



Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik



Hochschule Magdeburg-Stendal

Fachbereich Wasser, Umwelt, Bau und Sicherheit

**Quantifizierung der CO-Freisetzung bei
Schwelprozessen von Holzfaserdämmstoffen in WDVS
einschließlich Überprüfung der Anwendbarkeit auf Holz
basierender Pyrolysemodelle**

Masterarbeit

vorgelegt von: Patrick Sudhoff

Matrikelnummer: 20122499

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Björn Kampmeier

Zweitgutachter: Dr. rer. nat. Sabine Busse

Magdeburg, den 21.03.2018

I. Zusammenfassung

In der vorliegenden Masterarbeit wird die Kohlenmonoxid-Freisetzung bei Schwelprozessen von Holzfaserdämmstoffen untersucht und anhand einer ausführlichen Versuchsdurchführung mittels des Cone-Kalorimeters quantifiziert. Grundlage der Untersuchung bilden aktuelle Forschungserkenntnisse, die auf eine starke Diffusion von Kohlenmonoxid (CO) durch verschiedene Baustoffe hinweisen. Anhand potenzieller Schadensszenarien erfolgt zunächst eine Analyse möglicher Ereignisse, die zu einem unentdeckten Schwelbrand innerhalb eines Wärmedämmverbundsystemes und somit zu einer Kohlenmonoxid-Emission führen können.

Um das Schwelverhalten von Holzfaserdämmstoffen zu quantifizieren, wird anschließend ein Vergleich mit der Pyrolyse von Holz durchgeführt. Im Rahmen der Untersuchung der CO-Freisetzung werden zwei Holzfaserdämmstoffe in einer Versuchsserie bei unterschiedlichen Wärmestromdichten mit Kirschholz verglichen. Weiterhin erfolgt eine analytische Bestimmung der elementaren Bestandteile sowie simultan-thermischer Analysen zur Ermittlung der Zersetzungsphasen.

Innerhalb einer weiteren Versuchsserie wurde eine Kapselung entwickelt, die einen unterventilierten Brand innerhalb einer Fassade im Maßstab des Cone-Kalorimeter nachbilden soll. Für die Quantifizierung werden mehrere Verfahren verwendet, die neben einer empirischen Bestimmung der CO-Ausbeute auch stöchiometrische Bilanzierungen beinhalten. Zur Überprüfung weiterer toxischer Leitkomponenten im Brandrauch wurde zusätzlich eine Kopplung eines Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers mit dem Cone-Kalorimeter vorgenommen, bei der zwei weitere flammenschutzmittelhaltige Holzfaserdämmstoffe betrachtet werden.

Abschließend fließen die gewonnenen Erkenntnisse in ein eigens modifiziertes, numerisches Modell ein, welches auf dem komplexen Pyrolysemodell von Fire Dynamics Simulator sowie den Eingangsparametern der simultan-thermischen Analysen basiert. Das vorgestellte Modell zur Simulation des Schwelverhaltens von Holzfaserdämmstoffen liefert durch die Nachbildung des Cone-Kalorimeters einen direkten Vergleich zu den durchgeführten Versuchen mit Holzfaserdämmstoffen. Erste Ergebnisse der Simulation lieferten hierbei eine gute Näherung und somit erste Indizien für eine Validierbarkeit des Modelles.

II. Abstract

In this master thesis the quantification of carbon monoxide (CO) emission during the smouldering process of food fiber insulation materials is examined using the Cone-Calorimeter test. This study is based on previous research results indicating a high diffusion of carbon monoxide through different building materials. Therefore, potentially scenarios causing an undetected smouldering process with CO emission in an external wall insulation system (EWIS) are defined.

To quantify the smouldering behavior of wood fiber insulation material it was compared to the pyrolysis of wood at different heat fluxes. Furthermore, all elementary components of the two woodfibers and simultaneous thermal analyzes to examine the decomposition phases were determined.

Within another series of experiments, a novel method for encapsulation was developed to model the ventilation inside a facade in small-scale of the Cone-Calorimeter. Several methods are used for the quantification, which include not only an empirical determination of the CO yield but also stoichiometric balances. In order to test other toxic components in the smoke, a coupling of a Fourier transform infrared spectrometer with the Cone-Calorimeter was additionally performed, in which two further flame-retardant wood fiber insulating materials are considered.

Finally, the results were used to develop a modified numerical model based on the complex pyrolysis model of Fire Dynamics Simulator (FDS) and the input parameters of the simultan-thermic analysis. The developed model for simulating the smoldering behavior of wood fiber insulating materials provides a direct comparison with the experiments carried out with wood fiber insulation materials by simulating the Cone-Calorimeter. First results using the model show a good approximation and indicate a potentially valid model.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Masterarbeit stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Masterarbeit eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Magdeburg, den 21.03.2018

Patrick Sudhoff

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt haben.

An erster Stelle gebührt mein Dank Herrn Professor Björn Kampmeier sowie Frau Dr. Sabine Busse, die mir durch ihre exzellente Betreuung große Freiräume für die Verwirklichung meiner Ideen ermöglichten. Weiterhin möchte ich mich insbesondere bei André Zobel und Felix Steeger bedanken, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Mein Dank gilt ebenfalls den anderen Mitarbeitern des Fachbereiches Wasser, Umwelt, Bau und Sicherheit sowie des Instituts für Anlagensicherheit und Umwelttechnik, die mir durch ihre Hilfe bei den Analysen sowie bei der Vorbereitung eine problemlose Versuchsdurchführung ermöglicht haben. Durch die Unterstützung von Herrn Professor Krause, Frau Dr. Hahn sowie Herrn Schmidt konnte eine unkomplizierte Ausleihe und Installation des FTIR im Labor der Hochschule ermöglicht werden. Ebenfalls möchte ich mein Dank dem Universitätsrechenzentrum für die Bereitstellung der erforderlichen Rechenkapazitäten sowie Herrn Dr. Schulenburg für die Hilfe bei der Implementierung von FDS aussprechen.

Ich bedanke mich bei meinen Freunden für ihre Unterstützung und für eine unvergessliche Zeit mit vielen schönen Erinnerungen, die mein Leben bereichert haben. Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und insbesondere bei meinen Eltern bedanken, die mir mein Studium durch ihre Unterstützung überhaupt erst ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einführung in die Thematik	1
1.1 Motivation und Zielstellung	1
1.2 Holzfaserdämmstoffe in WDVS	2
1.3 Methodik und Eingrenzung des Themas	3
2 Gefahren durch Kohlenmonoxid	5
2.1 Toxizität	5
2.2 Diffusion durch Baustoffe	6
2.3 (Schwel-)Brandversuche	8
3 Vergleichbarkeit von Holz und Holzfaserdämmstoffen	11
3.1 Eigenschaften	11
3.2 Grundlagen der Pyrolyse	13
3.3 Verbrennungseffizienz	15
3.4 Pyrolysemodelle	16
3.4.1 Thermodynamische Grundlagen	17
3.4.2 Physikalisch-chemische Grundlagen	18
3.4.3 Stand der Forschung	19
4 Experimentelle Untersuchungen	22
4.1 Auswahl der Versuchsproben	22
4.1.1 HFD-A, HFD-B und Kirschholz	22
4.1.2 HFD-FR1 und HFD-FR2	23
4.2 Elementaranalyse und Bombenkalorimetrie	24
4.3 Cone-Kalorimeter	25
4.3.1 Versuchsserie A (offen)	26
4.3.2 Versuchsserie B (gekapselt)	27
4.4 Simultan-thermische Analyse	31
4.5 Cone-Kalorimeter/FTIR-Kopplung	32
5 Versuchsauswertung	35
5.1 Reproduzierbarkeit	35

5.1.1	CO-Freisetzung	35
5.1.2	Thermische Analyse	36
5.1.3	FTIR-Versuche	38
5.2	Elementaranalyse und Bombenkalorimetrie	39
5.3	Cone-Kalorimeter	40
5.3.1	Versuchsserie A (offen)	40
5.3.2	Versuchsserie B (gekapselt)	44
5.4	Simultan-thermische Analyse	46
5.4.1	Thermogravimetrie	46
5.4.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	50
5.5	Cone-Kalorimeter/FTIR-Koppelung	52
6	Quantifizierung der CO-Freisetzung	53
6.1	Materialabhängigkeit	53
6.2	Brandphasen	57
6.3	Massenverlustrate und CO-Ausbeute	64
6.4	CO/CO ₂ -Verhältnis	70
6.5	Verbrennungseffizienz	72
6.6	Ventilationsbedingungen	75
6.7	Stöchiometrische Bilanzierung	77
6.8	Analyse weiterer Schadstoffe	81
7	Numerisches Modell	89
7.1	Modellgeometrie	90
7.2	Parallelisierung	92
7.3	Bestimmung der Eingabeparameter	94
7.3.1	Materialeigenschaften	94
7.3.2	Reaktionskinetik	97
7.3.3	Thermodynamische Parameter	99
7.4	Simulationsergebnisse	103
8	Fazit und Ausblick	105
	Literaturverzeichnis	108
	Abbildungsverzeichnis	114
	Tabellenverzeichnis	118
	Formelverzeichnis	120
A	Anhang	i

A.1	Cone-Kalorimeter/FTIR-Installationsplan	i
A.2	Versuchsdaten Serie A	v
A.3	TGA/DSC-Ergebnisse	vii
A.4	FTIR-Auswertung	viii
A.5	FDS-Materialparameter HFD-A	xii

Abkürzungsverzeichnis

AEGL Acute Exposure Guideline Levels

DSC Differential Scanning Calorimetrie/Dynamische Differenzkalorimetrie

EHC Effective Heat of Combustion

ETW Einsatztoleranzwerte

EnEV Energie- und Einsparverordnung

EPS Expandiertes Polystyrol

FDS Fire Dynamics Simulator

FLOPs Floating Point Operations per Second

FTIR Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer

HFD Holzfaserdämmstoff

HPC High Performance Computing

HRR Heat Release Rate

IBK Institut für Brand- und Katastrophenschutz Heyrothsberge

iBMB Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz in Braunschweig

MPI Message Passing Interface

NFPA National Fire Protection Association

OpenMP Open Multi-Processing

PAK Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

STA Simultan-thermische Analyse

TGA Thermogravimetrische Analyse

WDVS Wärmedämmverbundsystem

Symbolverzeichnis

\bar{x}, μ	Mittelwert
χ	Verbrennungseffizienz
\dot{Q}_i	Wärmefreisetzungsrate
λ	Spezifische Wärmeleitfähigkeit
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
A	Präexponentieller Faktor
c_p	Spezifische Wärmekapazität (isobar)
c_v	Spezifische Wärmekapazität (isochor)
E	Aktivierungsenergie
H_0^f	Standardbildungsenthalpie
H_R	Reaktionsenthalpie
h_u	Heizwert
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
M	Molare Masse
m	Masse
n, ν	Stoffmenge
O_2C	Sauerstoffverbrauch
p	Druck
Q	Wärmemenge
R	Universelle Gaskonstante
r_{reac}	Reaktionsrate
r_{ref}	Referenzrate
T	Temperatur
t	Zeit
U	Innere Energie
Y	Yield/Ausbeute

*„Alle Wissenschaftler versuchen, an der Pyramide menschlichen
Wissens weiter zu bauen. Ich hoffe, dass ich einen kleinen Stein
dazutun konnte.“*

Stephen Hawking (*08.01.1942, †14.03.2018)

1 Einführung in die Thematik

1.1 Motivation und Zielstellung

Jährlich kommt es in Deutschland immer wieder zu Vergiftungen mit Kohlenmonoxid [1], [2]. Das farb- und geruchlose Gas entsteht vorwiegend bei unvollständiger Verbrennung und stellt durch seine hohe Toxizität eine ernstzunehmende Gefahr für exponierte Menschen und Tiere dar. Während geringere Konzentrationen zunächst Übelkeit und Schwindel verursachen, führen höhere Konzentrationen innerhalb von wenigen Minuten zum sicheren Tod [3].

Studien der US-amerikanischen National Fire Protection Association (NFPA) zeigten zudem eine extrem hohe Diffusion von Kohlenmonoxid (CO) durch diverse Baustoffe auf, was zu einer schnellen Verteilung innerhalb eines Gebäudekomplexes führen kann [4]. Neben dem unsachgemäßen Betrieb und mangelhafter Wartung von Heizungsanlagen stellen Brände eine der Hauptursachen für eine Emission von gefährlichen CO-Konzentrationen dar [3]. Besonders Schwelbrände, die oftmals zunächst unentdeckt bleiben, stehen somit im Verdacht, durch ihre unvollständige Verbrennung große Mengen des giftigen Gases freizusetzen.

Im Brandfall neigen Holzfaserdämmstoffe nach Erreichen einer Initialtemperatur häufig zu einem selbstständigen Schwelen, das oftmals von außen ohne weitere Hilfsmittel nicht erkennbar ist. So kann ein unentdeckter Fassadenbrand über Stunden bis hin zu mehreren Tagen eine kontinuierliche CO-Freisetzung zur Folge haben, die für die Bewohner des Gebäudes zu einer Gefahr werden kann. In der Zeitschrift Schadensprisma 1/2009 sind mehrere Ereignisse dokumentiert, bei denen ein durch Installationsarbeiten verursachter Schwelbrand einer Fassade mit Holzfaserdämmstoffen erst nach mehreren Tagen entdeckt und gelöscht werden konnte:

„[Die] Mieterin merkte einige Tage vor Schadenentdeckung, dass die Wand zum Nachbargebäude in ihrer Wohnung immer wärmer wurde. [...] Bei der Untersuchung der Brandstelle ergab sich, dass vier Tage vor Schadenentdeckung Arbeiten mit einem Gasbrenner an der Fassade stattgefunden hatten [5].“

Die in [Abschnitt 2.3](#) dargestellten Ergebnisse der Schwelbrandversuche begünstigen die Hypothese, dass Schwelbrände in Wärmedämmverbundsystemen (WDVS) mit Holzfaserdämmstoffen längere Zeit unbemerkt bleiben können. Ziel dieser Arbeit ist es, die potenziell freiwerdenden Schadstoffe, darunter vornehmlich Kohlenmonoxid, anhand einer laborbasierten Untersuchungsreihe zu quantifizieren. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse sollen in einen Ansatz für ein Fire Dynamics Simulator (FDS)-Pyrolysemodell einfließen, das auf der Pyrolyse von Holz basiert.

1.2 Holzfaserdämmstoffe in WDVS

Als Reaktion auf den drohenden Klimawandel müssen Maßnahmen getroffen werden, die zu einer Energieeinsparung und somit zu einem verminderten Ausstoß von Kohlendioxid (CO₂) führen. Mit Inkrafttreten der neuen Energieeinsparverordnung (EnEV) vom 24.10.15 und dem kommenden Niedrigenergie-Gebäudestandard werden die Anforderungen an die Energieeffizienz von Gebäuden zunehmend erhöht [\[6\]](#). Durch eine fachgerechte Dämmung eines Gebäudes und der damit verbundenen Verminderung des Wärmeverlustes kann ein wesentlicher Beitrag zur Verbesserung des Klimaschutzes geleistet werden.

