

Chemische Änderungen bei der Wärmebehandlung von Holz

OTTO WIENHAUS

Keywords: Pyrolysis; heat-treated wood; thermal decomposition of wood. FDK 82 : 83 : 84

1. Einleitung

Für den Chemiker ist das Holz als natürlicher Verbund von Makromolekülen, in dem noch Holzinhaltsstoffe eingelagert sind, eine komplizierte Materie. Diese Problematik wird noch verstärkt, da die Bestandteile des Holzes über eine Vielzahl von funktionellen Gruppen verfügen, die in Abhängigkeit von den Milieubedingungen in vielfältiger Weise reagieren. Der berühmte österreichische Ligninchemiker Karl Kratzl hat treffend gesagt: «Das Lignin ist chemisch gesehen ein Teufelszeug», – und dabei ist das Lignin nur eine Komponente des Holzes.

Betrachtet man die Veränderungen des Holzes in Abhängigkeit von der Temperatur, so sind die chemischen Veränderungen umso tief greifender je höher die Temperaturen sind. Hierzu kommt, dass das umgebene Medium, ob gasförmig (z.B. Luft oder Inertgasatmosphäre) oder flüssig (Wasser, Natronlauge, Bisulfitlösungen, Säuren usw.), die chemischen Reaktionen der Komponenten des Holzes bei der thermischen Behandlung in entscheidendem Masse beeinflusst.

2. Bedeutung chemischer Veränderungen bei thermischer Einwirkung auf das Holz für technische Verfahren

Die thermischen Veränderungen beginnen bereits bei der Holz Trocknung. Das wird z.B. bei den Emissionen aus den Schnittholz-Trockenkammern und besonders aus den Spantrocknern deutlich. Monoterpene, insbesondere α - und β -Pinen oder Camphen, sind wasserdampflich, Essig- und Ameisensäure, Formaldehyd, Methanol entstehen aus der beginnenden thermischen Zersetzung der Hauptkomponenten des Holzes (McDONALD *et al.* 2004, BROEGE *et al.* 1996).

In der folgenden Zusammenstellung werden die wesentlichen technischen Prozesse, bei denen die thermisch-chemischen Veränderungen des Holzes in einer gasförmigen Umgebung eine Rolle spielen, dargestellt.

Holzverbrennung

- über 50% der Weltholzernte werden als Brennholz genutzt;
- etwa 80% des Holzes sind «flüchtige Bestandteile», die Holzverbrennung ist daher zum überwiegenden Teil eine Gasphasenverbrennung;
- zusätzlich werden Reststoffe aus der Holzverarbeitung und Holznutzung (Rinde, Sägespäne, Ablaugen, Gebrauchtholz usw.) zur Energieerzeugung eingesetzt;
- viele Holzverbrennungsanlagen sind aufbauend auf chemisch-technologischen Erkenntnissen verbesserungswürdig.

Holzverflüssigung

- Fast-Pyrolyse, Hydrogenolyse usw. zur Gewinnung hoher Anteile von Flüssigprodukten bei der Thermolyse des Holzes;
- Pechsiederei (historisch): Pyrolyse von verkientem Holz: Holzteerpeche, z.B. als Wagenschmiere.

Holzvergasung

- Gewinnung von Heizgas (Generatorgas, Vergasungsmedium Luft);
- Gewinnung von Synthesegas (Vergasungsmedium Sauerstoff), Weiterverarbeitung zu Methanol, Kohlenwasserstoffen, Ammoniak usw.

Holzverkohlung

- Gewinnung von Holzkohle als Grillkohle oder als asche-, schwefel-, stickstoffarmer Kohlenstoffträger (Industrieholzkohle);
- Gewinnung von Aktivkohle: Erweiterung des inneren Porensystems der Kohle durch geregelte Teilvergasung mit Kohlendioxid oder Wasserdampf.

Brandschutz

- Flamm- und Zündpunkte der bei Temperatursteigerung aus dem Holz ausgetriebenen «flüchtigen Bestandteile»;
- Entwicklung von Flammenschutzmittel, z.B. Begünstigung von Dehydratisierungsreaktion mit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, AlCl_3 , K_2CO_3 : weniger flüchtige Bestandteile, mehr Wasserdampf bei Temperatursteigerung.

Erzeugung von Thermoholz

Erzeugung reiner Chemikalien

- Z.B. Essigsäure, Methanol, Furfural, Laevoglucosan.

Die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten können aus dem chemischen Aufbau der Thermoanalyse und der Analyse der Umwandlungsprodukte abgeleitet werden (WIENHAUS 1984).

