	0,09	2,22	0,09	2,22	0,09	2,22	0,09
3	3,40	0,32	3,09	0,03	2,85	0,58	3,16	0,60
6	1,92	0,24	2,79	0,17	2,71	0,01	3,27	0,21
8	2,28	0,01	2,40	0,33	2,85	0,26	2,22	0,06
14	2,67	0,81	2,73	0,08	5,20	0,58	4,35	0,90

Tanne/Fichte/Pappel TA/FI/PA - CONTAINERVERSUCH										
Extrakt [%]										
	T1		T3		T4		T7		T8	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.								
0	3,64	0,134	3,64	0,134	3,64	0,134	3,64	0,134	3,64	0,134
4	2,91	0,101	2,71	0,184	3,42	0,127	3,07	0,072	3,87	0,011
15	2,13	0,11	1,93	0,19	3,61	0,135	2	0,035	2,26	0,017
Lignin [%]										
	T1		T3		T4		T7		T8	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.								
0	25,34	0,06	25,34	0,06	25,34	0,06	25,34	0,06	25,34	0,06
15	29,77	0,02	28,44	0,23	25,64	0,35	27,59	0,15	24,1	0,36
Cellulose [%]										
	T1		T3		T4		T7		T8	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.								
0	36,4	1,1	36,4	1,1	36,4	1,1	36,4	1,1	36,4	1,1
15	36,09	2,47	37,49	0,56	37,87	0,9	39,54	1	39,92	0,01
Hemicellulosen [%]										
	T1		T3		T4		T7		T8	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.								
0	33,67	1,59	33,67	1,59	33,67	1,59	33,67	1,59	33,67	1,59
15	31,32	5,1	34,46	0,23	33,15	0,33	34,17	2,47	35,32	0,48
Asche [%]										
	T1		T3		T4		T7		T8	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.								
0	2,22	0,09	2,22	0,09	2,22	0,09	2,22	0,09	2,22	0,09
4	3,66	0,19	4,16	0,46	4,11		3,45	0,59	6,18	0,46
7	5,28	0,26	4,06	0,09	2,44	0,32	4,25	0,02	2,86	0,02
15	4,66	0,72	3,44	0,43	2,93	0,11	2,54	0,16	1,89	0,12

Gemischte Nadel- und Laubholz hackschnitzel (Nh/Lh-Mix)

Für diese Versuchsreihen gelten die gleichen Anmerkungen hinsichtlich der Korrektur der chemischen Zusammensetzung um die Masseabnahme der Proben wie bei den TA/FI/PA-Mix.

Extrakte: Es fällt auf, dass der Extraktanteil (Referenzwert) dieser Hackschnitzelmischung im Glasversuch deutlich niedriger ist als im Containerversuch, obwohl sie der gleichen Ursprungsprobe entstammen. Der Grund dafür ist, dass die Hackschnitzel sofort im Container gelagert wurden, während die Glasversuche aus organisatorischen Gründen erst 20 Tage später gestartet werden konnten. In diesen 20 Tagen wurden viele flüchtige und leicht abbaubare Extraktstoffe bereits abgebaut, so dass sie bei der Bestimmung (Glasversuch) nicht mehr erfasst wurden (Abbildung 112 a und b).

Da der *Glasversuch* nur 6 Tage dauerte, sind die Änderungen des Extraktanteils hierbei auch wesentlich geringer als beim Containerversuch (15 Tage). Aus der Abbildung 112 a ist ersichtlich, dass der Extrakt durch die Lagerung tendenziell abnimmt, wobei die Abnahmerate beim höheren Temperaturgradienten (S3&S4: $dT/dt = 10 \text{ K/d}$) höher ist als bei S1&S2 (dT/dt

= 2 K/d). Generell trifft auch hier zu, dass die Abgabe flüchtiger Komponenten in einem geschlossenen System gehemmt ist.

Die Veränderungen des Extraktanteils im *Containerversuch* sind wie bei TA/FI/PA-Mix stärker und differenzierter als im Glasversuch – u. a. wegen der längeren Lagerungsdauer. Bei diesem Versuch sind allerdings keine Tendenzen bezüglich der Position im Container erkennbar, so dass die Unterschiede der Gehalte im Wesentlichen auf verschiedene Zusammensetzungen der Proben hinsichtlich der Holz-, Rinden-, Nadel- sowie Laubanteile zurückzuführen ist. (Abbildung 112 b)

Lignin: Im *Glasversuch* ist festzustellen, dass der Ligninanteil durch die Lagerungen bei den beiden Temperaturgradienten (S1/S2: $dT/dt = 2 \text{ K/d}$ und S3/S4: $dT/dt = 10 \text{ K/d}$) scheinbar tendenziell leicht zunimmt, wobei deutliche Schwankungen zu beobachten sind. (Abbildung 112 c). Im *Containerversuch* sind die Änderungen des Ligninanteils ebenfalls inhomogen und größeren Schwankungen unterworfen. (Abbildung 112 d).

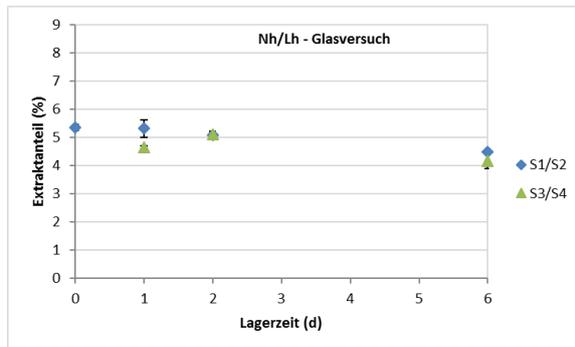
Cellulose: Es fällt auf, dass der Celluloseanteil (Referenzwert) im Glasversuch (40,7 %) deutlich höher ist als im Containerversuch (37,4 %). Dies spricht für sehr unterschiedliche Probenzusammensetzungen bezüglich Holz-, Rinden-, Nadel und Laubanteile. Im *Glasversuch* verändert sich der Celluloseanteil durch die Lagerung nicht, unterliegt aber größeren Schwankungen (Abbildung 112 e). Im *Containerversuch* ist eine scheinbare Zunahme des Celluloseanteils durch die Lagerung zu beobachten, wobei keine Tendenzen erkennbar sind und große Schwankungen auftreten. (Abbildung 112 f).

Hemicellulosen: Wie der Celluloseanteil ist auch der Hemicelluloseanteil (Referenzwert) im Glasversuch (31,4 %) deutlich höher als im Containerversuch (23,3 %). Im *Glasversuch* wurden keine Tendenzen aber große Schwankungen festgestellt. (Abbildung 112 g). Im *Containerversuch* ist analog zur Cellulose eine scheinbare Zunahme des Hemicelluloseanteils durch die Lagerung zu beobachten, wobei keine Tendenzen erkennbar sind und große Schwankungen auftreten. (Abbildung 112 h).

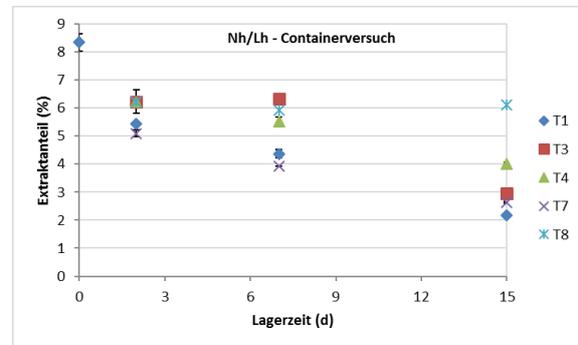
Ascheanteil: Ähnlich wie bei den TaFiPa-Hackschnitzeln wiesen auch die NH/LH-Hackschnitzel sehr unterschiedliche Ascheanteile auf. Diese sind wieder das Resultat der Inhomogenität der Proben. (Abbildung 112 i und j). Aus diesem Grund sind die Streuungen der Ergebnisse sehr hoch.

Um bessere Daten für eine Simulation sammeln zu können, sind keine reellen Holzmischungen, sondern reine HS oder definierte Mischungen von HS, Rinde und Nadeln nötig.