Der heutzutage in WDVS am häufigsten verwendete und kostengünstige Dämmstoff Polystyrol (PS) gerät aufgrund seiner leichten Entflammbarkeit und der damit verbundenen Schadensereignisse immer wieder in die Kritik [\[7\]](#). Nachwachsende Rohstoffe bilden daher momentan ein zentrales Schlüsselement als alternativen Dämmstoff. Neben den isolierenden Eigenschaften wirken sich die großen CO₂-Speicherkapazitäten positiv auf seine Ökobilanz aus [\[8\]](#). Die Herstellung der Baustoffe wird in [Abschnitt 3.1](#) behandelt.

Der Verbau von Holzfaserdämmplatten ist in unterschiedlichen Ausführungen möglich:

- Aufdachdämmung und Gefachdämmung von Dächern
- Wärme- und Trittschalldämmung von Geschossdecken und Bodenplatten
- Gefachdämmung von Wänden im Holzbau
- WDVS im Holz- und Massivbau

Für die Dämmung von Wänden werden auch im Bereich der Holzfaserdämmstoffe zunehmend innovative Wärmedämmverbundsysteme eingesetzt, bei denen wie in [Abbildung 1.1](#) dargestellt, eine Kombination verschiedener Dämmschichten erfolgt [\[9\]](#).

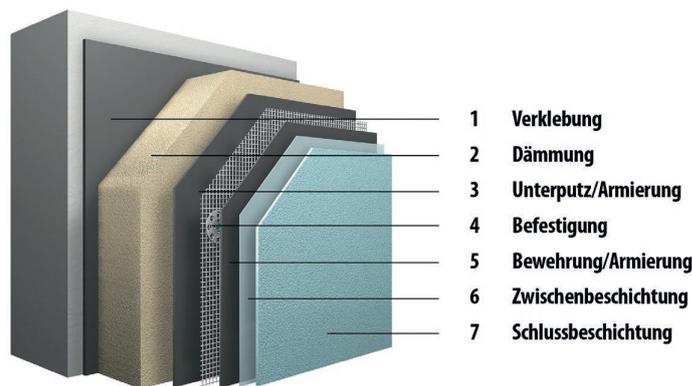


Abbildung 1.1: Aufbau eines Wärmedämmverbundsystems [10]

Derzeitig auf dem Markt befindliche Holzfaserdämmplatten werden anhand ihres Brandverhaltens im Brandschichttest nach DIN 4102-15/16 beurteilt und im Wesentlichen aufgrund ihrer Schwelneigung ("Nachschwelen") vorwiegend als normalentflammbar (B2) klassifiziert. Dies hat zur Folge, dass Zulassungen für Gebäudeklassen 4 und 5 momentan nicht erfolgen und ein aktuelles Thema in der Brandschutzforschung darstellen [11].

1.3 Methodik und Eingrenzung des Themas

Da Dämmstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen - wie beispielsweise Holzfaserdämmstoffe - zunehmend in Wärmedämmverbundsystemen eingesetzt werden und bei diesen eine erhöhte Schwelneigung festgestellt wurde, soll in der folgenden Arbeit eine Erfassung und Quantifizierung der CO-Freisetzung durch Holzfaserdämmstoffe durchgeführt werden. Die Untersuchung stellt verschiedene Ansätze dar, die zur Abschätzung der CO-Freisetzung von Holzfaserdämmstoffen auf Basis kleinmaßstäblicher Versuche dienen. Dabei ist zu beachten, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse als Grundlagenforschung betrachtet werden sollten und ohne weiterführende Analysen nicht beliebig skalierbar sind.

Für die Literaturrecherchen wurde die Unibibliothek Magdeburg sowie internationale Datenbanken wie ResearchGate mit den Schlüsselwörtern Holzfaserdämmstoffe/wood fibers, Kohlenmonoxid/carbon monoxide, Pyrolysemodelle/pyrolysis model etc. verwendet. Das Schwelverhalten von Holz und Holzfaserdämmstoffen wurde anhand thermochemischer Eigenschaften gegenübergestellt, um die Anwendbarkeit von Holz-Pyrolysemodellen zu überprüfen. Anschließend wurde eine Gegenüberstellung verschiedener Pyrolysemodelle vorgenommen, die für eine potenzielle Anwendung auf Holzfaserdämmstoffe infrage kommen könnten.

Anhand des Cone-Kalorimeters wurde zunächst die Reproduzierbarkeit der Brandversuche von Holz und Holzfaserdämmstoffen überprüft. Im Anschluss wurde eine Versuchsserie durchgeführt, bei der die Versuchsproben von Kirschholz sowie zwei unbehandelten Holzfaserdämmstoffen *HFD-A* und *HFD-B* verschiedenen Bestrahlungsintensitäten ausgesetzt wurden. Anhand dieser Versuche konnte ein experimenteller Vergleich beider Rohstoffe durchgeführt werden. Zur genaueren chemischen Untersuchung wurden weiterhin eine Elementaranalyse veranlasst sowie eine Bestimmung des Wassergehaltes mittels Ofentrocknung nach DIN 18121 vorgenommen. Die zweite Versuchsserie enthält die Entwicklung einer neuartigen Versuchsdurchführung, bei der die Ventilation der Versuchsproben mittels Kapselung reduziert wurde, um einen Fassadenbrand nachzubilden und gleichzeitig die CO-Freisetzung im Kleinmaßstab registrieren zu können. Den Abschluss der Versuchsreihen bildet die Koppelung des Cone-Kalorimeters mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer, mit dem neben Kohlenmonoxid weitere toxische Substanzen detektiert werden können. Hierbei wurden zwei weitere flammenschutzmittelhaltige Holzfaserdämmstoffe *HFD-FR1* und *HFD-FR2* untersucht.

Neben einer Literaturrecherche und der Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren auf die CO-Freisetzung, wurde das Pyrolyseverhalten von Holzfaserdämmstoffen in [Unterabschnitt 5.4.1](#) anhand (simultan-)thermischer Analysen untersucht und ausgewertet. Die hieraus gewonnenen Untersuchungsergebnisse fließen in ein eigens modifiziertes, numerisches Pyrolysemodell für Holzfaserdämmstoffe ein, welches auf der Computer Fluid Dynamics-Software *Fire Dynamics Simulator* basiert. Das Modell stellt einen Ansatz dar und soll die Möglichkeiten und Grenzen der Brandsimulation von Holzfaserdämmstoffen aufzeigen. Für eine Anwendung auf weitere Problemstellungen liegt es in der Verantwortung des Anwenders, eine entsprechende Validierung und Verifizierung durchzuführen.

2 Gefahren durch Kohlenmonoxid

2.1 Toxizität

Kohlenmonoxid ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das aufgrund seiner Eigenschaften mit menschlichen Sinnesorganen nicht wahrnehmbar ist und auch in geringen Konzentrationen tödlich wirken kann. Ursache für seine Toxizität ist seine im Vergleich zu Sauerstoff etwa 300-fach höhere Affinität, sich an Hämoglobin zu binden. Durch die Metabolisierung von Hämoglobin zu Carboxyhämoglobin (COHb) können die Erythrozyten keinen Sauerstoff mehr an die Zellen liefern. Die innere Zellatmung wird durch die Hemmung von Cytochrom-c-Oxidasen blockiert, was insbesondere im neurologischen Bereich häufig zu irreversiblen, zytotoxischen Schäden führt [12].

Der derzeitige Arbeitsplatzgrenzwert nach TRGS 900 liegt bei 30 parts per million (ppm). Bei einer Konzentration von 100 ppm über 2-3 Stunden treten erste Symptome wie Kopfschmerzen und Schwindel auf. Ab 800 ppm besteht die Gefahr von Bewusstlosigkeit und Krämpfen. Der Tod tritt probabilistisch betrachtet bei einer Konzentration von 1600 ppm in zwei Stunden und ab einer Konzentration von 12.800 ppm (1,28 Vol-%) innerhalb von drei Minuten ein. Durch die fehlende Möglichkeit der Wahrnehmung sowie eine zunehmende Bewusstseinstrübung können fluchtbehindernde Dosen somit innerhalb kurzer Zeit erreicht werden [13].

Zur Beurteilung einer Gefährdung können neben den Arbeitsplatzgrenzwerten ebenfalls die Acute Exposure Guideline Levels (AEGL) beziehungsweise Störfallbeurteilungswerte nach [Tabelle 2.1](#) herangezogen werden, die in der sicherheitstechnischen Auslegung bzw. Gefahrenabwehr- und Katastrophenschutzplanung Anwendung finden. So werden AEGL-2 (4h) Werte in Deutschland im Rahmen des Feuerwehreinsatzes als Einsatztoleranzwerte (ETW) verwendet. Die Grenzwerte beziehen sich auf die Expositionsdauer und die potenzielle Wirkung auf die durchschnittliche Allgemeinbevölkerung: AEGL-1 entspricht einem spürbaren Unwohlsein, AEGL-2 irreversiblen bzw. schweren, lang andauernden Gesundheitsschäden und AEGL-3 einer lebensbedrohlichen bis tödlichen Wirkung. Aufgrund der Unsicherheiten bezüglich der Wirkung auf empfindliche Personen wie Ältere und Kinder wird die Verwendung des Level 1 für Kohlenmonoxid nicht empfohlen [14].

Tabelle 2.1: AEGL-Werte für Kohlenmonoxid [ppm] in Abhängigkeit der Expositionsdauer [14]

Level	10 Minuten	30 Minuten	1 Stunde	4 Stunden
AEGL-1	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
AEGL-2	420 ppm	150 ppm	83 ppm	33 ppm
AEGL-3	1700 ppm	600 ppm	330 ppm	150 ppm

Neben Kohlenmonoxid gibt es bei einem Brand organischer Materialien weitere Brandrauchkomponenten wie beispielsweise CO₂, Aldehyde, Halogenwasserstoffe sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die für die Gesamtoxizität eine wichtige Rolle spielen [15].

2.2 Diffusion durch Baustoffe

Diverse Einsatzberichte der letzten Jahre von Feuerwehren aus ganz Deutschland führten zu dem Verdacht, dass Kohlenmonoxid aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften in der Lage ist, massive Baustoffe wie Beton in hohen Konzentrationen zu durchdringen [16], [17]. Aufgrund steigender Einsatzzahlen wurde 2012 durch die Berufsfeuerwehr Wiesbaden eine Studie zur *Gefährdung durch Kohlenmonoxid an der Einsatzstelle* durchgeführt. In der auf Grundlage von Einsatzerfahrungen verfassten Studie wurde eine Gefahrenmatrix (Abbildung 2.1) erstellt, die aufzeigt, in welchen Bereichen erfahrungsgemäß mit einer Ausbreitung von Kohlenmonoxid zu rechnen ist.

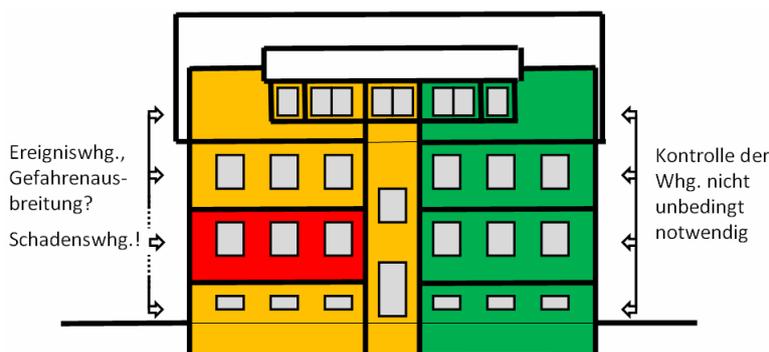


Abbildung 2.1: Gefahrenmatrix im Einsatzkonzept CO-Einsatz der Feuerwehr Wiesbaden [17]

Die vorliegende Abbildung zeigt deutlich die Verteilung von Kohlenmonoxid in einem mehrgeschossigen Gebäude über die eigentliche Schadenswohnung hinaus. Eine Studie von *HAMPSON et.al.* bestätigte diesen Verdacht 2013 experimentell: Durch Gipsfaserplatten unterschiedlicher Stärken wurde eine hohe Diffusivität von Koh-

lenmonoxid sowie von Kohlenwasserstoffen festgestellt. Hierzu wurde der Baustoff zwischen zwei Messkammern installiert, von denen eine mit einer Konzentration von 400 bis 600 ppm CO beaufschlagt wurde. Anschließend wurde die CO-Konzentration auf der gegenüberliegenden Seite bis zum Konzentrationsausgleich gemessen. [Abbildung 2.2](#) zeigt die gemittelten Ergebnisse aus sechs Versuchsdurchführungen mit je einer Gipsfaserplatte der Stärke 12.7 mm [4].

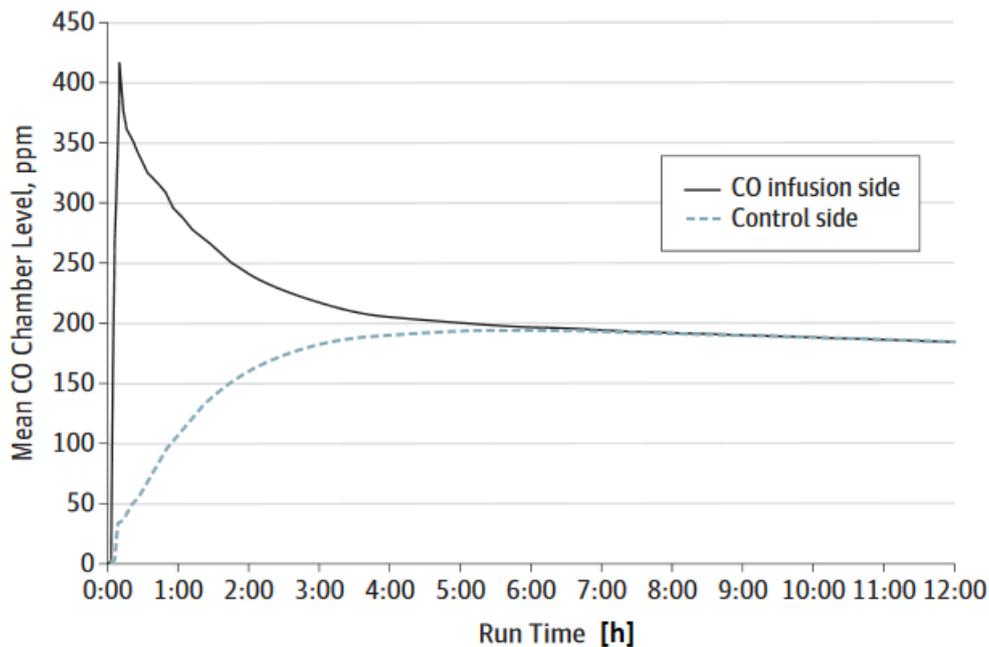


Abbildung 2.2: CO-Konzentrationen der Messkammern in ppm bei einer Diffusion durch eine 12,7 mm Gipsfaserplatte [18]

Aus den Versuchsergebnissen ist ersichtlich, dass die CO-Konzentration bereits nach wenigen Minuten den Arbeitsplatzgrenzwert von 30 ppm überschreitet. Nach circa 60 Minuten wird eine Konzentration von 100 ppm erreicht, sodass mit ersten Symptomen einer CO-Vergiftung gerechnet werden muss. Der vollständige Konzentrationsausgleich zwischen den Messkammern wurde nach etwa sechs Stunden erreicht.