- Die Cellulose, aufgebaut aus 1,4- β -glucosidisch verknüpften Anhydroglucoseeinheiten, zeigt eine starke, fast explosionsartige Zersetzung oberhalb von 320 °C, was an der differentiellen Masseänderung (differentielle Thermogravimetrie) deutlich zu erkennen ist (Abbildung 1a). Kettenspaltungs- und Dehydratisierungsreaktionen führen zu einer Vielzahl von Verbindungen mit alkoholischen Hydroxyl- und Carbonylgruppen, wobei der Bildung von Laevoglucosan eine Schlüsselrolle zukommt (durch eine Vakuumpyrolyse kann in Ausbeuten bis zu 30% diese Verbindung erhalten werden). Folgereaktionen führen zur Abspaltung funktioneller Gruppen mit den flüchtigen Produkten und zur Bildung kondensierter Ringsysteme im festen Kohlerückstand, der in einer relativ geringen Ausbeute zurück bleibt.
- Die Hemicellulosen sind ebenso wie die Cellulose Polysaccharide, sie haben aber kürzere Ketten, sind verzweigt und damit amorph und enthalten Acetylgruppen. Die Thermolyse beginnt bereits zwischen 100 bis 200°C. Durch die Abspaltung der Acetylgruppen wird Essigsäure gebildet, die zu hydrolytischen Bindungsspaltungen in den Polysacchariden führt. Durch Hydrolyse und Dehydratationsreaktionen wird aus den Xylanen Furfural gebildet (Abbildung 2). Die thermische Zersetzung der Hemicellulosen erreicht bereits bei 255 °C, also bei 75 °C niedrigerer Temperatur als bei der Cellulose, ihr Maximum (Abbildung 1b).

- Das Lignin ist verglichen mit den Holzpolysacchariden thermisch relativ stabil. Es erweicht und verschmilzt bei Temperaturen von 120 bis 130 °C (genutzt bei der Erzeugung von thermomechanischem Zellstoff); bei höheren Temperaturen ist die Erweichung mit Kondensationsreaktionen verbunden, welche die Löse- und Reaktionseigenschaften beeinflussen. Im isolierten Zustand erweicht das Lignin sogar bei Temperaturen unter 100 °C. Wird die Temperatur weiter gesteigert (über 250 °C) überwiegen die Bindungsspaltungen unter Ausbildung freier Radikale, die in der Folge durch Ausbildung von Mono-, Di- und Polyphenolen sowie durch Kohlebildung unter Freisetzung von Wärme rekombinieren. Die Kurvenverläufe aus der Thermoanalyse des Holzes spiegeln im Wesentlichen die thermischen und gravimetrischen Effekte, die bei der Erhitzung der Hauptkomponenten des Holzes auftreten, wieder (Abbildung 1c und d). Aus den grundlegenden thermoanalytischen und chemisch-analytischen Erkenntnissen lassen sich für einige wichtige technische Stoffwandlungsverfahren für das Holz wichtige Folgerungen ableiten.

3. Beispiele für thermisch-chemische Veränderungen des Holzes in technischen Verfahren

An zwei Beispielen lässt sich besonders deutlich machen, wie Kenntnisse aus der Holzchemie für technisch/technologische Verfahren der thermischen Holzveredlung nutzbar gemacht werden können, nämlich an der Erzeugung von Thermoholz sowie der Holzkohle- bzw. Holzteergewinnung.

3.1 Erzeugung und Eigenschaften von Thermoholz

Ogleich die Thermobehandlung von Holz schon lange Zeit bekannt ist und auch zum Teil wissenschaftlich untersucht wurde (z.B. das Brennbeizen von Sperrholz nach WISLICENUS 1929, GIERISCH 1931 und die Arbeiten von SANDERMANN & AU-