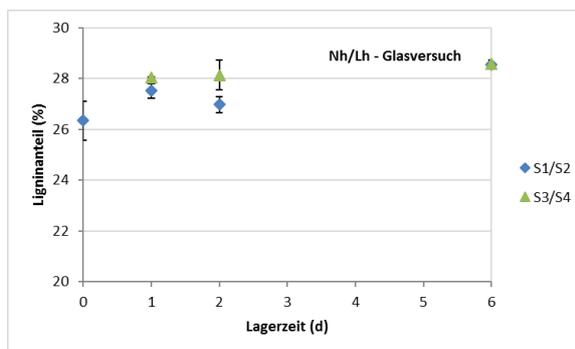
a) Extrakte – Nh/Lh im Glasversuch



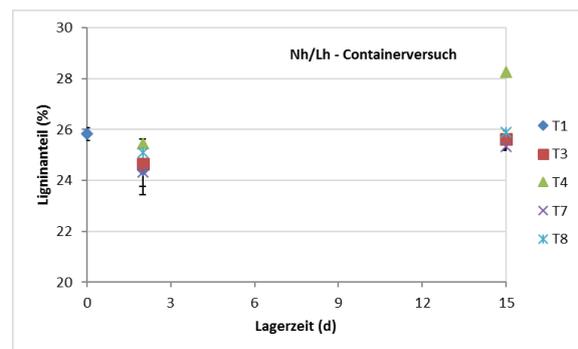
b) Extrakte – Nh/Lh im Containerversuch



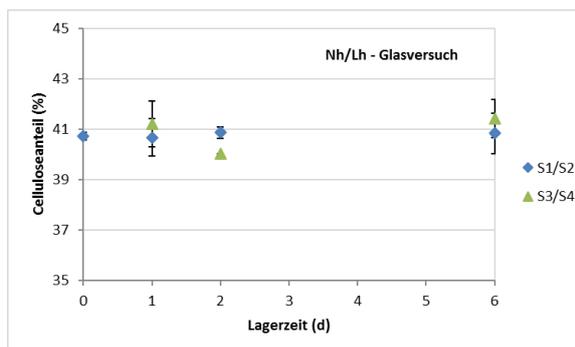
c) Lignin – Nh/Lh im Glasversuch



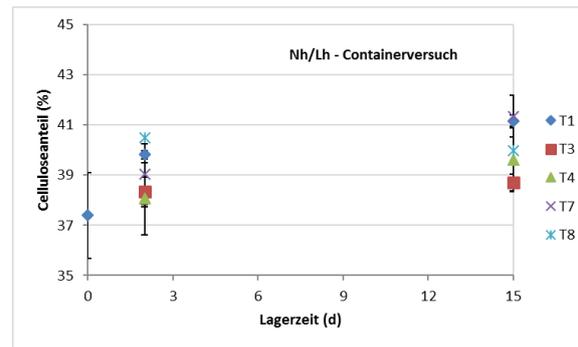
d) Lignin – Nh/Lh im Containerversuch



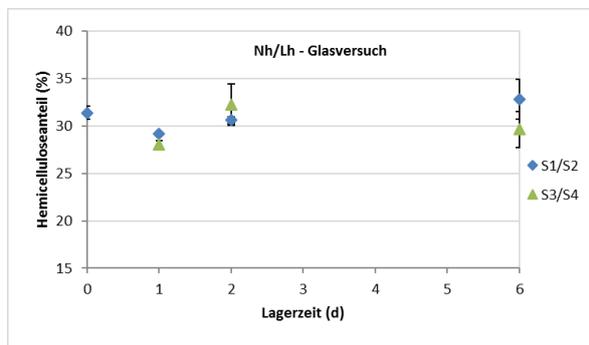
e) Cellulose – Nh/Lh im Glasversuch



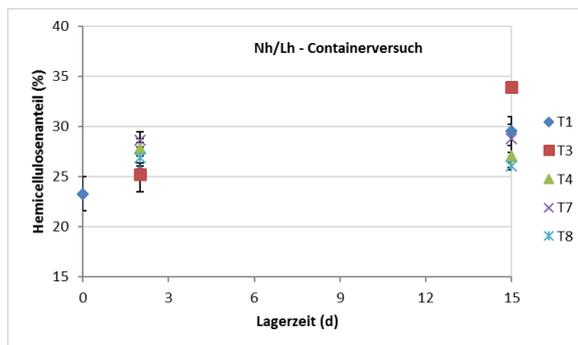
f) Cellulose – Nh/Lh im Containerversuch



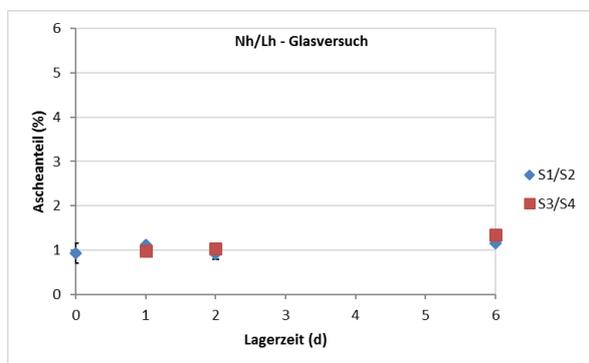
g) Hemicellulosen – Nh/Lh im Glasversuch



h) Hemicellulosen – Nh/Lh im Containerversuch



i) Asche – Nh/Lh im Glasversuch



j) Asche – Nh/Lh im Containerversuch

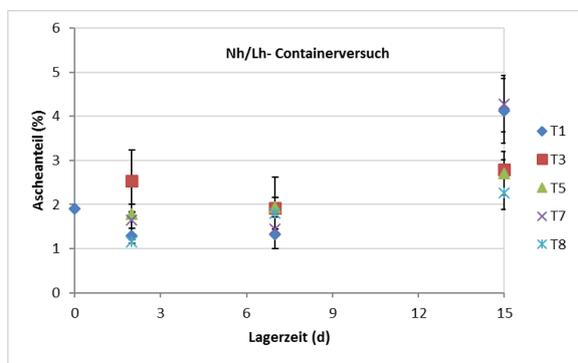


Abbildung 112: Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Nadel- und Laubholz hackschnitzelmischung (Nh/Lh-Mix) während der Lagerung

In Tabelle 32 sind die Daten zur chemischen Zusammensetzung der in diesen Versuchsreihen charakterisierten Proben zusammengestellt.

Tabelle 32: chemische Zusammensetzung der Nadel- und Laubholzhackschnittelmischung (Nh/Lh-Mix) während der Lagerung

Nadel- und Laubholzmischung (Nh-Lh-Mix) GLASVERSUCH					
Extrakt [%]					
		S1/S2		S3/S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw	MW	Stabw	
1	5,31	0,31	4,64	0,06	
2	5,07	0,06	5,11	0,10	
6	4,47	0,08	4,15	0,25	
Lignin [%]					
		S1/S2		S3/S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw	MW	Stabw	
0	26,34	0,78	26,34	0,78	
1	27,52	0,28	28,04	0,03	
2	26,97	0,32	28,14	0,59	
6	28,55	0,18	28,57	0,04	
Cellulose [%]					
		S1/S2		S3/S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw	MW	Stabw	
0	40,71	0,15	40,71	0,15	
1	40,67	0,74	41,21	0,91	
2	40,86	0,23	40,02	0,01	
6	40,83	0,81	41,41	0,76	
Hemicellulosen [%]					
		S1/S2		S3/S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw	MW	Stabw	
0	31,39	0,70	31,39	0,70	
1	29,22	0,09	28,02	0,46	
2	30,61	0,39	32,25	2,16	
6	32,85	2,10	29,64	1,93	
Asche [%]					
		S1/S2		S3/S4	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw	MW	Stabw	
0	0,93	0,22	0,93	0,22	
1	1,12	0,03	0,98	0,12	
2	0,91	0,12	1,03	0,01	
6	1,15	0,02	1,34	0,08	

Nadel- und Laubholzmischung (Nh/Lh-Mix) - CONTAINERVERSUCH										
	Extrakt [%]									
	T1		T3		T4		T7		T8	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	8,35	0,31	8,35	0,31	8,35	0,31	8,35	0,31	8,35	0,31
2	5,44	0,03	6,21	0,03	6,23	0,43	5,10	0,12	6,21	0,26
7	4,37	0,16	6,34	0,15	5,52	0,15	3,92	0,00	5,93	0,18
15	2,16	0,02	2,95	0,08	4,01	0,06	2,64	0,03	6,11	0,01
	Lignin [%]									
	T1		T3		T4		T7		T8	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	25,82	0,25	25,82	0,25	25,82	0,25	25,82	0,25	25,82	0,25
2	24,42	0,98	24,65	0,22	25,44	0,19	24,32	0,55	25,11	0,35
15	25,57	0,39	25,63	0,13	28,26	0,003	25,33	0,08	25,88	0,16
	Cellulose [%]									
	T1		T3		T4		T7		T8	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	37,39	1,72	37,39	1,72	37,39	1,72	37,39	1,72	37,39	1,72
2	39,81	0,18	38,34	0,59	38,06	1,44	39,03	1,21	40,50	0,96
15	41,17	0,23	38,70	0,35	39,62	1,25	41,35	0,84	39,98	0,09
	Hemicellulosen [%]									
	T1		T3		T4		T7		T8	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	23,30	1,72	23,30	1,72	23,30	1,72	23,30	1,72	23,30	1,72
2	25,50	0,90	25,24	1,78	27,77	1,72	28,61	0,19	26,88	1,10
15	29,53	1,44	33,93	0,45	27,04	1,10	28,82	1,40	26,08	0,39
	Asche [%]									
	T1		T3		T4		T7		T8	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	1,90	0,01	1,90	0,01	1,90	0,01	1,90	0,01	1,90	0,01
2	1,29	0,17	2,53	0,71	1,78	0,05	1,65	0,35	1,16	0,04
7	1,32	0,03	1,93	0,06	1,94	0,23	1,45	0	1,81	0,81
15	4,12	0,73	2,80	0,21	2,71	0,49	4,28	0,64	2,26	0,37

Lagerung von frischen, entrindeten (reinen) Fichte-Hackschnitzeln (FI) sowie definierter Mischung aus reinen Fichte-Hackschnitzeln und Fichtenrinden (FI/Ri)

Der verwendete Fichte-Stamm war frisch gefällt. Das Entrinden des Stammes wurde direkt nach dem Fällen durchgeführt. Der entrindete Stamm wurde anschließend zu Hackschnitzeln verarbeitet, die direkt für die Lagerung in Gläsern eingesetzt wurden

Es wurden sowohl reine Fichte-Hackschnitzel (100 % entrindete Fichte-Hackschnitzel) als auch eine definierte Probe aus 80 % reinen Fichte-Hackschnitzel und 20 % Fichte-Rinden als Ausgangsmaterialien eingesetzt. Die Lagerung der Proben wurden in verschlossenen Gläsern bei 2 konstanten Temperaturen (isotherm) durchgeführt:

- Bei 37 °C über 14 Tage: Probe aus reinen Fichte-HS (FI 37) und Mischprobe aus 80 % Fichte-Hackschnitzel und 20 % Fichterinde (FI/Ri) – Probenentnahme nach 1, 3, 7 und 14 Tagen
- Bei 50 °C über 14 Tage: Probe aus reinen Fichte-HS (FI 50) – Probenentnahme nach 1, 3, 7 und 14 Tagen

Die Lagerung der Proben führen zu folgenden Veränderungen der chemischen Bestandteile:

Extrakte: Die Mischprobe aus 80 % Fichte-Hackschnitzel und 20 % Fichte-Rinden (FI/Ri) weist einen wesentlich höheren Extraktstoffanteil (Referenzwert) gegenüber reinen Fichte-Hackschnitzeln (FI) auf (9,07 % für FI/Ri gegenüber 3,83 % für FI). Dies war zu erwarten, da die beigemischte Rinde einen höheren Extraktstoffanteil hat als das Holz. Durch die Lagerung nimmt der Extraktstoffanteil der FI/Ri-Probe deutlich ab, während die Änderungen bei den reinen Fichte-Hackschnitzeln nur geringfügig sind (Abbildung 113 a). Dies liegt an den höheren Anteilen an flüchtigen Terpenen in der Rinde. Die Lagerungsdauer betrug in dieser Versuchsreihe jedoch nur 14 Tage. Eine längere Lagerung würde diesen Trend verdeutlichen. Bei den reinen Fichte-HS zeigte die unterschiedliche Temperatur (37 und 50 °C) keine nennenswerten Unterschiede bezüglich der Änderungen im Extraktstoffgehalt.

Lignin: Die reinen Fichtehackschnitzel (FI) weisen einen höheren Ligninanteil (Referenzwert) auf als die Mischprobe FI/Ri. Bei den reinen Fichte-HS nimmt der Ligninanteil durch die Lagerung ab, sowohl bei 37 °C als auch bei 50 °C, während der Ligninanteil der FI/Ri-Probe geringfügig zunimmt. Es besteht kaum ein Unterschied bezüglich des Ligninanteils durch die Lagerung bei unterschiedlichen Temperaturen (37 oder 50 °C) (Abbildung 113 b). Am Ende der Lagerung (nach 14 Tagen) liegt der Ligninanteil der FI/Ri-Probe geringfügig höher als bei reinen Fichte-Proben.