Im Rahmen eines Forschungsprojektes am Institut für Brand- und Katastrophenschutz (IBK) wird derzeit ebenfalls die Diffusion von Kohlenmonoxid durch diverse Baustoffe untersucht. Hierzu wurde eine Messapparatur entwickelt, die der Versuchapparatur von *HAMPSON* ähnelt und in [Abbildung 2.3](#) dargestellt ist. Zukünftige Versuchsdurchführungen sollen neben Beton auch viele weitere Baustoffe enthalten [19].

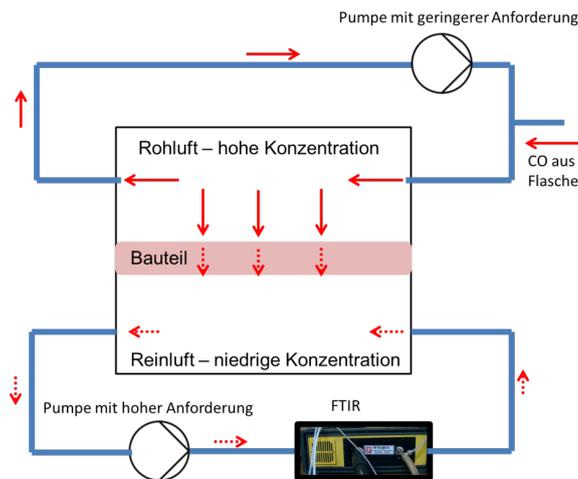


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der IBK-Messapparatur zur Untersuchung der CO-Diffusion [19]

2.3 (Schwel-)Brandversuche

Schwelen ist in der DIN EN 16733 definiert als die

„Verbrennung eines Materials ohne Flammenbildung und mit oder ohne sichtbares Licht. Schwelen ist der Oberbegriff, der das Glimmen einschließt. (...) In der Regel ist das Schwelen durch einen Temperaturanstieg und/oder durch die Entwicklung von flüchtigen Verbrennungsprodukten charakterisiert [20].“

Zur Untersuchung der Schwelneigung wurde in der DIN EN 16733 ein Versuchsaufbau zur *Bestimmung der Neigung eines Bauproduktes zum kontinuierlichen Schwelen* veröffentlicht. In diesem werden Probekörper mit den Abmessungen von 800 mm x 300 mm in Anwendungsdicke einer Brennerflamme ausgesetzt. Zur Messung der Temperatur sind im Probekörper in Abständen von 100 mm mittig Thermoelemente platziert, weiterhin findet eine Videoaufzeichnung statt. Nach 15 Minuten Beflammungszeit wird die Brennerflamme abgeschaltet, um die Schwelgeschwindigkeit zu bestimmen. [Abbildung 2.4](#) zeigt exemplarisch einen am IBK Heyrothsberge durchgeführten Schwelbrandversuch mit Holzfaserdämmstoffen. Um eine realistische Einbausituation abzubilden, wurden ebenfalls von der DIN EN 16733 abweichende Versuche mit verputzten Probekörpern durchgeführt. Die Auswertung ergab unterschiedliche Verläufe der Schwelfronten durch den Probekörper [21].



Abbildung 2.4: Schwelprüfung nach DIN EN 16733 mit Holzfaserdämmplatten während der Beflammung, unmittelbar danach sowie zwei und sechs Stunden nach der Beflammung [21]

Neben der Prüfung des Baustoffes im Brandschachttest werden Wärmedämmverbundsysteme im Rahmen eines Fassadenprüfstandes nach E DIN 4102-20 als Gesamtsystem betrachtet. [Abbildung 2.5](#) zeigt einen Versuch am Fassadenprüfstand des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBmB) in Braunschweig, bei dem eine Fassade für 20 Minuten beflammt wurde. Die Fassade wurde nach 74 Stunden geöffnet, woraufhin sich ein ausgedehnter Schwelbrand offenbarte. Während der gesamten Versuchszeit war das Schwelen der Fassade von außen optisch nicht zu erkennen.



Abbildung 2.5: Holzfaser-WDVS im Fassadenprüfstand während der Beflammung (links), während des Versuches (mitte) und nach der Öffnung nach 74 Stunden (rechts) [Foto: Judith Küppers, iBmB Braunschweig]

Ausgehend von den vorgestellten Ergebnissen und einer Analyse von Brandereignissen in Verbindung mit WDVS [22] kommen folgende Brandszenarien für eine Gefährdung von Nutzern durch Kohlenmonoxid und anderen Rauchgasen infrage:

Brandüberschläge durch Flugfeuer und Wärmestrahlung bei gegenüberliegenden Brandquellen stellen besonders in nachverdichteten Innenstädten ein mögliches Zündinitial für einen Fassadenbrand dar. Eine Entzündung kann von außen nur schwer erkannt und nicht sicher ausgeschlossen werden.

Raumbrand innerhalb einer Nutzungseinheit mit Brandüberschlag auf die Fassade sowie die darüber liegende Nutzungseinheit. Ist eine Selbstrettung nicht mehr möglich, sind verbleibende Bewohner potenziell Rauchgasen ausgesetzt, bis eine Fremdrettung durch die Feuerwehr möglich ist. Durch ein unvollständiges Ablöschen des Schwelbrandes kann sich dieser weiterhin ausbreiten und eine Gefahr darstellen.

Sockelbrand mit Brandbeaufschlagung von außen z. B. durch einen brennenden Müllcontainer auf die Fassade. Wurde die Fassade durch Wärmestrahlung/Konvektion ausreichend thermisch aufbereitet, kann es trotz schnellem Eingreifen der Feuerwehr zu einem unentdeckten Schwelbrand der Fassade kommen.

Brandausbrüche innerhalb der Fassade sind durch Sanierungs- und Bauarbeiten an der Fassade insbesondere bei unsachgemäßer Durchführung feuergefährlicher Arbeiten, Kurzschluss oder Blitzschlag vorstellbar und bedürfen weiterer Untersuchungen.

Die meisten dokumentierten Vorfälle basieren auf der Entzündung von Dämmstoffen wie Polystyrol, dennoch sind die Zündinitiale auch bei einem Schwelbrand von Holzfaserdämmstoffen in Wärmedämmverbundsystemen vorstellbar. Die Emission von Schadstoffen bei einem Schwelbrand soll daher in der folgenden Untersuchung betrachtet und quantifiziert werden.

3 Vergleichbarkeit von Holz und Holzfaserdämmstoffen

3.1 Eigenschaften

Als Holz wird im Allgemeinen das Dauergewebe von Stämmen, Ästen und Wurzeln bezeichnet. Die Elemente Kohlenstoff (~50%), Sauerstoff (~43%), Wasserstoff (~6%) und Stickstoff (~1%) bilden hierbei die wesentlichen drei Makromoleküle Cellulose (ca. 40 %), Hemicellulose (ca. 25 %) und Lignin (ca. 30 %). Neben den drei Hauptbestandteilen befinden sich im Holz weitere Bestandteile wie Harze, Fette, Alkaloide und Mineralstoffe [23].

Cellulose ist Hauptbestandteil der Zellwände und bildet somit die Substanz im Holz. Es ist ein Polymer aus verschiedenen Sacchariden, die jeweils aus mehreren Glucose- beziehungsweise Cellobiose-Einheiten bestehen:

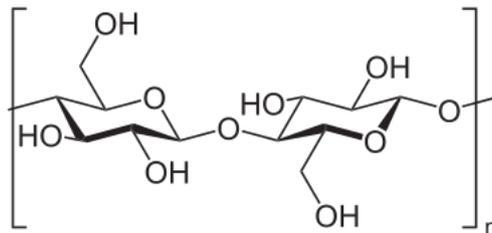


Abbildung 3.1: Cellobiose als Monomer der Cellulose [23]

Die Strukturformel des Monomers Cellobiose ist mit $C_{12}H_{22}O_{11}$ angegeben, das Polymer Cellulose besitzt die Verhältnisformel $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Hemicellulose wird auch als Holzpolyose bezeichnet und ist ebenfalls ein Bestandteil pflanzlicher Zellwände. Im Gegensatz zu Cellulose besitzen diese jedoch eine größere Anzahl von Kombinationen um bestimmte Funktionen (z. B. Permeabilität der Zellmembran) zu ermöglichen. Zusammen mit der Cellulose bilden sie eine fibrilläre Matrix, deren Zwischenräume von Lignin ausgefüllt werden, die sogenannte Lignocellulose.

Lignin ist als Stützmaterial für die mechanische Druckfestigkeit des Holzes verantwortlich. Es besteht aus einer Gruppe phenolischer Makromoleküle und macht einen Anteil von 20-30 % der Trockenmasse aus.

Bäume werden in der botanischen Systematik grundsätzlich in Laub- und Nadelhölzer unterteilt. Laubhölzer weisen dabei im Allgemeinen eine höhere mechanische Festigkeit auf als Nadelhölzer [24]. Für Verarbeitung und Anwendung als Rohstoff wird jedoch oft eher die Differenzierung in Weichholz mit einer Rohdichte kleiner gleich $0,55 \text{ g/cm}^3$ und Hartholz mit einer Rohdichte größer als $0,55 \text{ g/cm}^3$ vorgenommen. Die mit Abstand am häufigsten anzutreffende Nadel- beziehungsweise Weichholzart in Deutschland ist die Fichte (28,2 %), welche gleichzeitig den Hauptbestandteil in Holzfaserdämmstoffen ausmacht. Die mittlere Rohdichte im Trockenzustand liegt bei etwa $0,43 \text{ g/cm}^3$ [23].

Die für den Einbau gefertigten Holzfaserdämmplatten bestehen zu mindestens 85 % aus Holzfasern und werden entweder im Nass- oder Trockenverfahren hergestellt. Als Rohstoff dienen vornehmlich Nadelhölzer, die in Form von Hackschnitzeln zu Fasern von einigen Millimetern Länge weiterverarbeitet werden. Diese werden im Trockenverfahren mittels Polyurethan-Leim gekittet und anschließend miteinander verpresst. Im Gegensatz hierzu werden im Nassverfahren nach [Abbildung 3.2](#) die holzeigenen Bindungskräfte des Lignins genutzt, welche durch eine Aufbereitung mit Wasser aktiviert werden. Je nach Anwendungszweck werden den Holzfasern Additive wie Binde-, Flammschutz- oder Hydrophobierungsmittel zugesetzt [8].

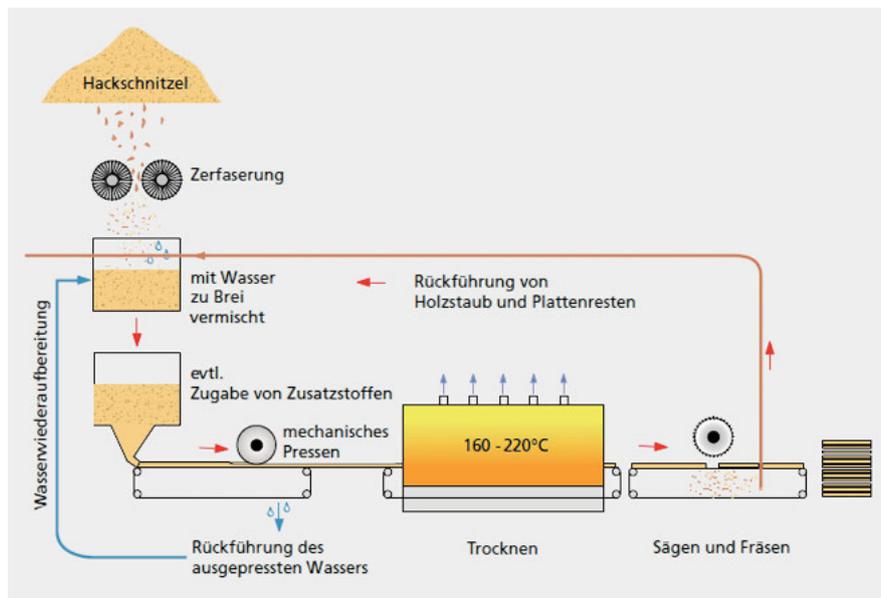


Abbildung 3.2: Herstellung von Holzfaserdämmplatten im Nassverfahren [25]

Für eine Vergleichbarkeit von Holz und Holzfaserdämmstoffen sind verschiedene Eigenschaften zu betrachten. Da Holzfaserdämmstoffe zu mindestens 85 % aus Holzfasern bestehen, ist hier eine hohe Übereinstimmung des Ausgangsmaterials zu verzeichnen. Beide Materialien bestehen somit aus den Kernbestandteilen Cellulose, Hemicellulose, Lignin sowie chemisch und physikalisch gebundenem Wasser. Der Vergleich der Elementarzusammensetzungen für die in der Versuchsdurchführung verwendeten Proben wird in [Abschnitt 5.2](#) dargestellt. Im Nassverfahren hergestellte, zusatzfreie Dämmstoffe eignen sich für eine Gegenüberstellung aufgrund des natürlichen Bindemittels Lignin besser als Holzfasern mit Leimzusätzen, die im Trockenverfahren hergestellt wurden. Die Quantifizierung kann somit direkt auf den Ausgangsstoff bezogen werden, da weitere Einflussfaktoren eliminiert wurden. Ein Vergleich der Rohdichten zeigt eine signifikante Diskrepanz zwischen beiden Materialien auf: Während Nadelhölzer wie die Fichte im darrotrockenen Zustand eine Dichte von 300 bis 640 kg/m³ aufweisen, besitzen Holzfaserdämmstoffe eine Dichte zwischen 110 und 270 kg/m³ [26]. Der Einfluss dieser Abweichung auf die Pyrolyse und die damit verbundene CO-Freisetzung ist Gegenstand dieser Untersuchung.

3.2 Grundlagen der Pyrolyse

Die Pyrolyse von Holzbrennstoffen und die Oxidation erfolgen prinzipiell temperatur- und ventilationsabhängig in den in [Abbildung 3.3](#) dargestellten Phasen *Aufheizung*, *pyrolytische Zersetzung*, *Vergasung* und *Oxidation*.