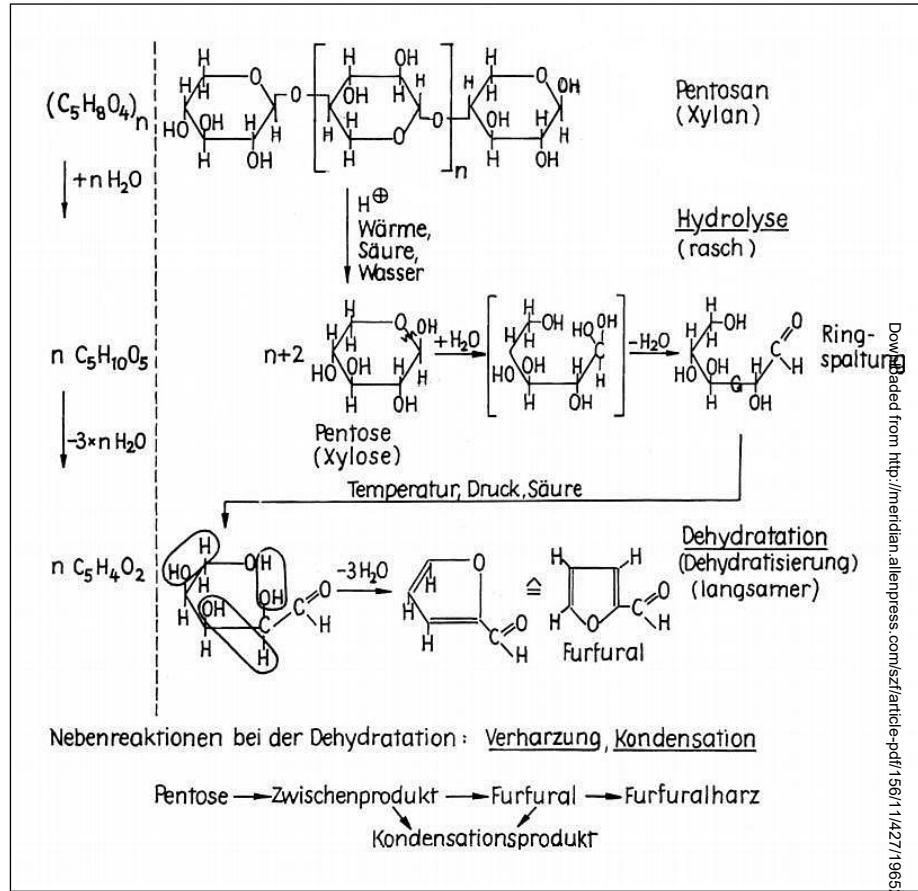
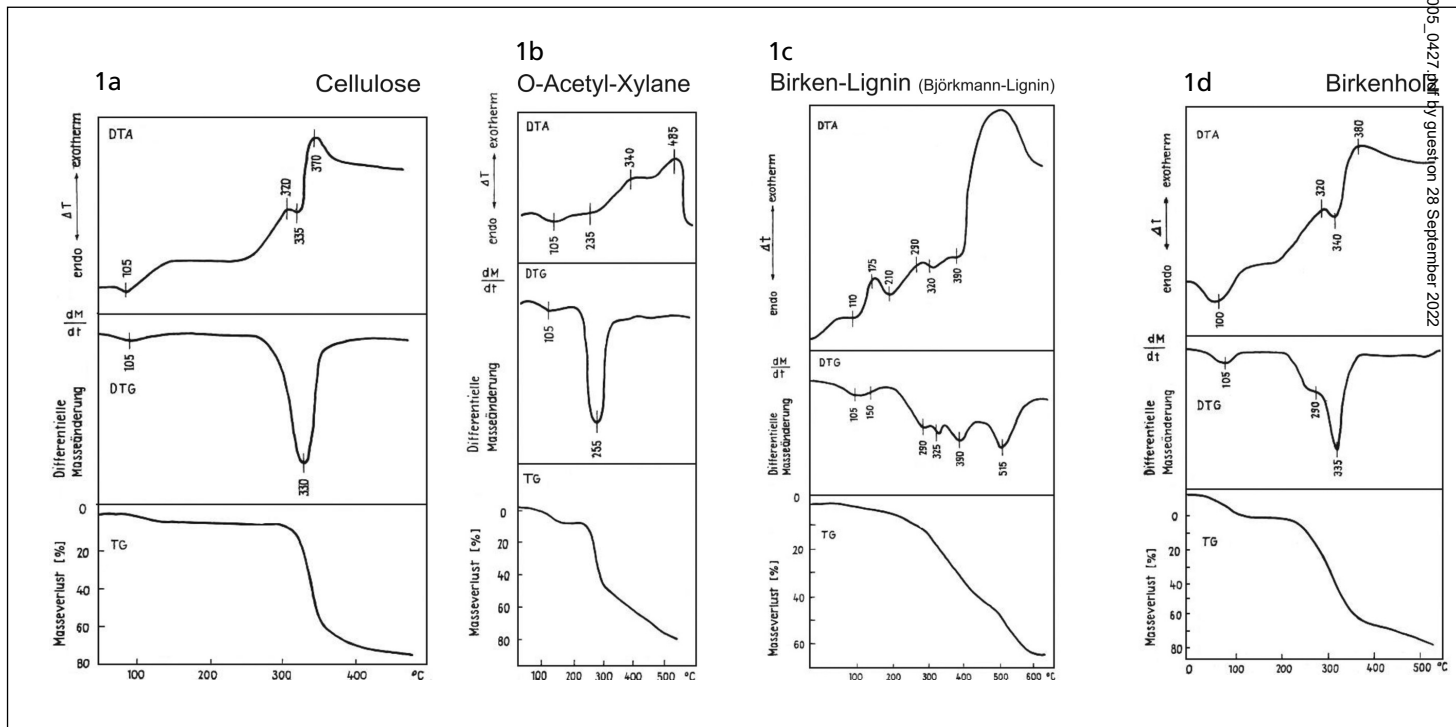


Abbildung 2: Reaktionsschema der Furfuralbildung.