Cellulosen: Der Celluloseanteil (Referenzwert) von reinen Fichtehackschnitzel ist, wie erwartet, deutlich höher als der von FI/Ri-HS. Durch die Lagerung nimmt der Celluloseanteil bei den reinen Fichte-HS zu, sowohl bei 37 °C als auch bei 50 °C, wobei die Zunahme bei 50 °C geringfügig höher ist. Bei den FI/Ri-Proben wurde keine nennenswerte Änderung des Celluloseanteils durch die Lagerung festgestellt (Abbildung 113 c).

Hemicellulosen: Auch der Hemicelluloseanteil von reinen FI-HS ist höher als der von FI/Ri-HS. Der Hemicelluloseanteil von Fichte-HS nimmt durch die Lagerung ab, sowohl bei 37 °C als auch bei 50 °C, wobei die Abnahmerate bei 50 °C Lagerung geringfügig höher ist als bei 37 °C. Eine Abnahme bezüglich des Hemicelluloseanteils wurde auch bei den FI/Ri-Proben beobachtet. Allerdings fällt diese etwas geringer aus. (Abbildung 113 d)

Aschegehalt: Dass es sich hier um reine Fichte-Hackschnitzel bzw. definierte Proben aus Fichte-Hackschnitzel und deren Rinden handelt, ist auch anhand des Ascheanteils der Proben ersichtlich. Er ist in beiden Fällen deutlich unter 1 %, wobei der Ascheanteil bei den Mischproben aufgrund der Rinden höher liegt. Es ist auch keine nennenswerte Änderung des Ascheanteils durch die Lagerung feststellbar, was bei reinen Hackschnitzeln zu erwarten ist. Die Streuung ist aber auch bei FI/Ri-Proben wesentlich niedriger als bei den undefinierten und nicht homogenen Proben.

Diese letzte Versuchsreihe zeigte deutlich, dass für die Datenaufnahme für Simulationszwecke reine Hackschnitzelproben und definierte Mischungen genutzt werden müssen. Diese Proben entsprechen zwar nicht realen Holzhackschnitzelproben, zeigen aber eine, gut sichtbar durch die geringen Schwankungen des Aschegehaltes, gute Homogenität. Anhand dieser Proben können die Daten der Änderungen in der Holzzusammensetzung gut aufgenommen und für Simulationszwecke herangezogen werden.

Auch in diesen Versuchsreihen ist zu erkennen, dass zunächst nur flüchtige Extraktstoffe abgegeben werden. Dann setzt ein Abbau der Hemicellulosen ein. Diese kann sowohl thermisch als auch mikrobiell verursacht sein. Bei einem thermischen Abbau entstehen sehr reaktive Produkte, von denen sich oft ein Teil an das Lignin bindet, womit ein leichter Anstieg des Ligningehaltes erklärbar wäre. Die Abnahme des Ligningehaltes bei den Holzproben ist hier nicht erklärbar. Die Zunahme des Cellulosegehaltes kann auch nur schwer erklärt werden, zumal der Gehalt nach 14 Tagen wieder niedriger ist. Für detaillierte Aussagen ist der Untersuchungszeitraum zu kurz, da vorherige Reihen bereits gezeigt hatten, dass eine tatsächliche mikrobielle Aktivität erst nach ca. 1 Monat einsetzt.

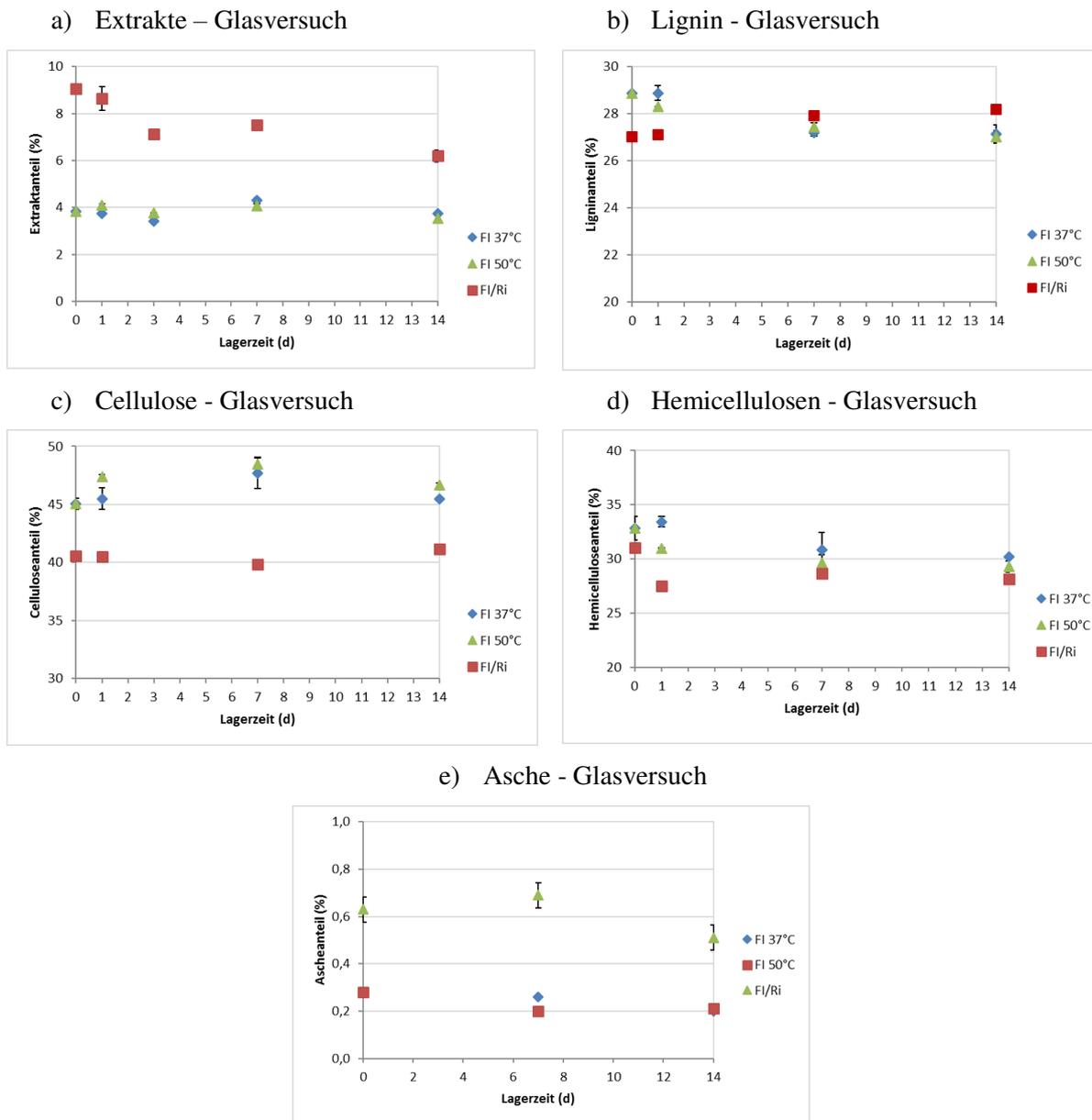


Abbildung 113: Änderungen der chemischen Zusammensetzung der reinen Fichte-Hackschnitzel (FI) und Fichte-Hackschnitzel mit Rinden (FI/Ri) während der Lagerung

In Tabelle 33 sind die Daten zur chemischen Zusammensetzung der in diesen Versuchsreihen charakterisierten Proben zusammengestellt.

Tabelle 33: chemische Zusammensetzung der reinen Fichtehackschnitzel (FI) und der Hackschnitzelmischung aus Fichteholz und deren Rinden (FI/Ri) während der Lagerung

Fichte und Fichte/Rinde						
	Extrakte [%]					
	FI 37°C		FI 50°C		FI/Ri	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	3,83	0,04	3,83	0,04	9,07	0,02
1	3,74	0,01	4,11	0,06	8,65	0,51
3	3,43	0,02	3,76	0,02	7,11	0,10
7	4,31	0,07	4,07	0,09	7,51	0,06
14	3,75	0,03	3,53	0,14	6,19	0,25
	Lignin [%]					
	FI 37°C		FI 50°C		FI/Ri	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	28,88	0,02	28,88	0,02	27,03	0,12
1	28,88	0,30	28,30	0,01	27,10	0,02
7	27,21	0,17	27,43	0,18	27,92	0,17
14	27,15	0,38	27,02	0,27	28,18	0,30
	Cellulose [%]					
	FI 37°C		FI 50°C		FI/Ri	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	45,05	0,48	45,05	0,48	40,58	1,48
1	45,49	0,95	47,38	0,16	40,47	0,62
7	47,69	1,33	48,48	0,61	39,86	0,12
14	45,45	0,08	46,64	0,20	41,15	0,37
	Hemicellulosen [%]					
	FI 37°C		FI 50°C		FI/Ri	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	32,83	1,08	32,83	1,08	31,04	1,20
1	33,43	0,48	30,99	0,05	27,52	0,53
7	30,81	1,64	29,62	0,78	28,68	1,07
14	30,20	0,01	29,31	0,51	28,11	0,16
	Asche [%]					
	FI 37°C		FI 50°C		FI/Ri	
Lagerzeit [d]	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
0	0,28	0,005	0,28	0,005	0,63	0,020
7	0,26	0,005	0,20	0,012	0,69	0,018
14	0,20	0,004	0,21	0,021	0,51	0,019