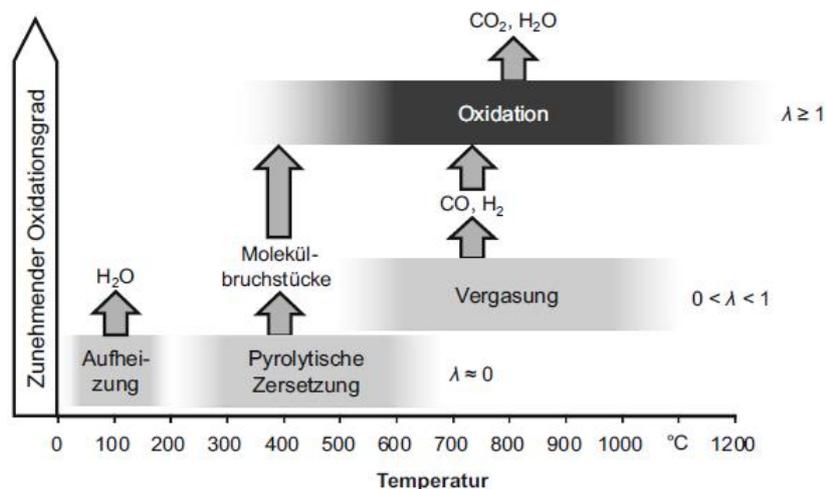
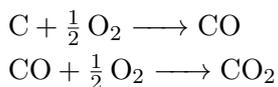


Abbildung 3.3: Thermo-chemische Umwandlungsphasen von Holzprodukten in Luftatmosphäre [27, S. 648]

In der *Aufheizphase* entweicht zunächst das freie, ungebundene Wasser in den Zellhohlräumen und anschließend das physikalisch gebundene Wasser durch Sprengung hygroskopischer Bindungen innerhalb eines Temperaturbereiches von etwa 98 °C bis 103 °C. Die Verdampfung des Wasser erfolgt endotherm unter Aufwendung der Verdampfungsenthalpie. Durch den Flüssigkeitsverlust kommt es im Holz dabei zu Schwindprozessen, die tangential und radial unterschiedlich stark verlaufen. Aus diesem Grund kommt es zu einer Rissbildung, welches den Trocknungsprozess beschleunigt. Bei Nadelhölzern werden Zellhohlräume oftmals durch Harze verklebt, sodass es bei weiterer Wärmezufuhr zu einem Aufsprengen und somit zu einem charakteristischen “Knistern“ kommt [27].

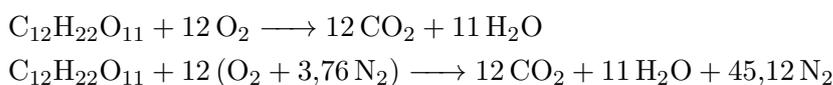
Im weiteren Verlauf der Erwärmung beginnt ab circa 100 °C bis 200 °C die *pyrolytische Zersetzung* des Brennstoffes, bei der Makromoleküle unter Wärmeeinwirkung aufbrechen und als flüchtige Pyrolysebestandteile aus dem Brennstoff entweichen. Findet dieser Schritt unter Ausschluss von Sauerstoff statt, so wird er auch als Verkokung bezeichnet. In Gegenwart einer begrenzten Menge Sauerstoff findet jedoch bereits eine partielle Oxidation statt, bei der der Kohlenstoff mittels Sauerstoff zu Kohlenmonoxid oxidiert wird:



Bei ausreichender Ventilation werden die Zwischenprodukte in einer stark exothermen Reaktion aufoxidiert. Wird bei dieser Umsetzung ausreichend Energie in Form von Wärme freigesetzt, um die ersten beiden Reaktionsschritte ohne äußere Energiezufuhr aufrechtzuerhalten, kann von einer selbstständigen Verbrennung gesprochen werden.

Für die Verbrennung in Luftatmosphäre muss die Verdünnung durch Stickstoff einkalkuliert werden, sodass sich für die Verbrennung von einem Mol Cellobiose ein stöchiometrischer Luftbedarf von $12 * 4,76$ Mol Luft ergibt. Dies entspricht unter Standardbedingungen einem Volumen von circa 1400 Litern. Das Verhältnis von tatsächlich an der Reaktion beteiligter Luftmasse im Verhältnis zur stöchiometrisch benötigten wird als Verbrennungsluftverhältnis beziehungsweise Luftzahl λ bezeichnet.

Im Folgenden ist die beispielhafte Bilanzierung der Oxidation des Cellulose-Monomers Cellobiose in Sauerstoff- und Luftatmosphäre dargestellt:



Die unter Sauerstoffatmosphäre maximal freiwerdende Energiemenge wird als Heizwert beziehungsweise Brennwert bezeichnet. Während für die Berechnung des Heizwertes allein von gasförmigen Reaktionsprodukten ausgegangen wird, erhöht sich der Brennwert um den Anteil der Verdampfungsenthalpie des kondensierten Wassers [28].

Diese Reaktion gilt für eine vollständige Oxidation und stellt somit den maximal energetisch erreichbaren Zustand dar. Da ein Schwelbrand jedoch unterventiliert, das heißt unter Sauerstoffmangel stattfindet, muss der Realfall hierzu ins Verhältnis gesetzt werden. Eine Möglichkeit dazu stellt die sogenannte Verbrennungseffizienz als Maßzahl für die Vollständigkeit der Verbrennung dar.

3.3 Verbrennungseffizienz

Die Verbrennungseffizienz ist definiert als im Brandfall tatsächlich freigesetzte Wärmeenergie bezogen auf die maximal freiwerdende Wärmeenergie (Heizwert). Sie ist dimensionslos und kann durch unterschiedliche Kenngrößen beschrieben werden. Dabei muss immer die Abhängigkeit der verwendeten Messgeräte und Versuchskonfigurationen betrachtet werden [29].

Eine häufig verwendete Variante besteht in der Bestimmung über die effektive Verbrennungswärme (engl. Effective Heat of Combustion - EHC) nach Formel 3.1. Hierzu werden die spezifische freiwerdende Wärmemenge sowie der Heizwert beispielsweise über die Sauerstoffverbrauchskalorimetrie bestimmt und gegenübergestellt [30]:

$$\chi_{EHC} = \frac{\Delta h_{c,eff}}{h_u} = \frac{\Delta H_{c,eff}}{\Delta m * h_u} \quad (3.1)$$

- $\Delta H_{c,eff}$ - effektive Verbrennungswärme [kJ]
- $\Delta h_{c,eff}$ - spezifische effektive Verbrennungswärme [kJ/kg]
- h_u - Heizwert [kJ/kg]
- Δm - Massenverlust der Probe [kg]

Eine weitere Methode besteht in der direkten Bestimmung anhand der Wärmefreisetzungsrate (engl. Heat Release Rate - HRR), die mittels des Cone-Kalorimeters analysiert werden kann. Dabei können verschiedene Brandphasen oder der Mittelwert über den gesamten Versuch für die Berechnung herangezogen werden.

$$\chi_{HRR,i} = \frac{\dot{Q}_i}{\dot{m}_i * h_u} \quad (3.2)$$

- \dot{Q}_i - Wärmefreisetzungsrage [kW]
- h_u - Heizwert [kJ/kg]
- \dot{m}_i - Massenverlustrate [kg/s]

Eine Option zur Anwendung der Formel 3.2 besteht in der Verwendung des Intervalles für den 10 bis 90 %-igen Massenverlustes der Probe, welche in dieser Untersuchung verwendet wird. Der Fokus liegt hierbei auf der Verbrennungseffizienz der Hauptbrandphase, während Einflüsse der Aufheiz- und Nachbrandphase eliminiert werden [31]. Die Anwendbarkeit dieser Methodik auf Holzfaserdämmstoffe wird im [Abschnitt 6.5](#) überprüft.

3.4 Pyrolysemodelle

Pyrolysemodelle dienen zur Abbildung physikalischer Phänomene auf Grundlage unterschiedlicher Modellannahmen. Dabei muss dem Anwender bewusst sein, dass die Realität nie vollständig abgebildet werden kann. Brandphysikalische Prozesse sind hochkomplex, sodass es einer Approximation bedarf, die einerseits genau genug ist, um valide Ergebnisse zu liefern und andererseits einen vertretbaren Zeit- und Kostenaufwand bei der Simulation bietet.

In der Beschreibung eines Pyrolysemodelles wird grundsätzlich zwischen thermodynamischen und thermochemischen Sub-Modellen unterschieden: Während sich die Thermodynamik mit der Beschreibung von Wärmetransport-Phänomenen wie Konduktion, Konvektion und Strahlung beschäftigt, wird mittels Thermochemie die Kopplung der Wärme mit chemischen Prozessen dargestellt [32].

Im Folgenden soll eine kleine Einführung in die Grundlagen von Pyrolysemodellen stattfinden. Für detaillierte physikalische Grundlagen sei auf die weiterführende Literatur verwiesen.

3.4.1 Thermodynamische Grundlagen

Die Basis für die Beschreibung des Wärmetransportes bildet die Energieerhaltungsgleichung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_{net,in} + \dot{W}_{net,in} = dQ + T * dS - p * dV \quad (3.3)$$

U	-	innere Energie [J]	T	-	Temperatur [K]
\dot{Q}_{net}	-	Wärmestrom [J/s]	S	-	Entropie [J/K]
\dot{W}_{net}	-	Leistung [J/s]	V	-	Volumen [m ³]

Gemäß Gleichung 3.3 wird die Änderung der inneren Energie U in einem geschlossenen System durch die am System verrichtete Arbeit und den über die Systemgrenze zu- bzw. abgeführten Wärmestrom beschrieben. Die Erhaltung von Masse und Impuls bilden weitere Grundlagen für die Beschreibung thermodynamischer Prozesse. Für inkompressible Medien, an denen keine oder kaum Volumenänderungsarbeit stattfindet, kann die Änderung der inneren Energie somit anhand des Wärmestromes und der (spezifischen) Wärmekapazität c_v nach 3.4 beschrieben werden:

$$dU = m * c_v * dT \quad (3.4)$$

m	-	Masse [kg]
c_v	-	spezifische Wärmekapazität (isochor) [J/(kg*K)]
dT	-	Temperaturdifferenz [K]

So beschreibt die spezifische Wärmekapazität von Wasser, dass für die Erwärmung um $dT=1$ K von 20 °C auf 21°C eine Energie von $c = 1$ kcal/kg = 4,18 kJ/kg erforderlich ist. Die Wärmekapazität liefert jedoch keine Beschreibung lokaler Temperaturdifferenzen, hierfür muss die Wärmeleitfähigkeit λ des vorhandenen Körpers betrachtet werden [33]. Wird also einem geschlossenen System, wie beispielsweise einem Festkörper wie Stahl, eine definierten Wärmemenge q'' zum Beispiel in Form von Strahlung zugeführt, so kann die Temperaturänderung in x-Richtung innerhalb des Körpers mittels der Fourierschen Differentialgleichung 3.5 berechnet werden:

$$q'' = -\lambda * \frac{dT}{dx} \quad (3.5)$$

λ	-	spezifische Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
-----------	---	---------------------------------------

Diese Gleichungen stellen eine starke Vereinfachung des Wärmetransportes für den stationären Fall und in eine Richtung dar. Sie werden für bestimmte Grenzfälle als Näherungslösungen verwendet. Es fällt auf, dass die Stoffeigenschaften hier als Konstanten aufgeführt sind, während im Realfall Temperaturabhängigkeiten zu einer Änderung dieser Größen führen können. Weiterhin müssen neben der Wärmeleitung auch Wärmestrahlung und Konvektion in Pyrolysemodelle implementiert werden. Da reale Brandphänomene in der Regel instationär verlaufen, sind zur Beschreibung oftmals nicht-lineare Differentialgleichungssysteme erforderlich, die analytisch nicht mehr lösbar sind. Für die Überführung von Differentialen in endliche Differenzen müssen somit Raum und Zeit mithilfe eines geeigneten Verfahrens, wie der Finite-Differenzen-Methode diskretisiert werden, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll [32].

3.4.2 Physikalisch-chemische Grundlagen

Die Thermodynamik allein trifft keine Aussage über chemische Reaktionen oder die Reaktionskinetik dieser. Der Stoffumsatz pro Zeiteinheit hängt, wie in vielen chemischen Reaktionen, auch bei Brandprozessen sehr stark von der Temperatur ab, was den Ausgangspunkt des *Arrhenius-Ansatzes* bildet.

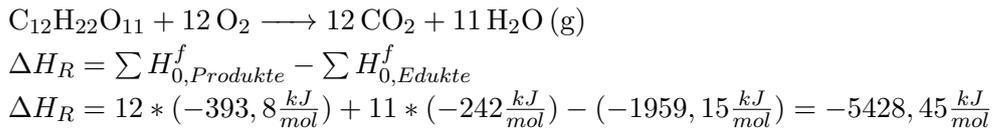
So kann der Massenverlust einer Stoffkomponente i in Abhängigkeit der Temperatur gemäß [Gleichung 3.6](#) mittels einer Exponentialfunktion beschrieben werden:

$$k_i = \frac{dm_i}{dT} = A * e^{\frac{-E_i}{R*T}} \quad (3.6)$$

- k - Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
- A - präexponentieller Faktor/Frequenzfaktor
- E - Aktivierungsenergie [J/mol]
- R - universelle Gaskonstante $R = 8,314$ [J/(mol*K)]

Der Ansatz basiert auf der Überlegung, dass für eine Reaktion zwischen zwei Molekülen bestimmte Voraussetzungen erfüllt werden müssen. Für eine Reaktion zweier Moleküle muss ein Aufeinandertreffen unter einer möglichst günstigen Aufprallorientierung stattfinden, bei dem eine Mindestenergie erreicht werden muss. Während letztere die Aktivierungsenergie E darstellt, ist der präexponentielle Faktor A ein Maß für Aufprallwahrscheinlichkeit und -orientierung [34]. Beide Parameter lassen sich experimentell für die einzelnen Komponenten eines Stoffes mittels thermischer Analyse bestimmen, wie in [Kapitel 7](#) für Holzfaserdämmstoffe dargestellt wird.

Der Arrhenius-Ansatz bietet somit eine Modellgrundlage für die Reaktionskinetik, er trifft jedoch keine Aussagen zur Energetik von chemischen Reaktionen. Ein Maß für den Energieumsatz von chemischen Reaktionen bei konstantem Umgebungsdruck bildet die Reaktionsenthalpie (engl. Heat of Reaction - HoR) $\Delta H_R [J]$. Endotherme Reaktionen entziehen der Umgebung Wärme, während exotherme Reaktionen Wärme freisetzen. Diese kann für Cellobiose durch die Differenz der Standardbildungsenthalpien von Produkten und Edukten (aus [35]) berechnet werden:



So wird bei der (exothermen) Oxidation von *Cellobiose* bei der vollständigen Verbrennung eine theoretische Wärmemenge von 5428,45 kJ/mol freigesetzt. Bezogen auf eine molekulare Masse von 342 g/mol entspricht dies einer spezifischen Wärmemenge von 15872,7 kJ/kg. Da dies nicht dem Realfall einer Verbrennung in Umgebungsbedingungen entspricht, werden für Pyrolysemodelle üblicherweise experimentelle Reaktionswärmen verwendet, die anhand von thermischen Analysen im Labormaßstab, wie beispielsweise der dynamischen Differenzkalorimetrie (siehe [Abschnitt 4.4](#)), ermittelt wurden.