Abbildungen 1a bis 1d: DTA-, DTG- und TG-Kurven verschiedener Holzbestandteile.

DTA Differenz-Thermoanalyse
 DTG Differentielle Thermogravimetrie
 TG Thermogravimetrie

GUSTIN 1963, 1964) wurde diese erst in den letzten Jahrzehnten auch technisch genutzt (WIENHAUS 1999), und zwar unter den Bezeichnungen «torrefied wood» in Frankreich, «plato wood» in den Niederlanden oder «retified wood» in den USA.

Die Prozessbedingungen sind:

- Temperaturen zwischen 180 bis 280 °C,
- Behandlungsdauer 0,25 bis 24 h,
- ein- oder zweistufiger Prozess,
- Luft-, Stickstoff oder Öle als Umgebungsmedium.

Aus chemischer Sicht können folgende Eigenschaften des Thermoholzes abgeleitet werden:

- Erweichung und Kondensationsreaktion am Lignin führen zur
 - Verstärkung der hydrophoben Eigenschaften (Verminderung der Wasseraufnahme und der Quelleigenschaften),
 - Erhöhung der Druckfestigkeit, eventuell auch Versprödung,
 - Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Pilzabbau.
- Abspaltung von Essigsäure aus den Acetylgruppen der Hemicellulosen und in der Folge Hydrolyse glycosidischer Bindungen in Hemicellulosen und Cellulosen führen zur
 - Verminderung der Zugfestigkeit,
 - Verminderung der dynamischen Festigkeiten,
 - eventuell Verminderung der Biegefestigkeit.
- Beginnende Dehydratisierungsreaktion an Cellulose und Hemicellulosen führen zur
 - Verminderung der hydrophilen und damit Verstärkung der hydrophoben Eigenschaften (verringerte Wasseraufnahme, verringerte Quellung),
- Verlagerung hydrophober Holzinhaltstoffe (Harze, Fette usw.) an der Holzoberfläche führen zur
 - Verminderung der hydrophilen Eigenschaften (verringerte Wasseraufnahme, bessere Beständigkeit gegen Pilzabbau).
- Veränderte Oberflächeneigenschaften sind auch beim Einsatz von Anstrichstoffen und Leimen zu beachten.

Durch Versuche ermittelte Eigenschaften des Thermoholzes zeigen Vor- und Nachteile.

Vorteile

- ASE (Anti Shrinking Efficiency) nimmt zu: Dimensionsstabilisierung (LUKOWSKY *et al.* 2002, SAILER *et al.* 2000, STAMM 1956),
- Geringere Ausgleichfeuchte (LUKOWSKY *et al.* 2002),
- Verringerung des pilzlichen Abbaues *Gloeophyllum trabeum* (LUKOWSKY *et al.* 2002), *Coniophora puteana* (SAILER *et al.* 2000).

Nachteile

- Bruchschlagarbeit (dynamische Festigkeit) nimmt ab (LUKOWSKY *et al.* 2002),
- Entstehen von Rissen, besonders durch Ringschäle (LUKOWSKY *et al.* 2002), (Verhinderung durch Hitzebehandlung in Pflanzenölen) (SAILER *et al.* 2000),
- Verschlechterung der Schraubenauszugsfestigkeit (LUKOWSKY *et al.* 2002),
- Erhöhte Sprödigkeit (SAILER *et al.* 2000),
- Verringerte Pilzresistenz bei Erdkontakt (JÄMSÄ *et al.* 1998),
- Massenabnahme, anisotrope Verringerung der Probenabmessung (SAILER *et al.* 2000),
- Verstärkte Quellung in Natronlauge (KAMDEM *et al.* 2002),
- Verminderung des pilzlichen Abbaues ergibt keinen ausreichenden Schutz bei der Verwendung mit Erdkontakt (KAMDEM *et al.* 2002).

In Firmenangaben werden meistens nur die Vorzüge des Thermoholzes angegeben. So zeigt Thermoholz im Vergleich zu unbehandeltem Holz nach Angaben der finnischen Firma Stellac Oy 2004 (Holz hitzebehandelt bei 200 bis 300°C) Eigenschaften wie dunklere Farbe, härtere Oberfläche, geringere Schimmelbildung, geringere Rissgefahr (Verminderung 0 bis 50%), veränderte Biegefestigkeit (–15 bis +20%), verbesserte Wetterbeständigkeit, verbesserte Fäulnisbeständigkeit je nach Behandlungsstufe, geringere Feuchtaufnahme, geringere Formveränderung bei Feuchtaufnahme (30 bis 90-prozentige Verbesserung) und Verringerung der Ausgleichfeuchte (um 10 bis 60%).