Qualitative Untersuchungen der Extrakte

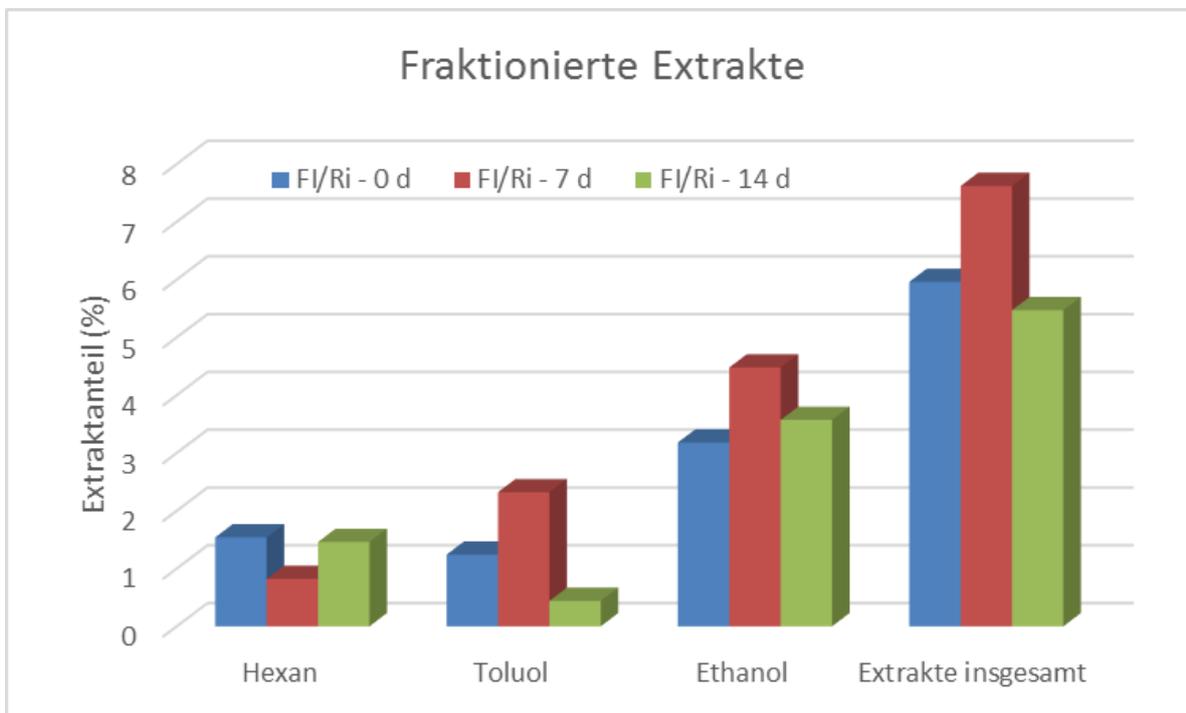
Da diese Untersuchungen und Bewertungen sehr zeitaufwendig sind, wurden sie nur für ausgewählte Versuchsreihen durchgeführt. Für folgende Versuchsreihen wurden fraktionierte Extraktionen mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (in der Reihenfolge Hexan, Toluol und Ethanol) durchgeführt, um die Extraktstoffe qualitativ zu analysieren:

- Versuchsreihe Nh-Mix (3) (Hackschnitzelmischung, nicht homogen, nicht definiert, enthielten Rinden, Nadel und Laub), gelagert in SEB
- Versuchsreihe FI (reine Hackschnitzel, homogen, definiert), gelagert in Gläsern
- Versuchsreihe FI/Ri (definierte Hackschnitzelmischung), gelagert in Gläsern

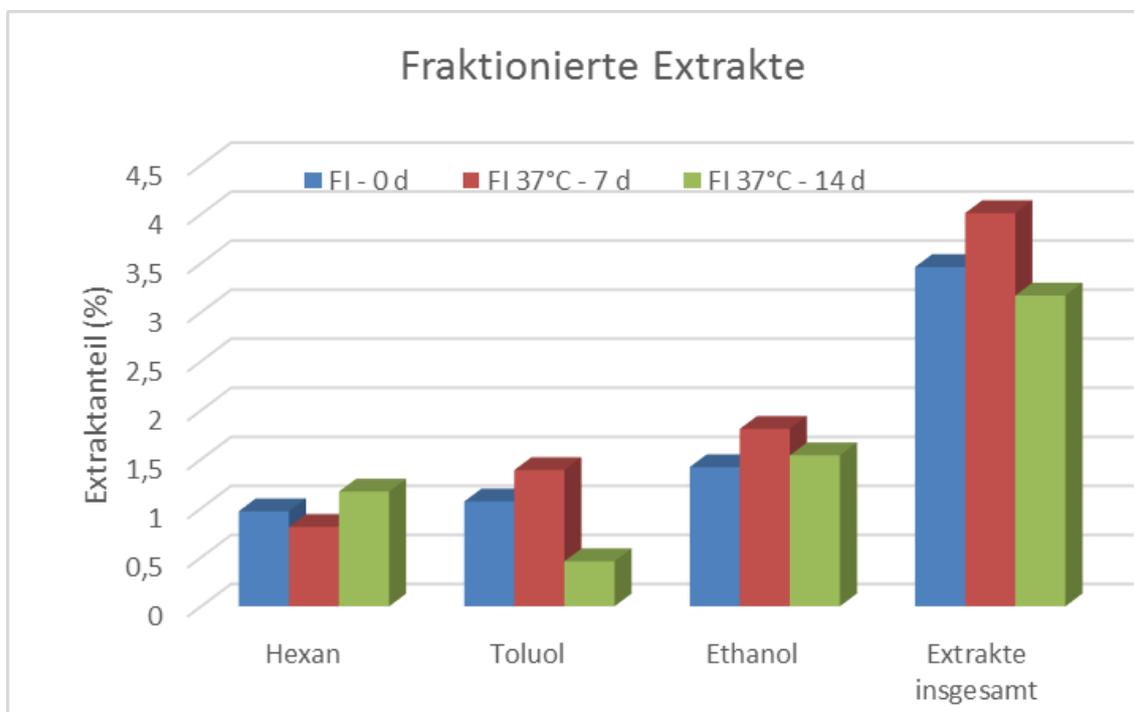
Die fraktionierten Extraktionen der FI/Ri- und FI-Hackschnitzel haben gezeigt (Abbildung 114), dass sich die Extraktgehalte in den einzelnen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Probe (mit oder ohne Rinde) sowie von der Lagerungstemperatur unterscheiden. Beim Vorhandensein von Rindenanteilen ist der Extraktstoffgehalt bei allen Lösungsmitteln erwartungsgemäß höher als bei den reinen Holzproben. Dies trifft besonders auf den Ethanolextrakt zu, welcher z. T. doppelt so hoch ist. Ferner zeigten die Untersuchungen, dass die Gesamtextraktmengen nach 7 Tagen Lagerung zunehmen, nach 14 Tage Lagerung aber wieder etwas abnehmen. Am Ende der Lagerung (14 Tage) sind sie wieder ungefähr auf dem Anfangsniveau.

Das Verhalten ist aber stark abhängig vom Extraktionsmittel. Während der Extraktgehalt in Hexan zunächst bei allen Proben abnimmt, nehmen die Extraktgehalte in Toluol und Ethanol zu. Nach 14 Tagen ist dann bei den Hexanextrakten wieder eine Zunahme zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu nehmen die Gehalte des Toluolextraktes stark ab. Die Gehalte der Ethanolextrakte weisen eine Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur auf. Bei 37 °C kommt es nach der zwischenzeitlichen Zunahme wieder zu einer geringen Abnahme des Extraktgehaltes. Bei 50 °C kommt es hingegen zu einer weiteren Zunahme des Gehaltes.

a) FI/Ri



b) FI 37 °C



c) FI 50 °C

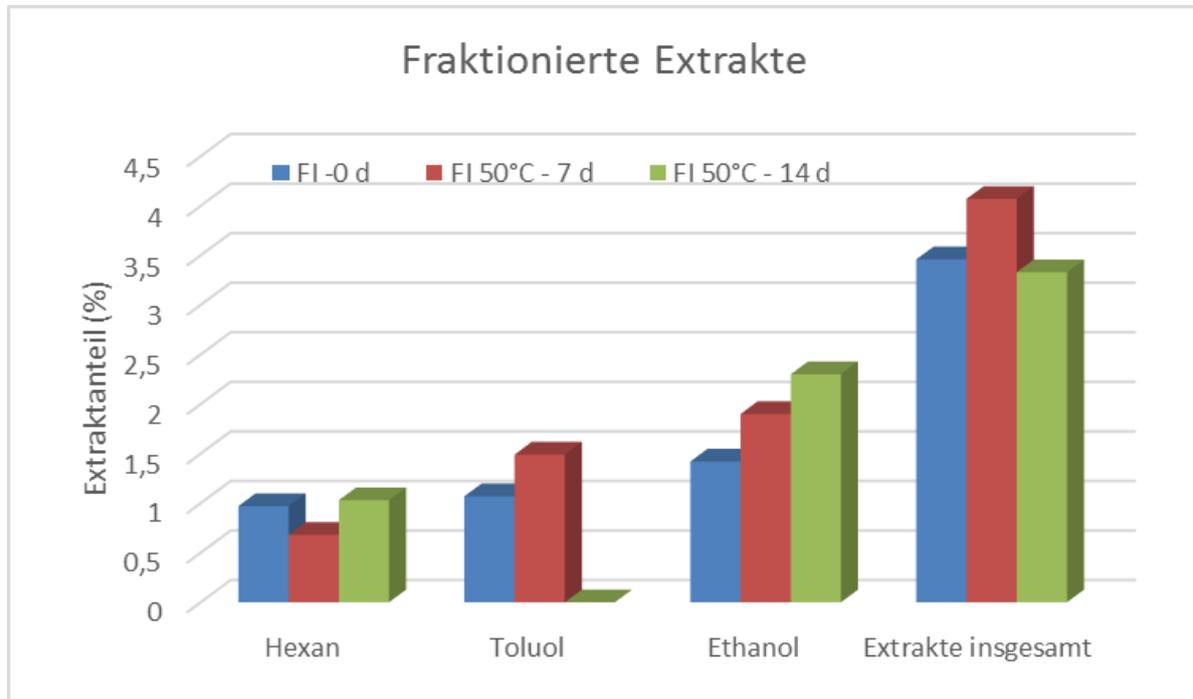
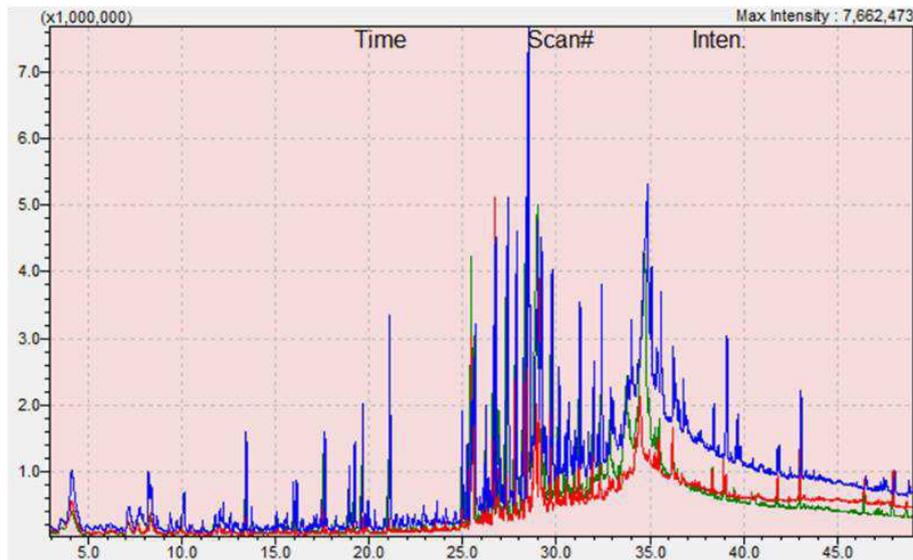