3.4.3 Stand der Forschung

Nachfolgend sollen einige Pyrolysemodelle vorgestellt und verglichen werden, die unter anderem für die Beschreibung der Pyrolyse von Holz verwendet wurden. Ein vollständig validiertes Modell für Holzfaserdämmstoffe existiert derzeit nicht und ist daher Gegenstand von [Kapitel 7](#).

Di Blasi In dem Artikel *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis* werden Grundsätze der Holzpyrolyse erläutert, die bereits Anwendung in zahlreichen numerischen Modellen finden. Dabei wird grundsätzlich zwischen der chemischen Kinetik und den Transportmechanismen unterschieden [36].

Die Pyrolyse beschreibt die thermische Zersetzung eines Stoffes in Abwesenheit von Sauerstoff. Für die Modellierung der Zusammensetzung auf makromolekularer Ebene werden häufig *Pseudo-Spezies* verwendet. Da nicht alle Bestandteile unterscheidbare Zersetzungsphasen durchlaufen, stellen sie eine Modellvorstellung dar und enthalten zum Teil ein Gemisch mehrerer realer Einzelkomponenten wie beispielsweise Hemicellulose und Lignin. Im einfachsten Modell besteht Holz aus einer einzigen Komponente. Die Reaktionsprodukte der Pyrolyse können dann, wie in

Abbildung 3.4 dargestellt, in flüchtige (Gas), flüssige (Tars/Teer) und feste Stoffe (Char/Kohle) unterteilt werden. Um eine Aussage über die genaue Verteilung der Produkte zu erhalten, werden Ausbeuten bzw. *Yields* verwendet. Für diese einstufige *Primärreaktion* können nun analytisch Arrhenius-Parameter bestimmt werden, die eine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit und damit über den Stoffumsatz geben. Dasselbe Prinzip kann ebenfalls auf mehrere Komponenten eines Stoffes angewendet werden, sodass es zu einer parallelen Umsetzung kommt und ggf. weitere Reaktionsprodukte entstehen. Hiermit steigt allerdings der Aufwand, die notwendigen Daten experimentell zu bestimmen. Oftmals findet jedoch nicht nur eine primäre pyrolytische Zersetzung des Eduktes statt, wodurch weitere Reaktionsschritte erforderlich sind, die als *Sekundärreaktion* definiert werden. Ein derartiges Reaktionsschema ist im folgenden Abschnitt dargestellt.

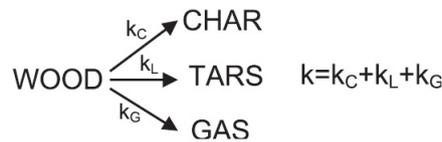


Abbildung 3.4: 1-Komponenten Mechanismus der primären Zersetzung von Holz nach *Shafizadeh* und *Chin* [36]

Shi Long Im Jahr 2013 wurde durch Shi Long ein *Modell zur Vorhersage der Kohlenmonoxid-Freisetzung von Holz unter externer Wärmestrahlung* veröffentlicht. Hierzu wurde zunächst ein Pyrolysemodell aufgestellt, welches auf einem mehrstufigen Reaktionsschema basiert, das in [Abbildung 3.5](#) dargestellt ist.

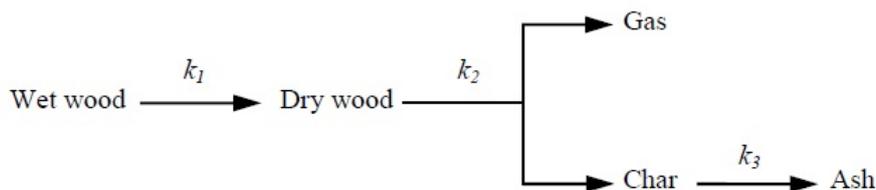
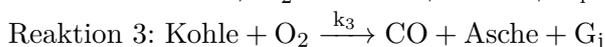
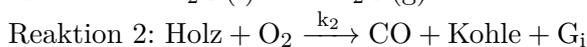
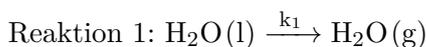


Abbildung 3.5: Reaktionsschema für die Zersetzung von Holz unter externer Wärmestrahlung [37]

Dieses unterteilt sich in die konsekutiven Reaktionsschritte *Wasserverdampfung*, *Verkohlung* mit paralleler Freisetzung von Pyrolysegas und *Veraschung*:



Die Pseudospezies G_i beziehungsweise G_j stellen die freiwerdenden Pyrolyseprodukte abseits von Kohlenmonoxid dar. Die Kinetik der einzelnen Reaktionen wird nach [Gleichung 3.6](#) mittels der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i angegeben. Im Anschluss kann die Produktionsrate φ [kg/s] einer Spezies i in Abhängigkeit der vorhandenen Masse m_i , der Konstanten k_i sowie des spezifischen Yields y_i in einer Differentialgleichung bilanziert werden:

$$\varphi_i = \frac{\delta m_i}{\delta t} = y_i * k_i * m_i \quad (3.7)$$

- y_i - Spezifischer Yield der Komponente i
- k_i - Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Komponente i
- m_i - Masse der Komponente i

Weiterhin besteht die Modellannahme darin, dass Kohlenmonoxid im Falle einer spontanen Zündung der Gasprodukte vollständig zu Kohlendioxid oxidiert wird. Die Zündung sowie weitere Submodelle wie das Schrumpfverhalten werden anhand empirischer Formeln dargestellt. Im Modell ist ebenfalls ein Ansatz für die Nachbildung der Diffusion mittels des Fick'schen Gesetzes enthalten. Der Wärmetransport wird durch ein eindimensionales numerisches Modell berechnet, welches die Kopplung der Massen- und Energieerhaltungsgleichungen bildet. Die notwendigen Stoffdaten wurden Großteils der Literatur entnommen oder eigenständig ermittelt bzw. abgeschätzt. Für weitere Details zum Modell wird auf [\[37\]](#) verwiesen.

Im zweiten Teil wurden die berechneten Kohlenmonoxid-Konzentrationen anhand mehrerer Cone-Kalorimeter Versuche validiert. Als Versuchsmaterial wurde amerikanische Kirsche verwendet, da diese sehr homogene Eigenschaften aufweist und eine gute Reproduzierbarkeit besitzt. Die Validierungsversuche von *Shi Long* bilden die Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsserie A, welche im nachfolgenden Kapitel ausführlich behandelt wird.

4 Experimentelle Untersuchungen

Für die Quantifizierung der Kohlenmonoxid- und Schadstoff-Freisetzung von Holzfaserdämmstoffen wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, die im Folgenden hinsichtlich Versuchsaufbau und -durchführung erläutert werden sollen. Zunächst werden hierfür die verwendeten Versuchsproben vorgestellt, anschließend wird die Versuchsmethodik erläutert. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in [Kapitel 5](#) betrachtet.

4.1 Auswahl der Versuchsproben

4.1.1 HFD-A, HFD-B und Kirschholz

Für die Versuchsserien A und B am Cone-Kalorimeter wurden zwei Holzfaserdämmstoffe sowie Kirschholz als Referenzprobe verwendet. Dieses Material stellte sich in den Versuchen von *Long* als besonders gut reproduzierbar dar. Weiterhin sind für Kirschholz bereits funktionierende Pyrolysemodelle vorhanden. In [Tabelle 4.1](#) sind die Materialkennwerte der Proben gegenübergestellt. HFD-A wird vorwiegend zur Innendämmung eingesetzt, während HFD-B als Ausbauplatte verwendet wird. Die Holzproben wurden aus einem Kirschholzbrett gefertigt, aus dem hauptsächlich Kernholz entnommen wurde, um eine möglichst homogene Auswahl zu erhalten. Anschließend wurde das Material zugeschnitten und auf eine Probenhöhe von 20 mm gehobelt. Die Holzfaserdämmstoffplatten mit einer Stärke von 19 bis 20 mm wurden ebenfalls zunächst auf eine Probengröße von 100 x 100 mm² zugeschnitten. Da die gelieferten Platten durch das Herstellungsverfahren an der Oberfläche verpresst waren, bestand ein lokaler Dichteunterschied. Aus diesem Grund wurde die Oberfläche der Proben, wie in [Abbildung 4.1](#) dargestellt, mittels Schleifpapier (Körnung 120) bearbeitet, sodass die Schichtdicke der Probe etwa 19 bis 20 mm betrug. Beide Holzfaserdämmstoffplatten wurden im Nassverfahren hergestellt und sind frei von Binde-, Hydrophobierungs- und Flammschutzmitteln. Da Platten im Nassverfahren zur Erreichung von größeren Materialstärken in mehrere Lagen verklebt werden, wurde nur eine einzige Lage (ca. 20 mm) verwendet, um eine Lagenverklebung mittels Klebstoff zu vermeiden.



Abbildung 4.1: Zugeschnittene Holzfaserdämmplatte mit verpresster Oberfläche (links) und nach Bearbeitung (rechts)

Tabelle 4.1: Materialkennwerte der konditionierten Proben [*aus Herstellerangaben]

	HFD-A	HFD-B	Kirschholz
Maß [mm]	100 x 100 x 19	100 x 100 x 19	100 x 100 x 20
Konditionierung	20 °C, 70% rh	20 °C, 70% rh	20 °C, 70% rh
mittlere Dichte [kg/m ³]	168,8	233	616,3
Wassergehalt (%)	10,5	10,5	9,5
Spez. Wärmekapaz.* [J/kgK]	2.100	2.100	-
Wärmeleitfähigkeit* [W/mK]	0,038	0,050	-

Aufgrund der Sorptionsfähigkeit von Holzfaserdämmstoffen wurden die Versuchsprouben bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % konditioniert. Diese Bedingungen entsprechen in etwa der Materialfeuchtigkeit von 11 %, die in den Versuchen von LONG et. al. verwendet wurde [38]. In anderen Arbeiten wurde bereits festgestellt, dass die Wärmefreisetzungsrate bei zunehmender Feuchtigkeit sowie die Zeit für den Anstieg der CO-Konzentration absinken [39]. Da eine höhere Feuchtigkeit zu einer unvollständigeren Verbrennung führt, werden somit auch ungünstigere Einbauzustände mit einem höheren Wassergehalt abgebildet. Der Wassergehalt der konditionierten Proben wurde mittels Trocknung bei 102 °C bis zur Massenkonstanz bestimmt und ist in [Tabelle 4.1](#) dargestellt.

4.1.2 HFD-FR1 und HFD-FR2

Zur Untersuchung der Einflüsse von Zusätzen auf die Toxizität werden für die Cone-Kalorimeter/FTIR-Kopplung neben HFD-A zwei flammenschutzmittelhaltige Dämmstoffe namens HFD-FR1 und HFD-FR2 untersucht. Beide Platten wurden im Trockenverfahren hergestellt und enthalten neben Flammschutz- und Hydrophobierungsmitteln zusätzlich Klebstoffe.



Abbildung 4.2: Zugeschnittene Proben von HFD-FR1 (links) und HFD-FR2 (rechts)

Die Proben (Abbildung 4.2) wurden auf eine Größe von $100 \times 100 \times 20 \text{ mm}^3$ zugeschnitten und ebenfalls bei einer Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70% vor dem Versuchsbeginn konditioniert. Die Zusammensetzung der Holzfaserdämmplatten ist den Herstellerangaben entnommen und in Tabelle 4.2 dargestellt. Die Probe FR1 enthält insgesamt 6% Flammschutzmittel, die nicht näher definiert werden. Weiterhin sind Polyharnstoffe als Verleimungsmittel sowie Paraffin als Hydrophobierungsmittel enthalten. Eine Bestimmung der Masse im konditionierten Zustand ergab eine mittlere Dichte von $162,3 \text{ kg/m}^3$.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung von HFD-FR1 und HFD-FR2 [aus Herstellerangaben]

Gehalt in %	HFD-FR1	HFD-FR2
Holzfasern	89,5	83
Paraffin	0,5	1
Klebstoff	4	4
Flammschutzmittel	6	12

Mit einem Anteil von 12% besitzt HFD-FR2 einen signifikant höheren Anteil an Flammschutzmitteln, welche ebenfalls nicht näher spezifiziert sind. Als Leim werden in diesem Fall Polymere Diphenylmethandiisocyanate (PMDI) eingesetzt. Die mittlere Dichte der konditionierten Proben beträgt $176,9 \text{ kg/m}^3$.

4.2 Elementaranalyse und Bombenkalorimetrie

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde zunächst eine Immediat- und Elementaranalyse nach DIN 51718-51724 durchgeführt. Anschließend wurde der Heizwert sowie die effektive Verbrennungswärme nach DIN 51900 in einem Bombenkalorimeter bestimmt, die für die Berechnung der Verbrennungseffizienz erforderlich sind.

Die Immediatanalyse mittels LECO® TGA 701 dient der Bestimmung des Wasser- und Aschegehaltes sowie der flüchtigen Bestandteile. Hierzu wird ein mehrstufiges Temperaturprogramm verwendet, bei dem die aktuelle Masse aufgezeichnet wird. Anhand des Massenverlustes in Stickstoffatmosphäre können somit Wassergehalt sowie die Summe flüchtiger Bestandteile gemessen werden. Durch die zusätzliche Veraschung in Sauerstoffatmosphäre verbleiben anorganische beziehungsweise mineralische Bestandteile zurück, wodurch der Aschegehalt bestimmt wird. Mittels der Elementaranalyse wurden die Anteile der Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) sowie Schwefel (S) in der Probe bestimmt. Der Sauerstoffanteil ergibt sich aus der Differenz der analysierten Bestandteilen vom Gesamtgehalt. Als Analysegeräte dienen das LECO® CHN628 sowie das LECO® CS230 für die Schwefelgehaltsbestimmung. Die Probe wurde hierzu auf eine Temperatur von circa 1000 °C erhitzt, verbrannt und mittels eines Trägergases den gasspezifischen Infrarot-Detektoren zugeführt.

Abschließend wurde der Brennwert mittels des IKA® C200 Bombenkalorimeters bestimmt. Hierzu wird die Probe in einem kugelförmigen Behälter in Sauerstoffatmosphäre unter einem Druck von 20 bis 30 bar verbrannt. Das den Behälter umschließende Wasserbad erwärmt sich und anhand der Temperaturänderung kann der Brennwert bestimmt werden. Durch die zuvor durchgeführten Analysen des Wassergehaltes wird der Heizwert berechnet [28].