Nach Angaben der finnischen Firma SF Finimex Oy 2001 (Hitzebehandlung bei 180 bis 250 °C in Spezialtrockenkammern) hat Thermoholz Vorteile wie Verringerung der feuchtebedingten Spannungen und Formveränderungen, erhebliche Verminderung von Rissbildungen, Verringerung des Splitters und Reissens beim Nageln, Erhöhung der Fäuleresistenz und Witterungsbeständigkeit, ökologische Alternative zu druckimprägnierten und Tropenhölzern, problemlose Entsorgung (z.B. durch Verbrennen).

Generell kann festgestellt werden, dass durch die Thermoholzbehandlung die Holzeigenschaften verändert werden und dass die Einsatzgebiete diesen veränderten Eigenschaften entsprechen müssen (gute dekorative Wirkungen, jedoch problematisch, wenn hohe (dynamische) Festigkeiten erforderlich sind, bei Erdkontakt geringerer Schutz gegen Fäule als bei Anwendung von Schutzmitteln).

3.2 Die Pyrolyse des Holzes

Wesentlich intensivere Stoffumwandlungen finden bei der Pyrolyse des Holzes – bei Temperaturen über 350 bis 400 °C – statt. Hier überwiegen die homolytischen Bindungsspaltungen unter Bildung freier Radikale, die dann unter Bildung von festen, flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukten rekombinieren. Obgleich die Holzpyrolyse zur Gewinnung von Holzkohle, Holzteer und anderen Produkten *de facto* die gesamte Menschheitsentwicklung begleitet hat, erschliessen sich – aufbauend auf naturwissenschaftlichen Kenntnissen – bis in unsere Zeit immer neue Nutzungs- und Verwertungslinien für die Pyrolyseprodukte aus dem Holz (z.B. Kohlenstoffwerkstoffe, Si-C-Keramiken).

Während bei den älteren Verfahren der Holzverkohlung in Erdmeilern oder Meileröfen nur etwa 25% der Masse des Holzes als Holzkohle genutzt wird und der Rest in die Atmosphäre geht, kann man bei modernen Verfahren auch Teere, Essigsäure, Methanol usw. als Nebenprodukte gewinnen und die restlichen Bestandteile des Abgasstromes zur Energieerzeugung nutzen. Die Entstehung der Pyrolysegase erreicht – wie aus den Thermoanalysedaten der Holzpolysaccharide zu erwarten ist – bei 280 bis 350 °C ihren Maximalwert (*Abbildung 3*), während die Anteile der brennbaren Bestandteile Kohlenmonoxid, zwischen 250 bis 500°C, Methan zwischen 380 bis 750°C und Wasserstoff oberhalb 500°C Maximalwerte erreichen (*Abbildung 4*).

Der feste Pyrolyserückstand schwindet bei der thermischen Zersetzung besonders im Temperaturbereich oberhalb 300 °C anisotrop, wodurch Risse in der Holzkohle entstehen. Der Sauerstoffgehalt des festen Rückstandes nimmt in diesem Temperaturbereich gravierend ab, der Kohlenstoffgehalt nimmt fast gleichzeitig zu (*Abbildung 5*). Neben der Verwendung als Grillkohle – ein Einsatzgebiet, das kein anderer Kohlenstoffträger der Holzkohle streitig machen kann – hat sich die Holzkohle noch in vielen anderen Einsatzgebieten einen festen Platz behauptet. Dabei nutzt man die gegenüber den Kohlenstoffträgern, die aus fossilen Kohlen gewonnen wurden, spe-