Abbildung 114: fraktionierte Extraktanteile der FI/Ri- und FI-Hackschnitzel

Bei der chromatographischen Analyse der Extrakte mittels GC/MS werden die Substanzen an einer chromatographischen Säule (ZB-5-MS, Zebron/Phenomenex) adsorbiert. Im Anschluss wird die Säule mit einem definierten Temperaturprogramm aufgeheizt. Dabei werden die Substanzen wieder desorbiert. Hierbei erfolgt die eigentliche Auftrennung der Verbindungen, da diese zeitlich versetzt wieder desorbiert werden (Peaks im Chromatogramm). Dies hängt zum einen von den Siedetemperaturen der Substanzen und zum anderen von der Stärke der Wechselwirkung der einzelnen Substanzen mit dem Säulenmaterial ab. Bei ähnlichen Siedetemperaturen oder ähnlich starken Wechselwirkungen kann es zu einer gleichzeitigen Desorption mehrerer Verbindungen kommen (Überlappung von Peaks im Chromatogramm). Anschließend werden die desorbierten Verbindungen mittels Massenspektroskopie identifiziert. Werden mehrere Verbindungen gleichzeitig desorbiert ist eine Zuordnung der resultierenden Massenspektren schwierig. Daher können einige Peaks nicht zugeordnet werden. In Abbildung 115 sind stellvertretend einige Chromatogramme dargestellt. Es ist zu erkennen, dass vor allem bei den Hexan- und Ethanolextrakten sehr viele unterschiedliche Substanzen detektiert werden und auch überlappende Peaks auftreten.

a) Hexan-Extrakte

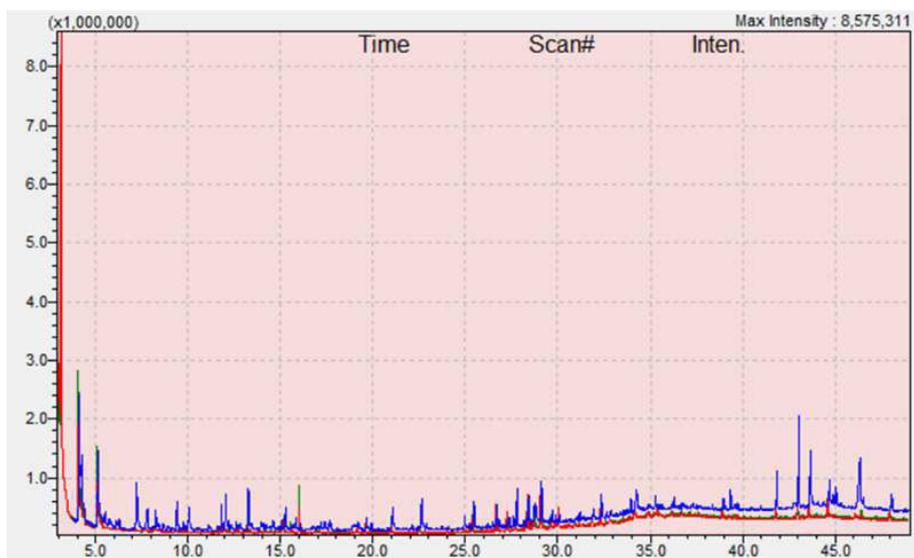
Hexan
Blau: FI/Ri-0, Rot: FI/Ri-7 Grün FI/Ri-14



Retentionszeit (min)

b) Toluol-Extrakte

Toluol
Blau: FI/Ri-0, Rot: FI/Ri-7 Grün FI/Ri-14



Retentionszeit (min)

c) Ethanol-Extrakte

Ethanol
Blau: FI/Ri-0, Rot: FI/Ri-7 Grün FI/Ri-14

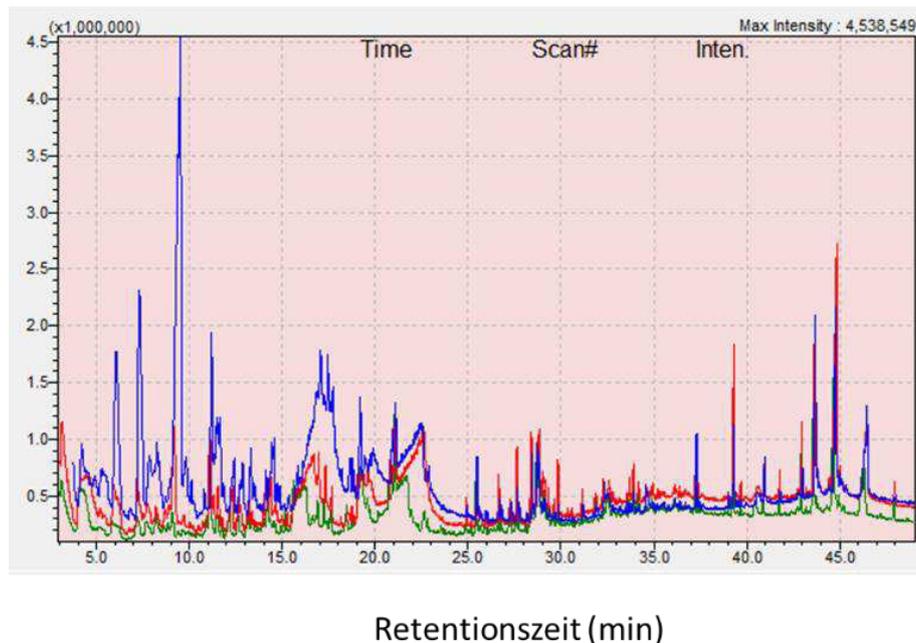


Abbildung 115: Chromatographen der verschiedenen Extrakte von FI/Ri-Hackschnitzeln

Die detektierten Substanzen wurden mit Hilfe einer Datenbank (NIST) identifiziert und in folgenden Stoffgruppen eingeteilt:

- Terpene und Terpenoide
- Öl, Fette und Wachse
- Aromatische Verbindungen
- Phenolische Verbindungen
- Kohlenhydrate, Zucker
- Nicht identifizierte Substanzen

Die qualitative Zusammensetzung der Extrakte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ist beispielhaft anhand der Probe FI/Ri-Mischung in der Abbildung 116 dargestellt. Die Analysen haben gezeigt, dass sich in den Hexan-Extrakten vor allem Terpene/Terpenoide sowie Öle, Fette und Wachse befinden. In den Toluol-Extrakten treten neben diesen 2 genannten Stoffgruppen noch phenolische Verbindungen und aromatische Stoffe auf.

Die größte Stoffvarianz wurde in den Ethanol-Extrakten gefunden. Hier sind in der Regel alle Stoffgruppen vertreten. Außerdem ist die Zusammensetzung abhängig von der Lagerungsdauer.

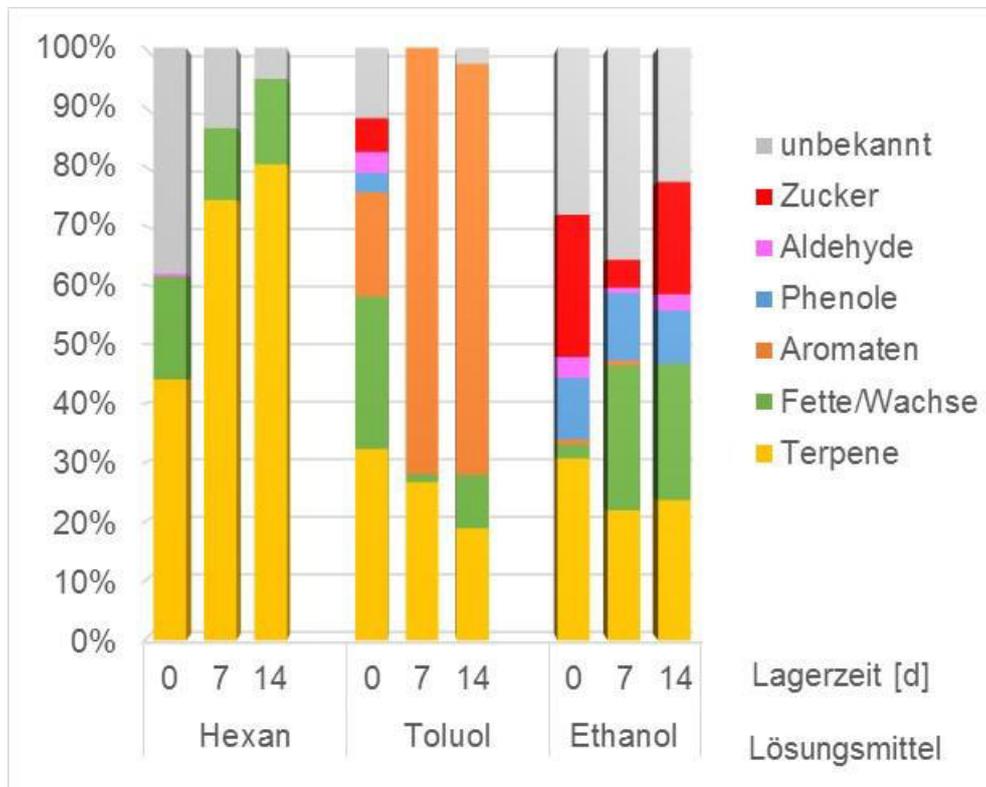
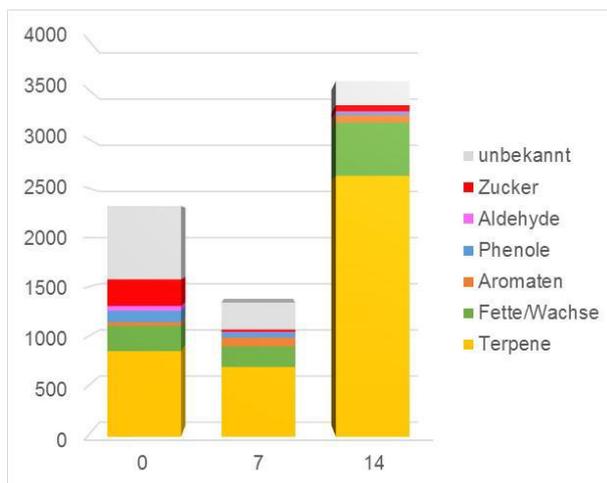