4.3 Cone-Kalorimeter

Das Cone-Kalorimeter ([Abbildung 4.3](#)) dient zur Bestimmung der Wärmefreisetzungsraten (engl. Heat Release Rate - HRR) mittels Sauerstoffverbrauchskalorimetrie. Hierzu wird die Probe unterhalb eines konischen Heizers mit einer definierten Wärmestromdichte [kW/m^2] beaufschlagt. Die entstehenden Brandgase werden einer Rauchgasanalyse zugeführt, welche den Anteil des verbrauchten Sauerstoffes sowie die Anteile des entstehenden Kohlenmonoxids und Kohlendioxids erfasst. Die Berechnung basiert auf dem *Huggetschen Prinzip*, wonach die Wärmefreisetzungsraten organischer Brennstoffe direkt von der Menge des während der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffes [$13,1 \text{ MJ/kg}$] abhängig ist [32]. Die Genauigkeit erhöht sich durch die Bestimmung der CO - und CO_2 -Anteile, wodurch eine unvollständige Verbrennung berücksichtigt wird. Parallel wird eine Waage zur Bestimmung des aktuellen Massenverlustes verwendet. Zu Beginn jedes Versuchstages wurde das Trocknungsmittel gewechselt und das Kalorimeter kalibriert. Für weitere Informationen wird auf die ISO 5660 bzw. ASTM E 1354 Normen verwiesen [30].



Abbildung 4.3: Cone-Kalorimeter der Hochschule Magdeburg-Stendal

4.3.1 Versuchsserie A (offen)

In der Versuchsserie A wurden die konditionierten Proben von HFD-A, HFD-B und Kirschholz mit unterschiedlichen Wärmestromdichten beaufschlagt. Zur Orientierung diente dabei die Untersuchung nach *Shi Long*, in welcher 25, 50 und 75 kW/m² verwendet wurden [38]. Zusätzlich wurde eine Bestrahlung mit 15 kW/m² zur Untersuchung des Verhaltens während des Schwelprozesses durchgeführt. In den Versuchsserien wurde explizit der Einfluss einer externen Wärmebeaufschlagung unter selbstständiger Zündung untersucht, sodass der Funkenzünder durchgehend deaktiviert war. Die Bestrahlung fand hingegen bis zum Ende des Versuches statt.

Während der Versuchsvorbereitung wurden die Probekörper zunächst an den Seiten und am Boden mittels zwei Lagen Aluminiumfolie umschlossen. Anschließend erfolgte die Platzierung der Probe in das Cone-Kalorimeter mittels des Probenhalters, der wie in [Abbildung 4.4](#) abgebildet, aus einer Stahlpfanne mit eingelegten Mineralsteinen besteht. Daraufhin begann der Versuch mit dem Öffnen der Blende. Die Messwerte der Gasanalysatoren wurden in einem Intervall von einer Sekunde aufgezeichnet, das Intervall für die Berechnung innerhalb der ConeCalc Software betrug fünf Sekunden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit fanden für jede Versuchskonfiguration insgesamt zwei Wiederholungen statt. Abweichend von der ISO 5660 wurde die Versuchsdauer anhand des Massenverlustes der jeweiligen Probe festgelegt. Sofern keine signifikante Änderung der Masse ($< 1 \text{ \%}/\text{min}$) mehr festgestellt werden konnte und die CO-Freisetzung unterhalb 30 ppm lag, galt der Versuch als beendet.

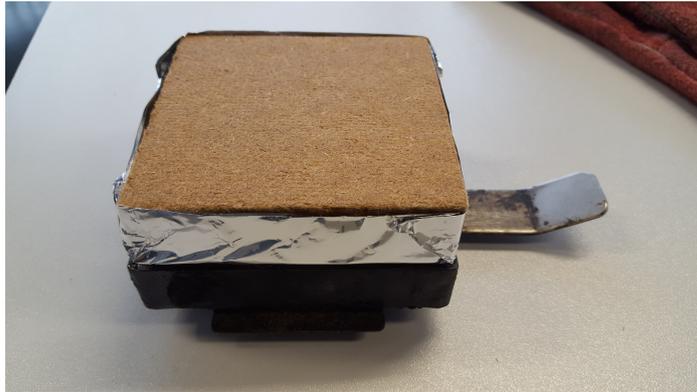


Abbildung 4.4: Probe und Probenhalterung vor Versuchsbeginn (Serie A)

4.3.2 Versuchsserie B (gekapselt)

Für die Versuchsserie B wurde ein eigens entwickelter Prototyp zur Kapselung von Proben im Cone-Kalorimeter verwendet. Ziel war die Simulation eines unterventilierten Brandes im Einbauzustand durch verminderte Sauerstoffzufuhr. Wie bei allen Versuchsserien am Cone-Kalorimeter wurden insgesamt drei Versuche je Material und Bestrahlungsstärke durchgeführt.

Die Oberschale besteht aus einem Stahlblech der Stärke 1 mm, welches zu einer Kastenform gebogen und verschweißt wurde (siehe Abbildungen 4.5 und 4.6). Stahl eignet sich aufgrund seines geringen Sorptionsvermögens besser als die Verwendung von Schamott- oder Vermiculitsteinen, die das Ergebnis der gravimetrischen Messung durch den Wasserverlust während der Erwärmung verfälschen würden.

Der Behälterdeckel enthält insgesamt neun Perforationen á 2 mm Durchmesser, die in einem Abstand von 30 mm positioniert wurden. Die Anzahl der Öffnungen wurde anhand von Vorversuchen festgelegt, sodass die Brandgase entweichen können und im Behältnis kein Überdruck entsteht. Zusätzlich wurde der Behälter mit zwei Schichten Ofenlack überzogen, um die Emissivität zu erhöhen und somit die Absorption der Wärmestrahlung des Stahls zu begünstigen. In Vorversuchen konnte bestätigt werden, dass der verwendete Ofenlack bei thermischer Beanspruchung keinerlei Einfluss auf die Messergebnisse hatte.

Nachdem die Probe in die Schale eingesetzt und mittels Glaswolle vom Behälterboden isoliert wurde, schließt eine 5 mm Stahlplatte das Behältnis auf der Unterseite ab. Die Glaswolle bewirkte durch eine Einspannung zusätzlich eine Wärmeleitung des Behälterdeckels auf die Probe. Die Schweißnähte sowie der Übergang von Schale und Bodenplatte wurden mit hochtemperaturbeständigem Silikon verfugt, um einen unbeabsichtigten Gasaustausch zu verhindern. Nach einer Trocknungszeit von etwa

30 Minuten war die Probe für den Versuch vorbereitet und wurde wie in Versuchsserie A in das Cone-Kalorimeter eingespannt. Zur Vermeidung eines Austrocknens der Probe wurden die Perforationen während der Vorbereitung abgedeckt. Für die Probenhalterung wurden verschiedene Wärmestromdichten am Cone-Kalorimeter getestet. Bei 10 kW/m^2 konnte nach 60 Minuten kein Schwelbeginn festgestellt werden. Auch die Versuche bei 20 kW/m^2 lieferten aufgrund der geringen CO-Freisetzung $< 5 \text{ ppm}$ keine verwertbaren Ergebnisse. Ab einer Bestrahlungsintensität von 30 kW/m^2 konnte von einem Schwelvorgang ausgegangen werden, sodass diese Wärmestromdichte für die Versuchsserie B ausgewählt wurde. Versuche ab 40 kW/m^2 führten zu einer spontanen Entzündung des Pyrolysegases an einzelnen Austrittsöffnungen, die nicht reproduzierbar war.

Bei einer Unterbrechung der Bestrahlung wurde festgestellt, dass bei dieser Art der Versuchsdurchführung kein selbstständiger Schwelbrand erzielt werden konnte. Aufgrund des Erlöschens der Probe nach Abschaltung der Wärmezufuhr wurden weitere Experimente durchgeführt, die zu einer genaueren Analyse beitragen sollen. Als Ursachen können folgende Phänomene angesehen werden:

- Nahezu vollständiger Sauerstoffabschluss, Pyrolysegase strömen dem Luftstrom entgegen
- Zusätzliche Isolation durch die sich ausbildende Kohleschicht an der Probenoberfläche
- Niedrige Wärmekapazität und hohe Wärmeleitfähigkeit des Metallbehälters, verringerter Wärmestau
- Geringe Probendicke von 20 mm
- Kombination der genannten Effekte

Eine mögliche Ursache stellt die stark verringerte Sauerstoffzufuhr dar - zudem stellen die Pyrolysegase einen hohen Strömungswiderstand gegenüber der Luftströmung dar. Eine weitere Hypothese besteht darin, dass das Metallbehältnis durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit und die niedrige Wärmekapazität den Wärmeverlust der schwelenden Probe begünstigt, wodurch die nötige Reaktionswärme nicht aufrecht erhalten werden kann. Aus diesem Grund wurde ein zweiter Prototyp B2 angefertigt, der aus einem Vermiculitbehälter besteht und auf der Oberseite mit einer Stahlplatte identischer Perforationen abschließt, siehe [Abbildung 4.7](#). Die Probe wurde mit Vermiculitsteinen unterfüttert, sodass kein Hohlraum verblieb und die Stahlplatte bündig auf der Dämmstoffoberfläche auflag. Dabei wurde die Proben wie im ersten Versuchsteil mit einer Wärmestromdichte von 30 kW/m^2 beaufschlagt.

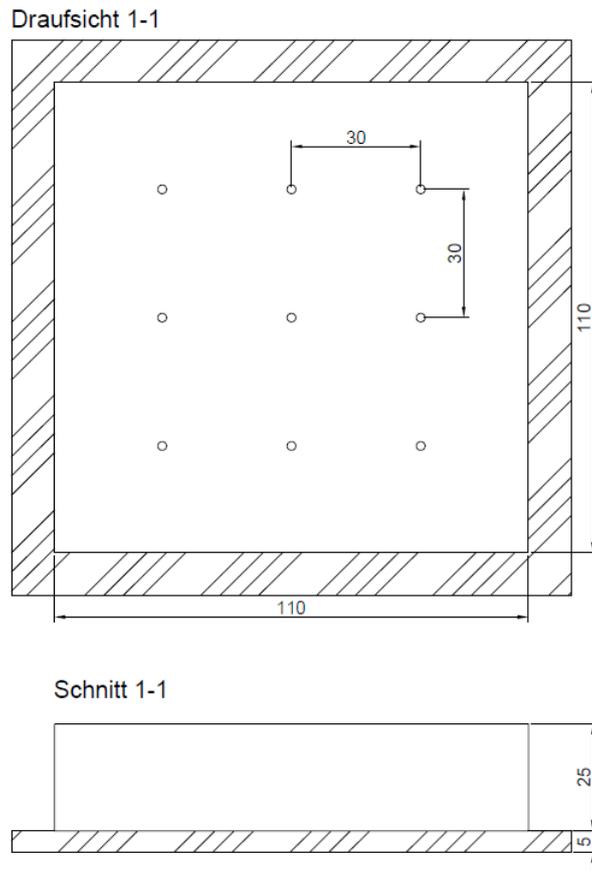


Abbildung 4.5: Skizze mit Draufsicht und Schnitt des angefertigten Prototyp B1 inklusive Stahlplatte [Angaben in mm]

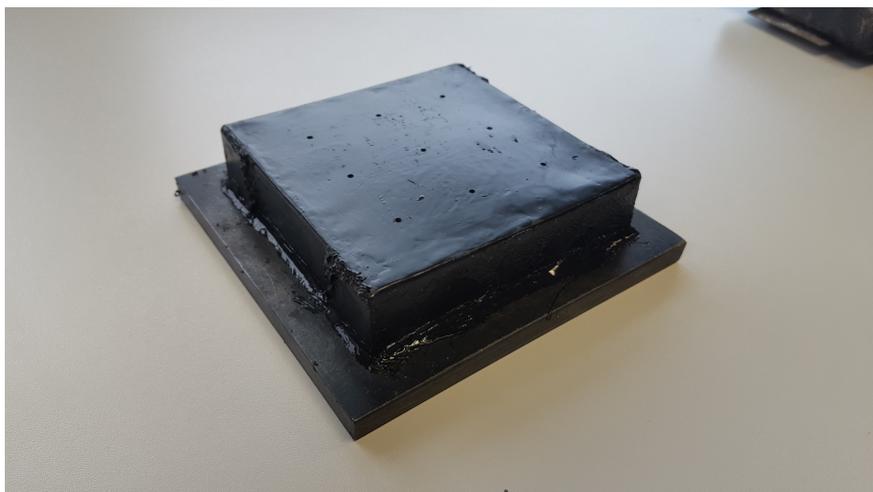


Abbildung 4.6: Lackierter und mit Silikon abgedichteter Prototyp B1

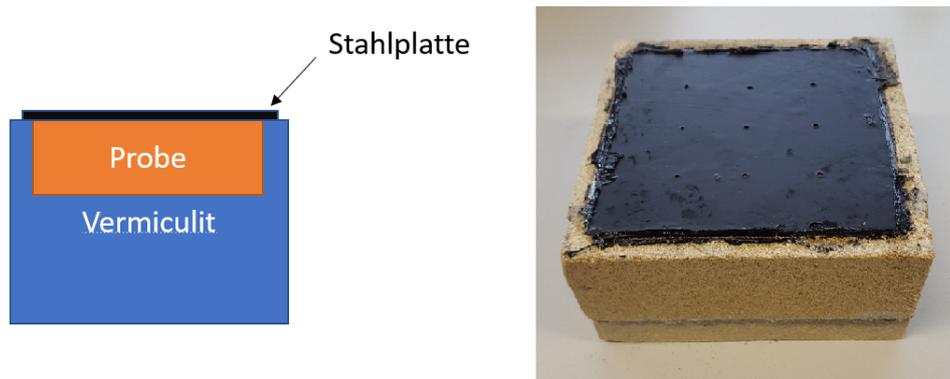


Abbildung 4.7: Prototyp B2-Vermiculitbehälter mit aufgeklebter Stahlplatte

Zur Überprüfung, ob diese Versuchsvorrichtung ein selbstständiges Schwelen ermöglicht, wurde die Wärmestrahlung versuchsweise nach 30 Minuten beendet. Entgegen der Erwartungen sank die Kohlenmonoxid-Emission ebenfalls innerhalb kürzester Zeit auf Null ab, sodass auch hier nicht von einem selbstständigen Schwelen ausgegangen werden kann. Der Massenverlust betrug dabei wie im ersten Versuch maximal 50 %.

Frühere Versuche im Mid-Scale Maßstab in [Abbildung 4.8](#) zeigen, dass verputzte Probekörper mit einer Dicke von 60 und 100 mm nach Erreichen der Initialtemperatur deutlich stärker zu einem selbstständigen Schwelen neigen. Die unterschiedlichen Verläufe der Schwelfront werden mutmaßlich durch lokale Luftabschlüsse erzeugt [11]. Im Gegensatz zu den Versuchen im Cone-Kalorimeter besteht hier jedoch ein ausgeprägter Wärmestau sowie eine global höhere Luftzufuhr, sodass der Schwelprozess fortgesetzt werden kann.