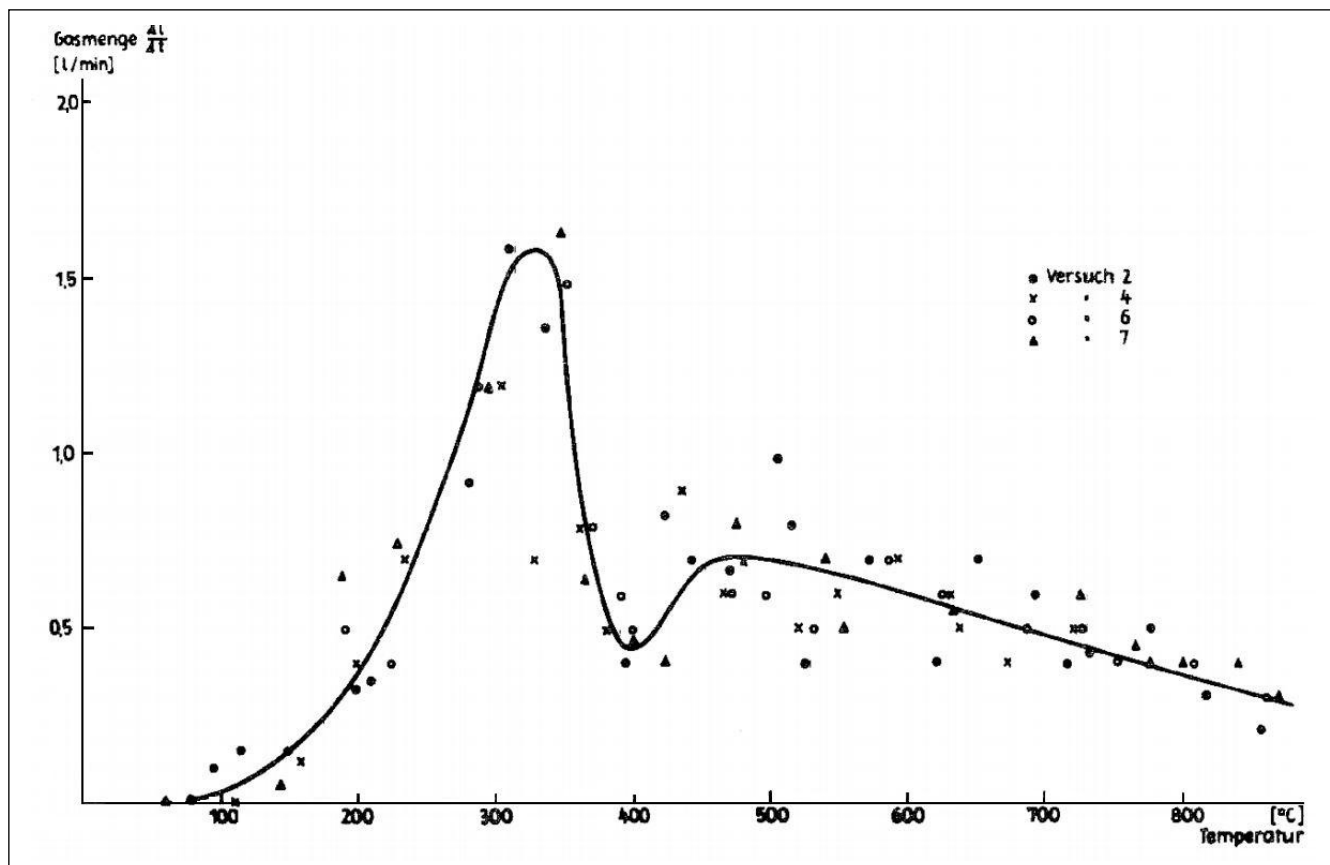


Abbildung 3: Entstehende Pyrolysegasmenge in l/min in Abhängigkeit von der Temperatur.

zifischen Eigenschaften wie geringer Aschegehalt, ausserordentlich geringer Schwefelgehalt und eine hohe Porosität, wodurch ein rascher Stoffaustausch und -umsatz möglich wird.

Auf der Erkenntnis aufbauend, dass die Pyrolyse oberhalb von etwa 350 °C zunächst auf der homolytischen Spaltung von chemischen Bindungen im Holz unter Bildung niedermolekularer Produkte in Form von freien Radikalen verläuft, hat der US-Amerikaner J. Diebold ein Pyrolysemodell entwickelt. Danach kann man durch die Wahl der Reaktionsbedingungen die Reaktion zwischen den niedermolekularen freien Radikalen so steuern, dass entweder ein Maximum an festem Kohlerückstand (langsame Erhitzung, längere Verweilzeit), ein Maximum an Holzgas (sehr rasche Erhitzung, kurze Verweilzeit, hohe Temperaturen) oder ein Maximum an Teer (mittlere Verweilzeit, rasche Erhitzung, niedrigere Temperaturen) erhalten werden (DIEBOLD 1980). Um das Holz gegenüber den anderen Brenn-, Roh- und Werkstoffen wirtschaftlich konkurrenzfähig zu halten, müssen die Vor- aber auch die Nachteile für die verschiedenen Einsatzgebiete ermittelt und dargestellt werden. Für die thermische Veredlung sind dies:

Vorteile

- reproduzierbare Rohstoffquelle, die in vielen Teilen der Erdoberfläche verfügbar ist,
- organische Roh- und Brennstoffe mit sehr geringem Schwefel- und Stickstoffgehalt,
- der Verbrennungsrückstand – die Holzasche – enthält keine gesundheitsschädlichen Bestandteile.