Abbildung 116: Zusammensetzung der Extrakte der FI/Ri-Mischung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Lagerzeit

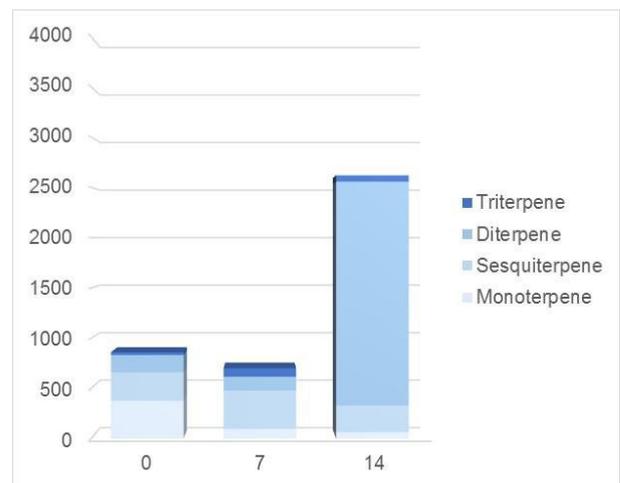
In Abbildung 117 sind auf der linken Seite die Zusammensetzungen der Gesamtextrakte für die 3 Probenvarianten der Glasversuche in Abhängigkeit von der Lagerungszeit dargestellt. Auf der rechten Seite sind die identifizierten Terpene in Mono-, Sesqui-, Di- und Triterpene aufgeteilt. Es ist zu erkennen, dass insbesondere bei der Rinde enthaltenden Probe die Terpene den größten Teil der detektierten Extraktstoffe ausmachen. Die Terpene weisen bei der FI/Ri-Mischung und der bei 50 °C gelagerten Holzprobe (FI 50 °C) nach 14 Tagen eine Zunahme im Gehalt auf. Bei der bei 37 °C gelagerten Probe nimmt deren Anteil hingegen sukzessive ab. Betrachtet man die Terpene genauer, kann festgestellt werden, dass der zu Beginn der Lagerung vorhandene Anteil an Monoterpenen, die in der Regel Aroma- und Geruchsstoffe mit geringen Siedepunkten und hohen Dampfdrücken darstellen, nach 7 Tagen bereits stark abgenommen hat. Bei den Sesquiterpenen, welche in der Pflanze vor allem als Abwehrstoffe gegen Herbivore und Mikroorganismen fungieren z. T. aber auch hormonelle Funktionen übernehmen, sind nur geringe Veränderungen zu beobachten.

Vorrangig bei der Probe, welche Rinde enthält, kommt es hier zunächst zu einem leichten Anstieg des Gehaltes, der anschließend aber wieder abfällt. Diterpene stellen die Gruppe mit den stärksten Veränderungen dar. Sie haben eine sehr große Breite an biologischen Funktionen. Wichtige Vertreter hierbei sind Chromophore wie Chlorophyll, Vitamin A oder Harzsäuren. Letztere haben in der Pflanze unterschiedliche Funktionen wie der Schutz gegen Schädlinge (auch Pilze) oder der Schutz vor klimatischen Einflüssen. Die starke Zunahme des Gehaltes an Diterpenen ist vor allem auf die starke Zunahme des Gehaltes an Methoxyabietinsäuremethylester zurückzuführen. Bei einem mikrobiellen Angriff sind lebende Zellen in der Lage verstärkt Abwehrstoffe zu synthetisieren. Es stellt sich hier daher die Frage, wie lange die Zellen in Hackschnitzeln überleben. Triterpene sind nur in geringem Umfang enthalten. Es wurden u. a. Sterine, Steroide sowie Vitamin E identifiziert.

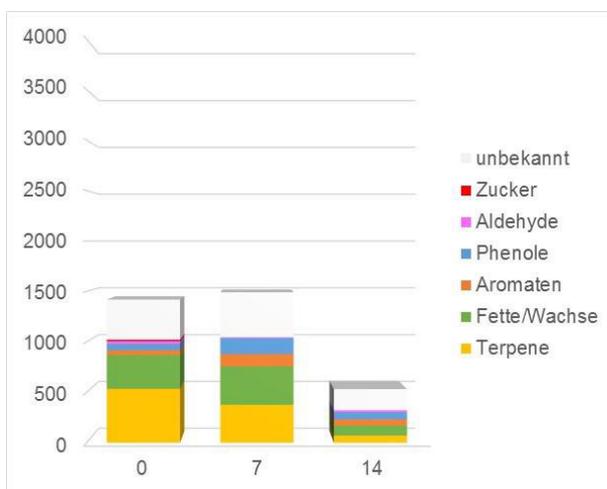
a) FI/Ri - Extrakt



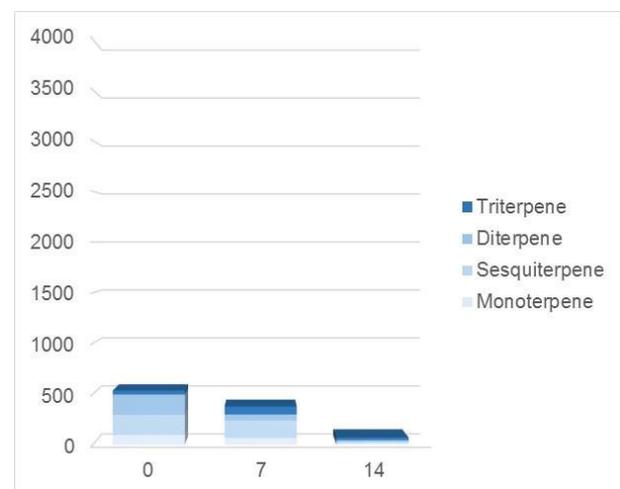
b) FI/Ri - Terpenzusammensetzung



c) FI 37 °C - Extrakt



d) FI 37 °C - Terpenzusammensetzung



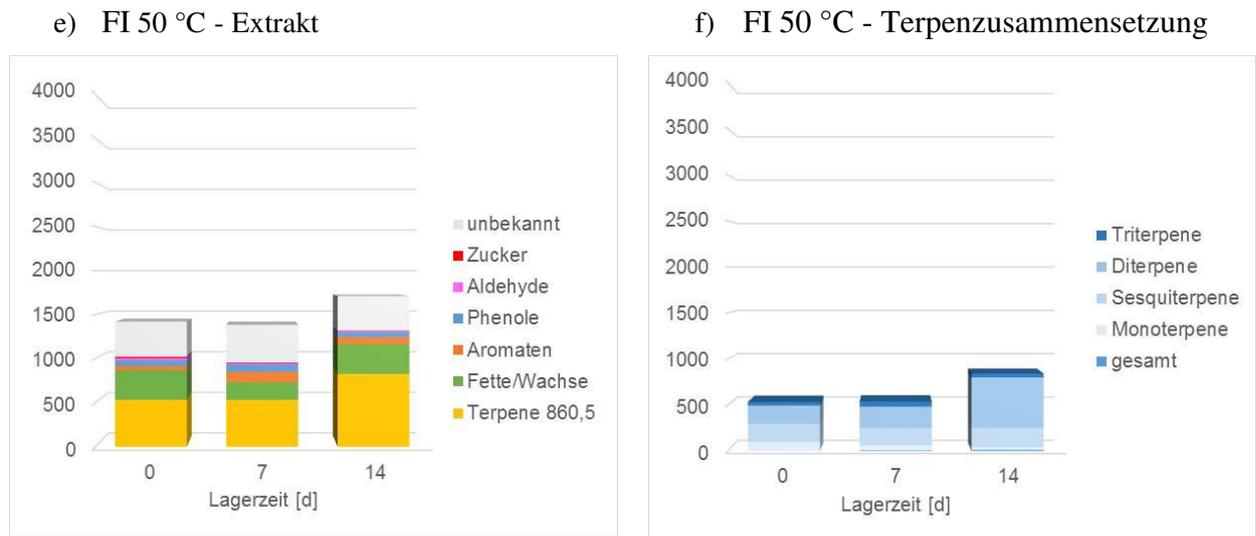


Abbildung 117: Zusammensetzungen der Extrakte der Fichte- und FI/Ri-Hackschnitzel, sowie deren Terpen-Zusammensetzung

Bei ausreichenden Temperaturen kann es in Terpen-Luft-Gemischen zur spontanen Selbstentzündung kommen [19].

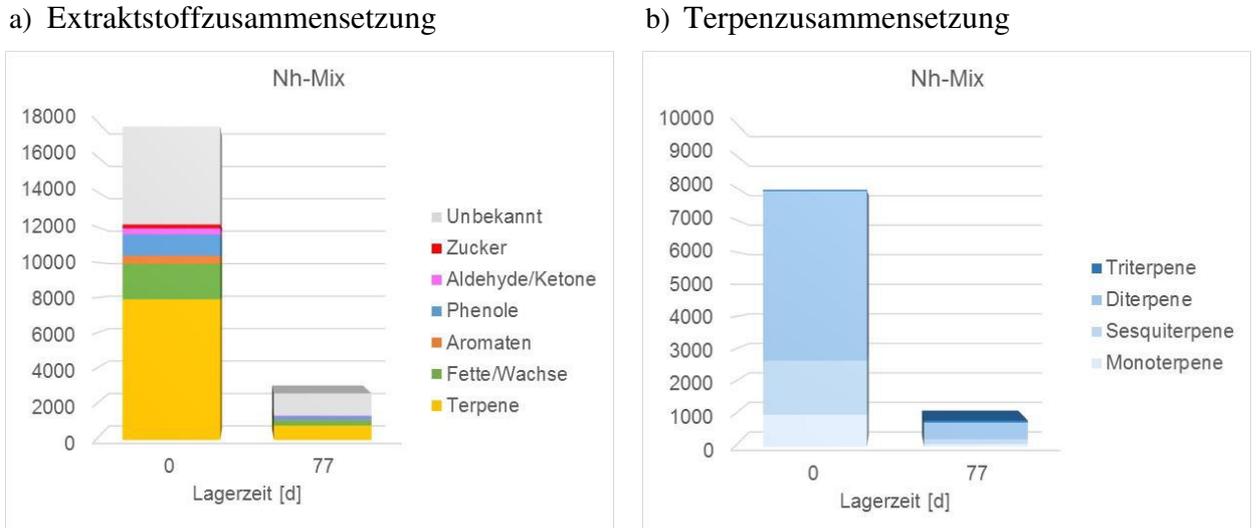


Abbildung 118: qualitative Analysen der fraktionierten Extrakte der Hackschnitzel aus Nadelholzmischung (Nh-Mix (3))

Wurden die Hackschnitzel länger gelagert, wie z. B. bei der Lagerung von Nadelholzmischung Nh-Mix (3) über 12 Wochen, gibt es einen eindeutigen Trend. Aus Abbildung 118 ist ersichtlich, dass die Anteile aller Stoffgruppen durch die Lagerung über 12 Wochen deutlich abnehmen.