Abbildung 4.8: Darstellung unterschiedlicher Schwelbrandverläufe durch selbstständiges Schwelen bei verputzten Probekörpern nach Beflammung [11]

Ein weiterer Versuch des Prototyps B1 ohne Silikonabdichtung offenbarte eine Fortsetzung des Schwelversuches nach Ende der Bestrahlung. Da die Luftzufuhr somit jedoch nicht reproduzierbar war und die Versuchszeit aufgrund des geringen Massenverlustes massiv ansteigen würde, wird in dieser Untersuchung bewusst das Schwelen unter externem Wärmeeinfluss betrachtet. Beide Probenbehältnis-Prototypen sind für eine kontinuierliche Bestrahlung geeignet. Da das Stahlbehältnis jedoch keine Probleme durch Wasserverlust verursacht, wurde für die Quantifizierung auf den Prototyp B1 zurückgegriffen.

4.4 Simultan-thermische Analyse

Zur Untersuchung der Pyrolyse von Holzfaserdämmstoffen wurde eine simultan-thermische Analyse (STA) durchgeführt, die aus einer Kopplung von thermogravimetrischer Analyse (TGA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) besteht. Die Probe mit einer Einwaage von etwa 10 mg wird hierzu einer linearen Aufheizrate unterzogen. Durch die Erfassung der Massenänderung der Probe mittels Feinwaage kann der Verlauf der Zersetzung temperaturabhängig ausgewertet werden. Neben einer Gehaltsbestimmung differenzierbarer Komponenten können somit vor allem Zersetzungsphasen und Reaktionsraten bestimmt werden [40]. Die simultan-thermische Analyse dient weiterhin zur Erfassung von Eingangsgrößen für numerische Simulationen wie die Arrhenius-Parameter und die Reaktionswärme.

Die simultane Durchführung einer Differenzkalorimetrie ermöglicht parallel die Messung aufgenommener und abgegebener Wärmemengen einer Probe. Hierzu wird in einer leistungskompensierten DSC die benötigte Wärmeenergie zur Aufheizung des Proben Tiegels im Vergleich zu einem Referenztiegel gemessen. Treten exotherme oder endotherme Effekte auf, so entsteht eine Differenz zwischen den Tiegeln und der Wärmeumsatz kann mittels Integration der Wärmestromdifferenz bestimmt werden. Weiterhin beeinflusst eine Veränderung der spezifischen Wärmekapazität den Verlauf der Kurve. Für die Auswertung ist nach DIN 51005 eine Blindkurve - auch Nulllinie genannt - zu bestimmen, welche ohne Probe durchgeführt wird und systematische Abweichungen der Messapparatur ausgleicht. Die korrigierte Blindkurve stellt anschließend die Temperaturfunktion der spezifischen Wärmekapazität c_p sowie thermische Effekte dar [41].

4.5 Cone-Kalorimeter/FTIR-Kopplung

Das Cone-Kalorimeter ist auf die Möglichkeit einer simultanen Messung der Spezies Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid begrenzt. Eine Möglichkeit zur Erfassung weiterer Leitkomponenten im Brandrauch bietet die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR).

Sie basiert auf dem Prinzip der Schwingungsspektroskopie. Der Laser bildet eine Infrarotquelle, deren Lichtstrahlen durch einen Strahlteiler auf zwei Spiegel gelenkt werden. In einem Interferometer werden durch die Verschiebung des Abstandes eines beweglichen Spiegels in einer fest-definierten Geschwindigkeit mehrere Interferenzmuster erzeugt und durch ein IR-Spektrometer in einem Interferogramm registriert. Ein beispielhaftes Interferometer ist in [Abbildung 4.9](#) dargestellt. Mittels Fourier-Transformation lässt sich aus dem Interferogramm ein Spektrum berechnen, das die Intensität in Abhängigkeit der Wellenlänge darstellt. Passieren die Strahlen dabei das zu messende Medium, so wird ein Teil der Infrarotstrahlung durch die vorhandenen, IR-aktiven Molekülbindungen absorbiert. Durch die diskreten Absorptionsenergien können anhand des Absorptionsspektrums Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Substanz geschlossen werden. Anhand einer Referenzbibliothek werden mögliche Komponenten dargestellt, es obliegt jedoch dem Anwender die Ergebnisse auf mögliche Querempfindlichkeiten zu prüfen [42].

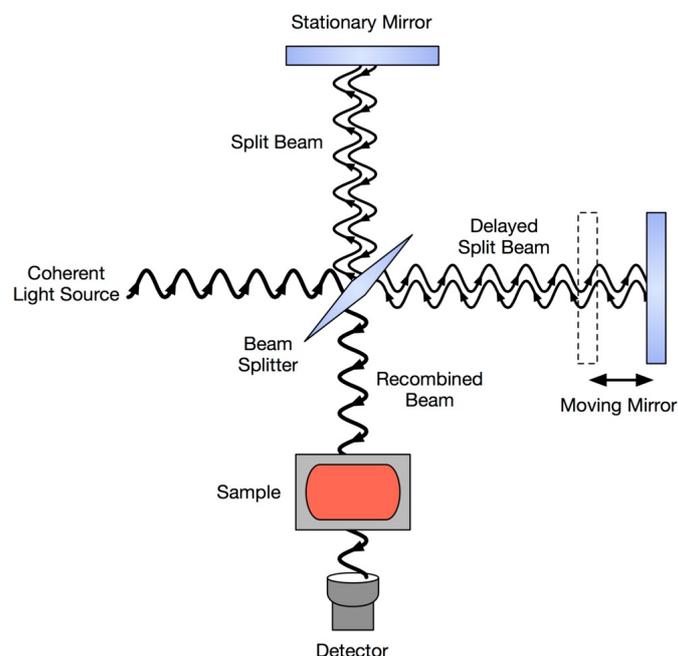


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers in einem FTIR

Das im Versuch verwendete ANSYCO Gasmeter Dx-4000 ist ein tragbares FTIR und je nach Kalibrierung in der Lage, bis zu 50 verschiedene Gase zu analysieren. Mittels der an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg vorhandenen Datenbank können folgende Gase detektiert und quantifiziert werden:

Substanz	Formel	Substanz	Formel
Kohlenmonoxid	CO	Wasser	H ₂ O
Kohlendioxid	CO ₂	Schwefeldioxid	SO ₂
Methan	CH ₄	Stickoxide	NO _x
Methanol	CH ₄ O	Stickstoffmonoxid	NO
Formaldehyd	CH ₂ O	Stickstoffdioxid	NO ₂
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	Distickstoffmonoxid	N ₂ O
Ethen	C ₂ H ₄	Ammoniak	NH ₃
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	Fluorwasserstoff	HF
Acrolein	C ₃ H ₄ O	Cyanwasserstoff	HCN
Benzol	C ₆ H ₆	Chlorwasserstoff	HCl

Um eine Kondensation des Messgases zu verhindern, wird das Messgasaufbereitungssystem SYCOS P-Hot in Verbindung mit beheizten Probennahmeleitungen verwendet. Aufgrund der geringen Brand- und Schadstoffintensität wird auf die Verwendung einer Verdünnungseinrichtung verzichtet. Für die FTIR-Messgasabnahme wurde die Ring-Entnahmesonde am Abgasrohr des Cone-Kalorimeters verwendet, über welche ebenfalls die Probennahme des Cone-Kalorimeters erfolgte.

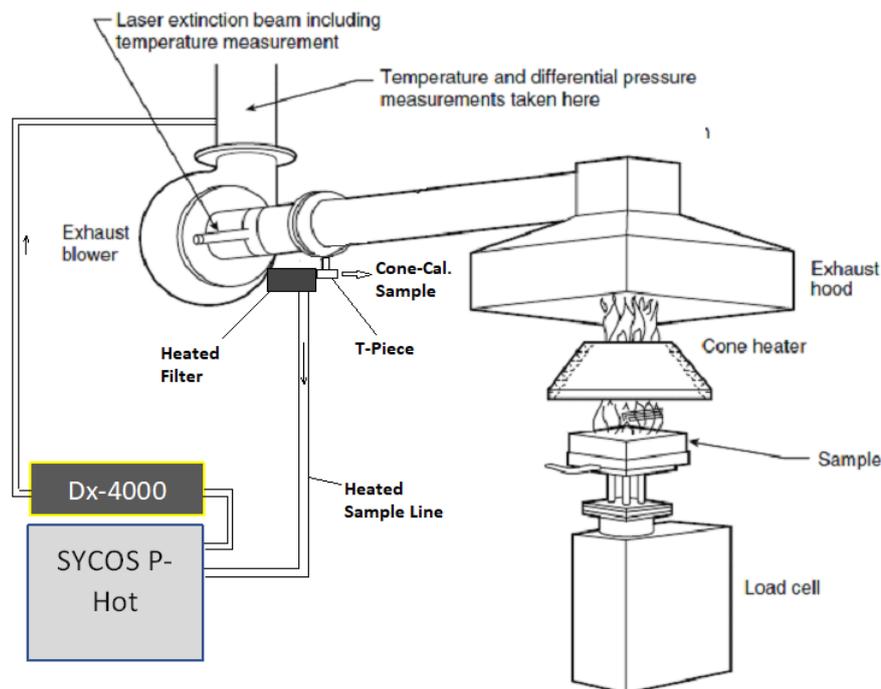


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Cone-Kalorimeter/FTIR-Kopplung, modifiziert nach [32]

Zur Reduktion der Rußanteile sowie der Vermeidung einer Kondensation des FTIR-Messgases wurden ein beheiztes Filtersystem verwendet. Die Kopplung beider Geräte ist in [Abbildung 4.10](#) schematisch dargestellt. Des Weiteren wurde für die Verwendung in weiteren Forschungsversuchen eine Installationsanleitung erarbeitet, die in [Anhang A.1](#) abgedruckt ist.

Da während der Versuchsdurchführung nur relativ geringe Rauchgas-Mengen entstehen, führt eine starke Verdünnung der Abgase durch zuströmende Luft potenziell zu einer Unterschreitung der Messgrenze ausgewählter Gase. Zur besseren Ausnutzung des FTIR-Analysebereiches wurde der Abluftstrom des Cone-Kalorimeters aufgrund von Vorversuchen von 24 l/s auf 12 l/s reduziert. Diese Konfiguration wurde bereits erfolgreich bei anderen Cone-Kalorimeter/FTIR-Kopplungen erfolgreich eingesetzt [43]. Die Kalibrierung beider Versuchsgeräte erfolgte an jedem Versuchstag vor Versuchsbeginn nach den vorgegebenen Standards der Bedienungsanleitungen. Zwischen und nach den Versuchen wurde das FTIR mittels Umgebungsluft gespült, um Störeinflüsse durch Verunreinigungen in der Messleitung zu minimieren. Das Messintervall des FTIR wurde ebenso wie das Auswertungsintervall des Cone-Kalorimeters auf 5 s eingestellt. Der Versuch galt als beendet, sofern der Massenverlust $< 1\%/min$ betrug und die durch das Cone-Kalorimeter gemessene CO-Konzentration im Abgas kleiner als 50 ppm war.

Die Versuchsdurchführung umfasst insgesamt 18 Versuche. Für eine Untersuchung des Einflusses von Additiven wurde HFD-A mit zwei weiteren Holzfaserdämmstoffen verglichen, die Flammschutz- bzw. Hydrophobierungsmittel enthalten. Insgesamt wurde jeder Versuch zwei Mal wiederholt. Als Wärmestromdichten wurden 15 kW/m^2 für einen Schwelbrand und 50 kW/m^2 für einen Flammenbrand verwendet, die sonstigen Versuchsbedingungen entsprechen der Versuchsserie A. Die Ergebnisse sind im [Abschnitt 5.5](#) dargestellt.

5 Versuchsauswertung

Das folgende Kapitel befasst sich mit der qualitativen Datenauswertung der Versuchsergebnisse sowie der Reproduzierbarkeit der Versuche. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse werden zur quantitativen Vorhersage der CO-Freisetzung in Abhängigkeit verschiedener Parameter im [Kapitel 6](#) verwendet.

5.1 Reproduzierbarkeit

Experimentelle Untersuchungen unterliegen grundsätzlich immer stochastischen Unsicherheiten. Dies ist einerseits auf systematische Fehler wie beispielsweise Ungenauigkeiten der verwendeten Messgeräte, Versuchsfehler und Probenunreinheiten zurückzuführen. Andererseits beeinflussen auch zufällige Fehler wie sich ändernde Umgebungsbedingungen oder die Messelektronik selbst den Versuchsausgang. Ziel von Brandversuchen sollte daher eine ausreichende Wiederholung der Versuche sein, um etwaige Unsicherheiten der Auswertung ausfindig zu machen [\[44\]](#).

Holz und Holzfaserdämmstoffe sind Naturprodukte und unterliegen daher auch natürlichen Schwankungen. Es ist somit technisch unmöglich, zwei exakt gleiche Proben einer Holzfaserdämmstoffplatte auszuwählen, woraus zwangsläufig Abweichungen in den Versuchsdurchführungen entstehen. Die Qualität einer Messung ist daher auch immer vom Umfang der Stichprobe abhängig. Im Folgenden soll zunächst die Reproduzierbarkeit der durchgeführten Versuche überprüft werden. Um Abweichungen festzustellen, wurden sämtliche Versuche in der jeweiligen Versuchskonfiguration zweimalig wiederholt.

5.1.1 CO-Freisetzung

In den Diagrammen [5.1](#) sind exemplarisch die Versuchsergebnisse von HFD-A bei verschiedenen Wärmestromdichten gegenübergestellt worden. Wie erwartet zeigen sich Abweichungen zwischen den einzelnen Versuchsdurchgängen. Dennoch zeigt sich ein deutlich übereinstimmender Trend in den unterschiedlichen Brandverlaufphasen, wodurch eine Vergleichbarkeit der Versuche gegeben ist.