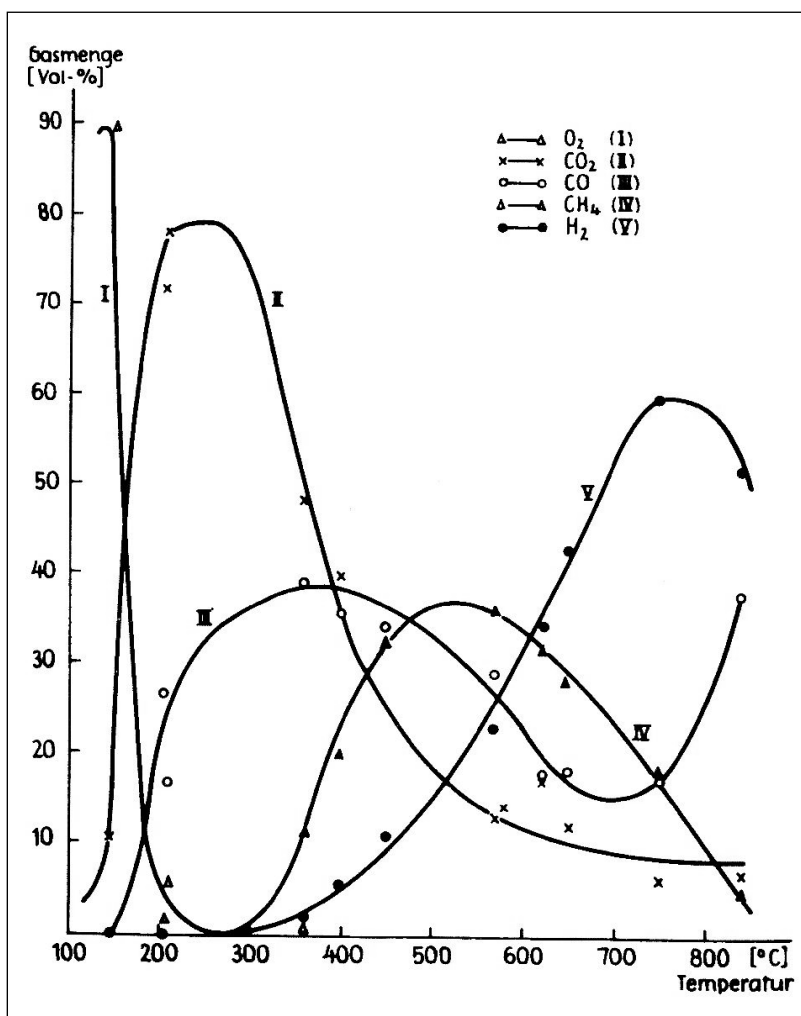


Abbildung 4: Zusammensetzung des Pyrolysegases in Abhängigkeit von der Temperatur.

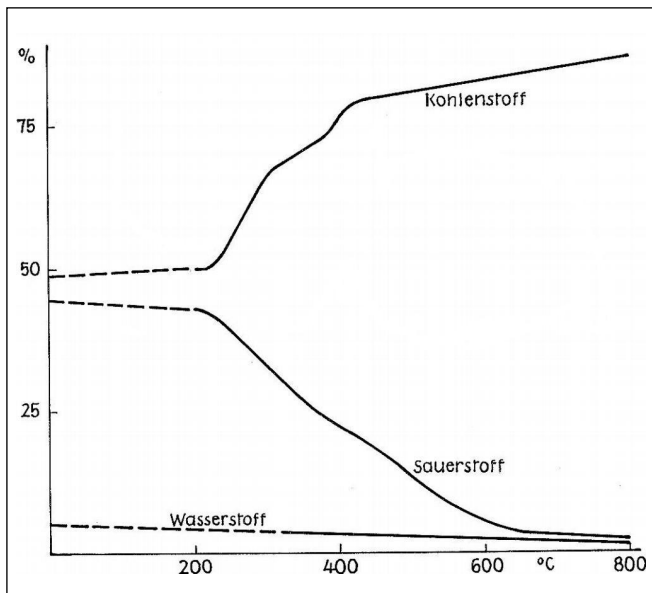


Abbildung 5: Veränderungen der Elementarzusammensetzung von Holz und Holzkohle in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Nachteile

- fester organischer Roh- und Brennstoff,
- hoher Sauerstoffgehalt, damit relativ geringer Heizwert,
- geringe Schicht- bzw. Schüttdichte,
- meist hoher und unterschiedlicher Wassergehalt,
- im aufbereitetem Zustand oftmals unterschiedliche Stückgrößen.