Bei genauerer Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich, dass einige Substanzen total abgebaut werden und am Ende der Lagerung teilweise neue Substanzen detektiert werden, welche auch Abbauprodukte der anderen Holzbestandteile sein können. Der Abbau kann dabei chemisch oder mikrobiell erfolgt sein.

Auch hier stellen die Terpene zu Beginn der Lagerung den größten Anteil an Extrakten, wobei die Di-terpene am stärksten vertreten sind. Da es sich bei diesem Material um Hackschnitzel aus bereits gelagerten Baumstämmen handelt, ist dieser hohe Anteil vermutlich auch auf eine Bildung vorrangig des Methoxyabietinsäuremethylesters während dieser ersten Lagerung zurückzuführen. Bei einer Lagerungsdauer von 77 Tagen werden aber auch diese abgebaut.

5.10.5. Fazit der chemischen Analysen

Die chemischen Analysen der unterschiedlichen Versuchsreihen zeigten, dass die Veränderungen der Holzkomponenten (Lignin, Cellulosen und Hemicellulosen) durch die Lagerung bei den undefinierten Hackschnitzelmischungen keinen eindeutigen Trend zeigen. Der Abbau der Holzkomponenten ist von verschiedenen Faktoren wie Holzart, Zusammensetzung der Hackschnitzel (HS), Zustand der eingesetzten HS, Hackschnitzelgeometrie, Lagerungsdauer und Lagerungstemperatur abhängig. Ebenso wie der chemische Abbau wird auch die Selbsterwärmung durch viele Faktoren beeinflusst. Zusätzlich zu den bereits genannten spielen hier auch die Schüttdichte sowie die Geometrie der Miete eine entscheidende Rolle.

Tabelle 34 zeigt eine Zusammenfassung der gefundenen Änderungen aller Hauptbestandteile (Extrakte, Lignin, Cellulosen und Hemicellulosen) für alle Hackschnitzelvarianten. Deutliche Veränderung der Hauptkomponenten konnten nur bei den Versuchen mit einer Lagerungsdauer von 3 Monaten beobachtet werden. Aufgrund der Inhomogenität der meisten Hackschnitzelvarianten sind die analysierten Veränderungen hauptsächlich auf die unterschiedliche Zusammensetzung (Holz, Rinde, Nadel, Laub) der entnommenen Proben zurückzuführen. Eine weitere Fehlerquelle war die Probenentnahme. Es ist schwer zu realisieren, dass diese immer an der gleichen Stelle in der SEB oder dem Container stattfindet. Zudem war eine Bestimmung des Masseverlustes in der SEB oder im Container nicht möglich. Diese Fehlerquelle konnte bei den Glasversuchen ausgeschlossen werden. Für weitere Versuche sollten die Fehlerquellen minimiert werden.

Es muss darauf **hingewiesen** werden, **dass die meisten Änderungen** der Hauptbestandteile der Hackschnitzel **aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der Proben** (unbekannte Zusammensetzung & Inhomogenität der untersuchten Proben) und **nicht aus der Lagerung resultieren!**

Tabelle 34: Zusammenfassung der Ergebnisse der quantitativen Analysen

Lfdnr.	Hackschnitzel-sortiment (Bezeichnung)	Lagerungs-methode	Lagerungs-dauer	Änderungen der Hauptbestandteile			
				Extrakt	Lignin	Cellulose	Hemicellulosen
1	Buche (BU (1))	SEB	6 Wochen	1 minus	0	0	3 minus
2	Nadelholz-mischung (Nh-Mix (1))	SEB	6 Wochen	1 minus	0	0 bis 1 plus	3 minus
3	Nadelholz-mischung (Nh-Mix (3))	SEB	12 Wochen	3 minus	0 bis 1 plus	3 plus	3 minus (0 - 6 Wo), dann 3 plus
4	Esche (ES (1))	SEB	11 Wochen	1 minus (bis 8 Wo), dann 1 plus	0 bis 1 plus	1 minus	0 (bis 8 Wo) dann 1 plus
5	Esche-Mischung (ES-Mix (1))	SEB	12 Wochen	1 minus (bis 8 Wo), dann 1 plus	0 bis 1 plus	1plus (bis 6 Wo), dann 1 minus	1 minus (bis 6 Wo.), dann 2 plus
6	Kirsche (K)	Glas	66 Tage	3 minus bei allen Temperaturen	2 plus bei 80°C und 37°C, 1 plus bzw. 2 plus bei 50 bzw. 60°C	0 bis 1 minus	3 minus bei 80 °C, 1 minus bei 37, 50 & 60°C
7	Pappel (PA)	Glas	14 Tage	1 minus	S1, S2: 0; S3, S4: 1 plus, dann 1 minus	S1: 2 minus; S4: 2 plus; S2: 0; S3: 1 plus, 1 minus (0)	S1: 0 S2, S3: 0 bis 1 plus; S4: 1 plus bis 2 plus
8	Tanne/Fichte/Pappel (TA/FI/PA-Mix)	Glas	14 Tage	1 minus	S1, S2: 1 plus; S3, S4: 1 plus bis 2 plus	S1, S2: 0; S3: 1 minus; S4: 2 minus	S1, S4: 2 bis 3 plus; S2, S3: 2 plus, dann 2 minus --> 0
9	Tanne/Fichte/Pappel (TA/FI/PA-Mix)	Container	15 Tage	T4: 1 minus bis 0; T1, T3, T7, T8: 2 minus	T1: 3 plus; T3, T7: 2 plus; T4: 0; T8: 1 minus	T1: 0; T3, T4: 1 plus; T7, T8: 2 plus	T1: 1 minus; T4: 0; T3, T7, T8: 1 plus
10	gemischte Nadel- und Laubhölzer (Nh/Lh-Mix)	Glas	6 Tage	1 minus	S1, S2, S3: 1 plus; S4: 2 plus	0	S1: 1 minus & 2 plus --> 1 plus; S3: 2 minus & 1 plus --> 1 minus
11	gemischte Nadel und Laubhölzer (Nh/Lh-Mix)	Container	15 Tage	T8: 2 minus; T1, T3, T4, T7: 3 minus	T4: 1 plus; T1, T3, T7, T8: 1 minus bis 0	T3: 1 plus; T4, T8: 2 plus; T1, T7: 3 plus	T4, T8: 1 plus; T1, T7: 2 plus; T3: 3 plus
12	Fichte (FI)	Glas	14 Tage	0	1 minus	1 plus	1 minus
13	definierte HS aus Fichte und Rinden (FI/Ri)	Glas	14 Tage	2 minus	1 plus	0	1 minus
Legende							
1 minus = geringfügige Abnahme							
2 minus = Abnahme							
3 minus = starke Abnahme							
0 = keine/kaum Änderung							
1 plus = geringfügige Zunahme							
2 plus = Zunahme							
3 plus = starke Zunahme							

Für den ersten Zeitraum konnten erfolgreich Ergebnisse zur Lagerung generiert werden. Die unterschiedlichen Messreihen verdeutlichen die Vielseitigkeit des Naturmaterials „Hackschnitzel“ und zeigen, dass weitere Untersuchungen, insbesondere über längere Zeiträume nötig sind. Hierbei sollten die Proben entweder aus reinen Hackschnitzelproben oder aus definiert gemischten HS, Rinde oder HS, Rinde und Laubproben bestehen. Außerdem sollte Datenerhebung für eine Zeitspanne der Lagerung von mindestens 3 Monaten erfolgen.

6. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse für KMU

Feste stückige Biomasse wird in Deutschland aus ökonomischen und ökologischen Gründen vorwiegend in lokalen Wertschöpfungsketten und vornehmlich durch KMUs genutzt. Damit geht eine vielfältige Lagerung, meist in Form von Hackschnitzeln in großen Haufwerken einher. Durch die sehr ausführliche und umfassende Dokumentation der theoretischen und experimentellen Ergebnisse in diesem Bericht, ergibt sich für alle mit der Lagerung solchen Materials befassten Unternehmen und Einrichtungen ein breiter Fundus neuer Informationen. Diese können sowohl als direkte Erfahrungen genutzt, zur Interpretation eigener Erfahrungen herangezogen oder als Ausgangspunkt für weiterführende Arbeiten verwendet werden. Die Arbeiten haben nicht nur die Komplexität der Vorgänge aufgezeigt, sondern auch viele weiterhin existierende Wissensdefizite hinsichtlich der eigentlichen Umwandlung als auch fehlende experimentelle Verfahren zur quantitativen Bestimmung offenbart. Hieraus lassen sich beim Anwender Veränderungen bei der Lagerung (zur Vermeidung von Selbstentzündung, unerwünschter Erwärmung und damit verbundenem Qualitätsverlust) ableiten. Es wurde die bisher unterschätzte Bedeutung der Inhomogenität des Ausgangsmaterials deutlich. Für weitergehende wissenschaftliche Analysen und zur Entwicklung besserer messtechnischer Verfahren bzw. Versuchsaufbauten ergab das Projekt neue Ansätze, die von unterschiedlichen Akteuren der Branche aufgegriffen werden können.

- **Ergebnisse aus Durchströmungsversuchen:**

Zur Vermeidung von plötzlichen Temperaturanstiegen sollte die Probe möglichst vor der Durchströmung mit feuchter Luft geschützt werden. Im Freiland etwa durch das Abdecken mit einem Vlies oder aber direkt in abgeschlossenen Räumen. In vielen Richtlinien wird bereits empfohlen Hackschnitzel luftig zu lagern. Hauptargument ist hierbei, dass durch die auftretende (natürliche) Konvektion Wärme und Wasser abtransportiert werden. Durch den Entzug von Feuchte werden dann auch biologische Vorgänge zum Erliegen gebracht. Die natürliche Trocknung ohne technische Hilfsmittel hat allerdings den Nachteil, dass Sie sich über mehrere Monate hinziehen kann.