Zusammenfassung

Die thermische Veredlung des Holzes hat die Menschheitsentwicklung begleitet und entscheidend beeinflusst. Die Zielprodukte und Verfahren haben sich gewandelt. Auch heute werden in Abhängigkeit von den lokalen Bedingungen Produkte für unterschiedliche Einsatzgebiete durch die thermische Veredlung des Holzes gewonnen (z.B. ist die Holzkohle in den Entwicklungsländern ein lagerfähiges, transportgünstiges Brennmaterial, in den Industrieländern wird die Holzkohle zum grossen Teil als Grillkohle eingesetzt). Unter dem Gesichtspunkt der verstärkten Nutzung von Biomasse zur Zukunftssicherung für die Menschheit wird den Verfahren zur thermischen Veredlung des Holzes auch künftig ein hoher Stellenwert einzuräumen sein.

Résumé

Modifications chimiques induites par le traitement thermique du bois

Le traitement thermique du bois a accompagné et influencé de manière décisive l'évolution de l'humanité. Les produits recherchés et les méthodes employées ont subi des changements au fil du temps. Aujourd'hui également, le traitement thermique permet de créer des produits destinés à différents domaines d'utilisation et tenant compte des conditions locales (ainsi le charbon de bois est un matériau combustible facile à transporter et à stocker dans les pays en développement, alors qu'il

sert avant tout de combustible pour les grills dans les pays industrialisés). Les traitements thermiques du bois continueront de jouer un rôle important dans le contexte d'une utilisation accrue de la biomasse pour couvrir les besoins futurs des populations.

Traduction: CLAUDE GASSMANN

Summary

Chemical changes following heat treatment of wood

Improving wood with thermic treatment has accompanied the evolution and history of human beings and has had a decisive influence on their lives. Target products and methods have changed. Right up to present times local conditions decide which products destined for various uses are produced by heat-treating wood used to produce them. For example, in developing countries charcoal is easy to store and transport and is used as fuel, while in industrialised countries most of the charcoal sold is used for barbecues. In view of the increased use of biomass to ensure the future of the human race, heat-treatment methods to improve the properties of wood will continue to be highly valued.

Translation: ANGELA RAST MARGERISON

Literatur

- BROEGE, M.; AEHLIG, K.; SCHEITHAUER, M. 1996: Emission aus Schnittholz trocknern, Institut für Holztechnologie Dresden, 1–4.
- DIEBOLD, J. (chairman) 1980: Specialists' Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass: Proceedings, Copper Mountain, Col., October 19–22, 1980. Spons.: Solar Energy Research Institute, Golden – Col. Washington.
- GIERISCH, W. 1931: Das Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Dresden-Tharandt, Wochenblatt für Papierfabrikation, Sonder- und Festnummer, 1–5.
- JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. 1998: Nordiske Trebeskyttelsesdager, 47–51.
- KAMDEM, D.P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. 2002: Durability of heat-treated wood. Holz als Roh- und Werkstoff 60, 1: 1–6.
- LUKOWSKY, D.; LEHMANN, J.; BRUK, R. 2002: Vergütetes Kiefernholz für den Fensterbau. Holzzentralblatt 74: 910–911.
- McDONALD, A.G.; DARE, P.H.; GIFFORD, J.S.; STEWARD, D.; RILEY, S.; SIMPSON, I. 2004: Air emission from timber drying: high temperature drying and re-dry of CCA treated, Holz als Roh- und Werkstoff 62, 4: 291–302.
- SAILER, M.; RAPP, A.O.; LEITHOFF, H.; PEEK, R.-D. 2000: Vergütung von Holz durch Anwendung einer Öl-Hitzebehandlung. Holz als Roh- und Werkstoff 58, 1: 15–22.
- SANDERMANN, W.; AUGUSTIN, H. 1963, 1964: Chemical investigation on the thermal decomposition of wood, Holz als Roh- und Werkstoff 21: 256–265, 305–315 und 22: 377–386.
- STAMM, A.J. 1956: Thermal Degradation of Wood and Cellulose. Ind. Eng. Chem. 48, 3: 413–417.
- WIENHAUS, O. 1984: Die thermisch-chemische Veredlung von Holzresten zu Holz- und Aktivkohlen, Dissertation B, TU Dresden.
- WIENHAUS, O. 1999: Modifizierung des Holzes durch eine milde Pyrolyse - abgeleitet aus den allgemeinen Prinzipien der Thermolyse des Holzes, Wiss. Z. Tech. Univ. Dresd. 48, 2: 17–22.
- WISLICENUS, H. 1929: Über verschiedenartige Wirkungen der Gebläseflamme auf die Rot- und Weisschichten des Holzes und neuartige Benutzung dieses Verhalten, Cellulosechemie 10, H. 12.

Autor

Prof. Dr. rer. nat. habil. OTTO WIENHAUS, Technische Universität Dresden, Institut für Pflanzenchemie und Holzchemie, Piennner Strasse 19, DE-01737 Tharandt, E-Mail: wienhaus@gmx.de.