Trocknungsunterstützend wirken hier Abluftsysteme. Über diesen Zeitraum hinweg können bereits chemische und biologische Abbauprozesse stattgefunden haben und im Schüttungsinneren höhere Gaskonzentrationen vorliegen. Ggf. liegen im Inneren der Schüttung noch Bereiche mit einer Restfeuchte und biologischer Aktivität vor oder die Temperatur ist bereits so hoch, dass vermehrt chemische Prozesse ablaufen. Da die Schüttung aber in den äußeren Bereich bereits getrocknet ist, wirkt eine Durchströmung mit feuchter Luft dort besonders intensiv und der resultierende Temperaturanstieg kann eine Kettenreaktion auslösen. Von der Trocknung durch natürliche Konvektion im Freiland ist daher eher abzuraten, wenn eine Wiederbefeuchtung der Schüttung nach anfänglicher Trocknung nicht vermieden werden kann. Da im Sommer die Durchschnittsluftfeuchte in Deutschland 71 % und im Winter 85 % beträgt, sind diese Voraussetzungen nicht gegeben. Aus dem gleichen Grund sollte auch kein frisches, feuchtes Material auf eine bereits bestehende Schüttung aufgeschüttet werden. Die feuchte Schicht kann die durch sie hindurchströmende Luft befeuchten, die dann wiederum in der darunter liegenden Schicht Wärme freisetzt.

- **Ergebnisse aus Lagerungsversuchen:**

Die Lagerungsversuche zeigen, dass Umwandlung in den Gläsern maßgeblich durch den Sauerstoffgehalt beeinflusst wird. Nur innerhalb der Phase, in der Sauerstoff in den Gläsern vorhanden war, konnte eine Umsetzung beobachtet werden.

- Bereits die ersten Tage können den Prozess beeinflussen, daher sollte hier bereits Einfluss genommen werden
- Zusammengefasst:
 - Zur Vermeidung von biologisch induzierter Erwärmung und Feuchtetransport HS vortrocknen. Die Vortrocknung sollte dabei sehr zügig erfolgen und nicht über einen längeren Zeitraum.
 - Eine Wiederbefeuchtung der HS vermeiden. Die HS trocken Lagern bzw. bei konstant trockener Umgebungsluft. Außerdem kein frisches, feuchtes Material auf einen bestehenden (schlimmstenfalls aktives) Haufwerk aufschütten.

- Extrakthaltige Komponenten möglichst von den HS trennen. Höhere Anteile von Rinde befördern die Abbauaktivität. Vermutlich ist dies auch für andere Bestandteile wie Nadeln/Laub zutreffend.

7. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

7.1. Ergebnistransfer während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ort/Rahmen	Erfüllungsstatus	Datum / Zeitraum
Information der Unternehmen des Projektbegleitenden Ausschusses (PA)	Sitzungen der Projektbegleitenden Ausschüsse (PA)	Während des Projektes wurden 5 Treffen mit PA abgehalten. Die Protokolle wurden nach jedem Treffen an die Teilnehmer geleitet. Präsentationen auf einer Online-Plattform hochgeladen.	Fortlaufend: 5 Treffen in der Projektlaufzeit
Ansprache potenziell interessierter Unternehmen außerhalb des PA	Individuelle Ansprache von Unternehmen mit spezifischem Know-how zum gegenseitigen Kenntnistransfer		Fortlaufend
Publikation der Projektergebnisse im Internet	Einstellen von Zusammenfassungen auf den Homepages der Institute/Lehrstühle und der Homepage der VGB-Forschungsstiftung	Nach Fertigstellung wird der Abschlussbericht auf der Homepage des LEAT und des VGB online gestellt.	Nach Projektabschluss
Wissenschaftliche Publikationen / Dissertationen und in Fachzeitschriften	a) Bachelor-, Masterarbeiten sowie Dissertationen b) Veröffentlichung in z.B. „VGB-Powertech“, „Biomass & Bioenergy“, „Fuel“, „Chemical Engineering Science“ c) Einstellen in die Universitätsbibliothek	Im Zusammenhang mit dem Projekt wurden 4 Bachelorarbeiten und 2 Masterarbeiten betreut.	a) Fortlaufend b)-c) 9.-10. Quartal und/oder bei Bedarf
Vorträge und Präsentationen	Vorträge: ProcessNet-Tagung Energieverfahrenstechnik, Velen, Conference on Energy, Biomass, Waste and Environmental Management, VGB Biomassekonferenz	Posterpräsentation von Ergebnissen auf dem „Flammentag 2019“	a) März 2016/2017 b) März 2016 c) Mai 2016 d) November 2017
Einbeziehung von Multiplikatoren	Kooperationen VGB-Forschungsstiftung		Fortlaufend

7.2. Ergebnistransfer nach Abschluss des Vorhabens

Maßnahme	Ort/Rahmen	Erfüllungsstatus	Datum / Zeitraum
Weitergabe von num. und exp. Ergebnissen	Herausgabe auf individuelle Anfrage	Die Ergebnisse wurden auf Anfrage geteilt	Fortlaufend
Individuelle Umsetzung in Unternehmen	Bereitstellung und Bekanntmachung der experimentellen Ergebnisse (Leitfaden), bzw. des Modellrahmens		Fortlaufend
Übernahme der Ergebnisse in Lehre und Weiterbildung	Einbeziehung der Ergebnisse in die Lehrveranstaltung: Anwendungsorientierte Aspekte der Holzkunde, Holzverwertung und Holzverwendung (TUD), Erneuerbare Energieträger (Universität Hohenheim), Energieanlagentechnik II (RUB-LEAT), Energietechnik und Ressourcenmanagement (RUB-LEAT)	Erkenntnisse aus dem Projekt wurden bereits in Vorlesungen mit aufgenommen. In Fortgeschrittenen-Praktika werden Teilaspekte der mikrobiologischen Analysen integriert;	Fortlaufend
Personaltransfer	Durchführung von Praktika, Bachelor-, Masterarbeiten und Dissertationen in branchenspezifischen Unternehmen Ggf. anschließende Übernahme des Mitarbeiters im Unternehmen		Fortlaufend

8. Umsetzung des Transferkonzeptes

Durch die halbjährlichen Treffen mit projektbegleitendem Ausschuss wurden die Teilnehmer kontinuierlich über den aktuellen Stand des Projektes informiert. In den Treffen wurden die Ergebnisse diskutiert und die weitere Vorgehensweise im Projekt besprochen. Dank der Erfahrung einiger Teilnehmer im Umgang mit Holzhackschnitzelschüttungen konnten Erkenntnisse aus der Praxis in das Projekt einfließend und bei der Durchführung weiterer Versuchsreihen angewendet werden. Die Ergebnisse der Versuchsreihen wurden und werden allen Interessenten in geeigneter Form (Protokolle, Präsentationen, Tabellen..) zur Verfügung gestellt. Aus den Ergebnissen wurden Lagerungsempfehlungen für Holzhackschnitzel abgeleitet, die im Abschlussbericht zusammengefasst sind. Der Abschlussbericht wird auf der Internetseite des LEAT und des VGB veröffentlicht.

Aufgrund der wachsenden Relevanz von Holzhackschnitzeln als erneuerbare Energiequelle laufen an den Lehrstühlen derzeit mehrere Projekte, in denen schwerpunktmäßig Hackschnitzel und Hackschnitzelschüttungen untersucht werden. Die im Rahmen dieses Projektes angewendeten Analysemethoden, Simulationsmodelle sowie die gewonnenen Erkenntnisse werden intern weiter gereicht und fließen in die Bearbeitung dieser Projekte mit ein.

Bereits jetzt werden Ergebnisse des Projektes in der akademischen Lehre vermittelt und über Personaltransfer ein Übertrag in die Industrie gewährleistet.

9. Literaturverzeichnis

- [1] R. Sikkema und W. Hiegl, W.I.P.R. Energies, The European wood pellet markets: current status and prospects for 2020, 2011, pp. 250 - 278.
- [2] *Gesetz zu Neuregelung des Rechtsrahmens für die Förderung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien*, 2011, pp. 1634 - 1678.
- [3] N. u. R. Bundesministerium für Umwelt, *Nationaler Biomasseaktionsplan für Deutschland*, 2009.
- [4] *Bundesrepublik Deutschland Nationaler Aktionsplan für erneuerbare Energien gemäß der Richtlinie 2009 / 28 / EG zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen*, 2009.
- [5] Bundesnetzagentur, *Kraftwerksliste*, 2014.
- [6] W. Fuller, „Chip pile storage - a review of practices to avoid deterioration and economic losses,“ pp. 48 - 52, 1985.
- [7] F. Ferrero, M. Malow und M. Noll, *Temperature and gas evolution during large scale outside storage of wood chips*, Eur. J. Wood Prod. 69, 2010, pp. 587 - 595.
- [8] S. Larsson, T. Lestander, D. Crompton, S. Melin und S. Sokhansanj, „Temperature patterns in large scale wood pellet silo storage,“ *Appl. Energy*, pp. 322 - 327, 2012.
- [9] D. Shiraishi und N. Shiraishi, *Wood and Cellulosic Chemistry*, Second Edition Hrsg., New York: CRC Press, 2000.
- [10] M. Ioelovich, „Thermodynamics of Biomass-Based Solid Fuels,“ *Academic Journal of Polymer science*, Nr. 2 , October 2018.
- [11] Luton, *Microbiology*, Nr. 148, pp. 3521 - 3530, 2002.
- [12] Rinta-Kanto, *FEMS Microbiol. Ecol*, Nr. 92, 2016.
- [13] Fagervold, *FEMS Mircobiol. Ecol*, Nr. 82, pp. 616 - 628, 2012.
- [14] H. Akita, Z. Kimura, M. z. Yusoff, N. Nakashima und T. Hoshino, „Identification and characterization of Burkholderia multivorans CCA53,“ *BMC Res. Notes*, pp. 249 - 254, 2017.

-
- [15] A. Z. Rosenthal, Y. Qi, S. Hormoz, J. Park, S. H. Li und M. B. Elowitz, „Metabolic interactions between dynamic bacterial subpopulations,“ *eLife*, pp. 1 - 18, 2018.
- [16] S. Y. Lin und C. D. Carlton, *Methods in Lignin Chemistry*, Springer Verlag, 1992.
- [17] K. Kürschner und A. Hoffer, „Eine neue quantitative Cellulosebestimmung,“ *Chemikerzeitung*, Nr. 17, pp. 161 - 168, 1931.
- [18] M. Steiner, *Lebensmittelanalytik*, 3. Auflage Hrsg., Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [19] E. Weiler und E. Nover, *Allgemeine und molekulare Botanik*.
- [20] X. Li, *Physical, chemical and mechanical Properties of Bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing*, Louisiana State University, 2004.
- [21] R. Buggeln und R. Rynk, „Self-heating in yard trimmings: Conditions leading to spontaneous combustion,“ *Compos. Sci. Util.* , Nr. 10, 2002.
- [22] A. Z. Rosenthal, Y. Qi, S. Hormoz, J. Park, S. H. Li und M. B. Elowitz, „Metabolic interactions between dynamic bacterial subpopulations,“ *eLife*, pp. 1-18, 2018.