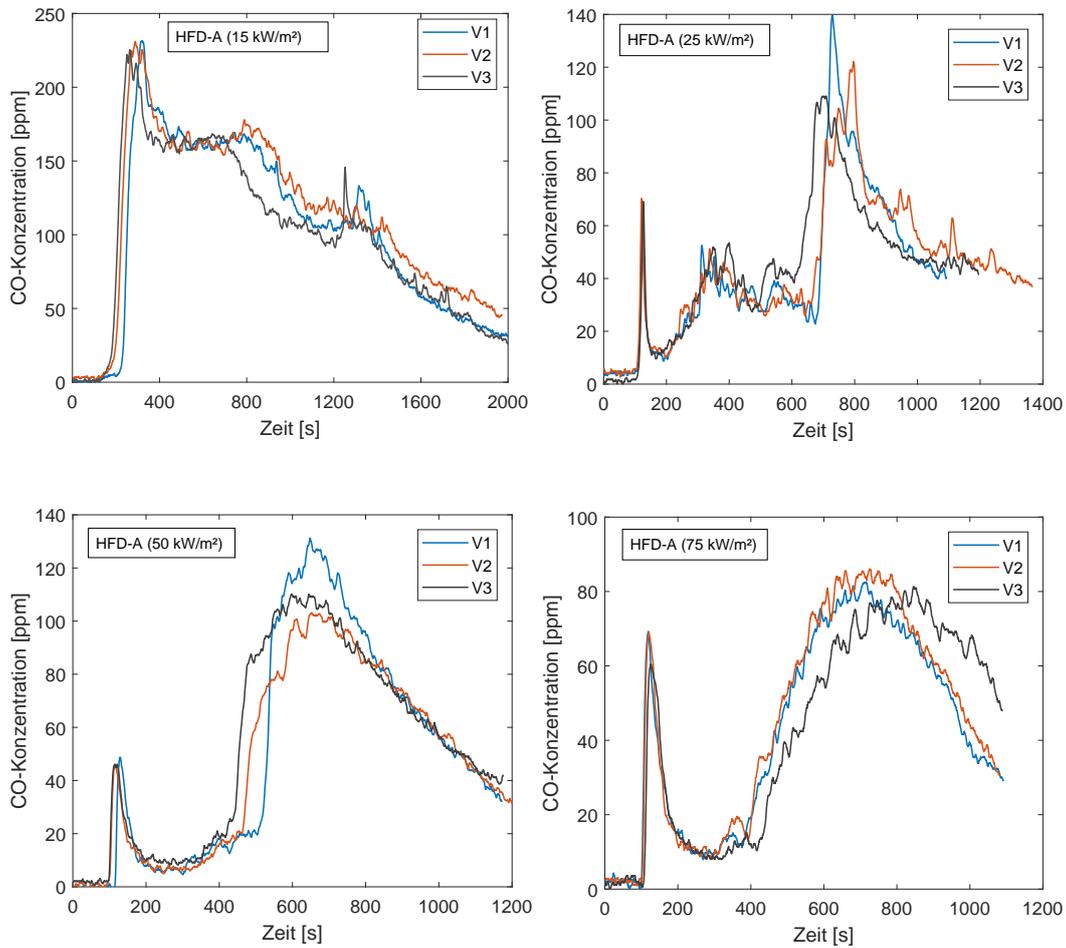


Abbildung 5.1: CO-Freisetzung [ppm] der Wiederholungsversuche von HFD-A im Cone-Kalorimeter bei unterschiedlichen Wärmefreisetzungsraten

5.1.2 Thermische Analyse

Der Vergleich der thermogravimetrischen Ergebnisse aus simultan-thermischer Analyse in [Abbildung 5.2](#) offenbart eine nahezu vollständige Übereinstimmung zwischen den Versuchen. Somit liegt eine sehr gute Reproduzierbarkeit des Massenverlustes in Abhängigkeit der Temperatur vor. Ähnliche Ergebnisse wurden auch beim Holzfaserdämmstoff HFD-B und bei Kirschholz erzielt (siehe [Anhang A.3](#)). Größere Abweichungen waren hingegen bei der dynamischen Differenzkalorimetrie zu verzeichnen, die in [Abbildung 5.3](#) dargestellt sind. Mögliche Ursachen bestehen in der geringen Probenmenge sowie in der Verwendung unterschiedlicher Probenmengen. Während für Versuch 2 eine Probenmenge von 8,9 mg verwendet wurde, betrug diese im Versuch 3 nur 5,1 mg.

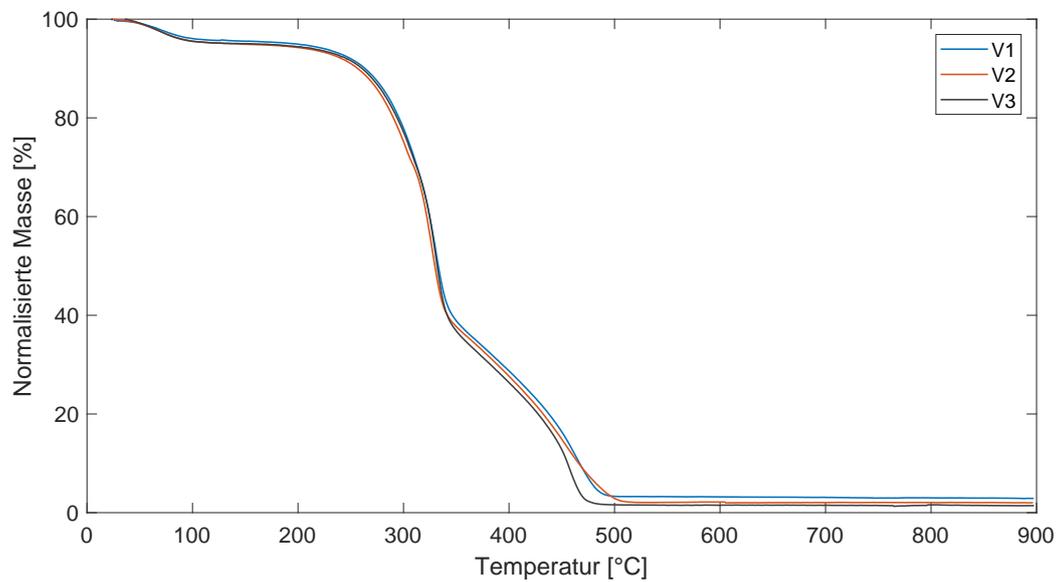


Abbildung 5.2: Normalisierter Massenverlust der Wiederholungsversuche von HFD-A bei simultan-thermischer Analyse (STA)

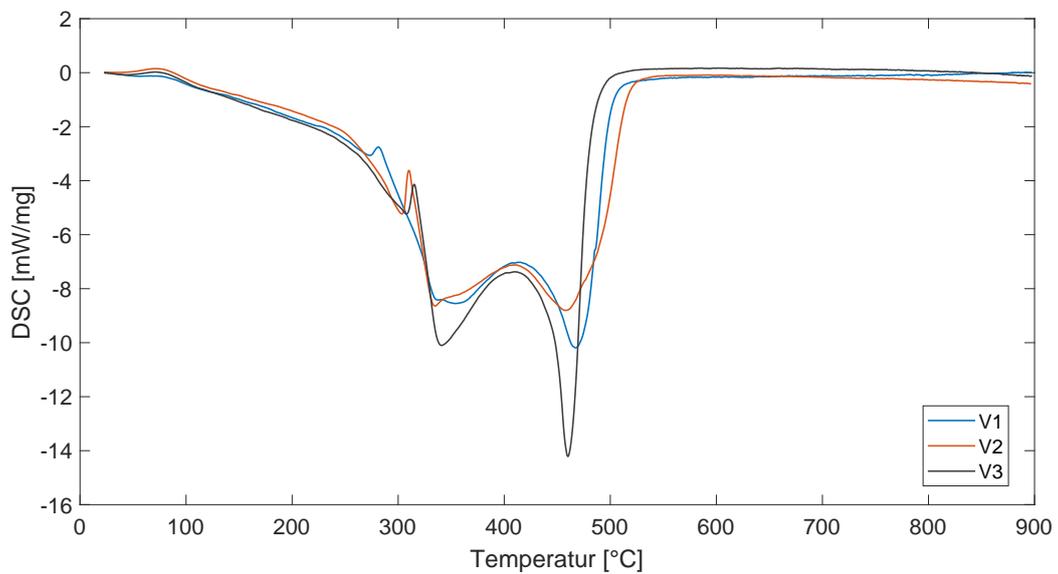


Abbildung 5.3: Wärmestromdifferenz [mW/mg] der Wiederholungsversuche von HFD-A bei simultan-thermischer Analyse (STA)

5.1.3 FTIR-Versuche

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der FTIR-Versuche wurden je Bestrahlungsintensität und Material insgesamt drei Versuche (V1-V3) durchgeführt. [Abbildung 5.4](#) zeigt eine Auswahl von vier typischen Brandrauchkomponenten bei gleicher Versuchskonstellation. Die vorgestellten Versuche weisen prinzipiell eine gute Reproduzierbarkeit der durch das FTIR gemessenen Gasspezies auf. Weitere Ergebnisse anderer Proben zeigten eine ähnliche Vergleichbarkeit. Eine detaillierte Auswertung hinsichtlich der Mittelwerte und Standardabweichungen befindet sich in [Abschnitt 6.8](#).

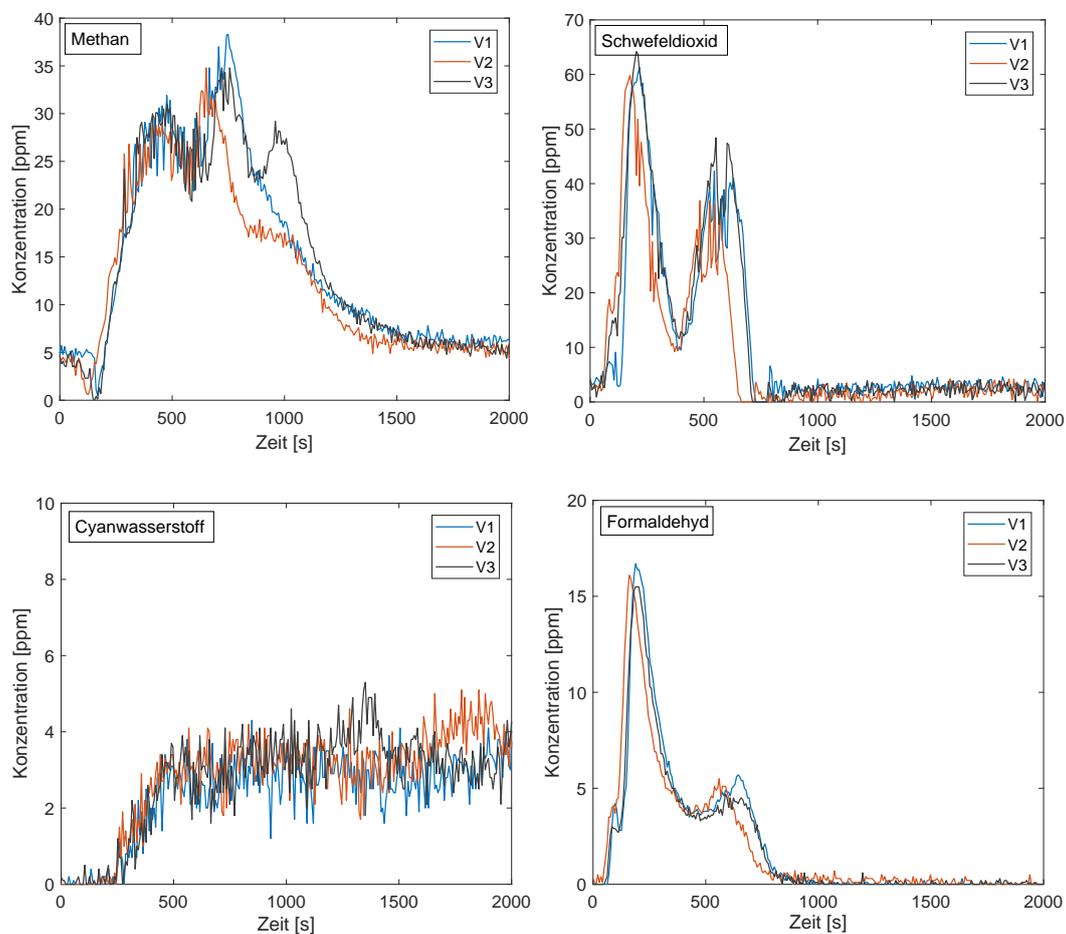


Abbildung 5.4: Reproduzierbarkeit der Cone-Kalorimeter/FTIR-Versuche am Beispiel von HFD-FR1 bei 15 kW/m^2

5.2 Elementaranalyse und Bombenkalorimetrie

Die Auswertung der Elementaranalysen und die Bestimmung der Heiz- und Brennwerte wurde auf den Wassergehalt der konditionierten Proben (20°C, 70 %RH) umgerechnet und in den Tabellen 5.1 und 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Elementaranalyse in Massenprozent, umgerechnet auf den Wassergehalt konditionierter Proben

Zusammensetzung	HFD-A	HFD-B	Kirschholz
Kohlenstoff (C)	46,98	47,34	44,84
Wasserstoff (H)	5,59	5,74	5,47
Stickstoff (N)	0,00	0,00	0,00
Sauerstoff (O)	36,35	35,33	38,77
Schwefel (S)	0,26	0,14	0,23
Wassergehalt	10,48	10,46	10,57
Aschegehalt	0,34	0,98	0,11

Tabelle 5.2: Bestimmung des Brenn- und Heizwertes [kJ/kg] der konditionierten Proben

	HFD-A	HFD-B	Kirschholz
Brennwert [kJ/kg]	18268	18387	16741
Heizwert [kJ/kg]	16969	17210	15357

Anhand der Elementaranalyse können die Verhältnisformeln der verwendeten Proben berechnet werden. Hierzu wird eine exemplarische Bestimmung anhand HFD-B unter Vernachlässigung des Schwefelanteils ($< 1\%$) vorgenommen. Die prozentualen Elementanteile werden zunächst auf 100 g der Probe bezogen. Für die weitere Berechnung werden jedoch nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff betrachtet. Da Wasserstoff ebenfalls im physikalisch gebundenen H_2O vorliegt, muss dieser von der Berechnung abgezogen werden. Der im Wasser vorhandener Wasserstoff berechnet sich zu:

$$n_{\text{H}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10,48\text{g}}{18\text{g/mol}} = 0,582\text{ mol}$$

$$m_{\text{H}(\text{H}_2\text{O})} = n_{\text{H}(\text{H}_2\text{O})} \cdot M_{\text{H}} = 0,582\text{ mol} \cdot 1\text{ g/mol} = 0,582\text{ g}$$

Somit ergibt sich ein absolutes Gehalt der Bestandteile C, H und O von insgesamt 88,41 g pro 100 g Probe. Für die wasser- und aschefreie (waf) Probe ergeben sich somit für das Element i pro 100 g: $m_{i,waf} = i * \frac{100\text{g}}{88,41\text{g}}$. Anschließend wird mittels der jeweiligen molaren Masse [g/mol] auf eine Stoffmenge [mol] umgerechnet. Das Verhältnis ergibt sich durch die Division durch den kleinsten Anteil von 2,57 mol Sauerstoff. Die Berechnung ist für HFD-A exemplarisch in [Tabelle 5.3](#) dargestellt.

Tabelle 5.3: Berechnung der Verhältnisformel von HFD-A anhand der Elementaranalyse

	pro 100 g	pro 100 g(waf)	m/M	Verhältnis
C	46,98 g	53,14 g	4,43 mol	1,72
H	5,08 g	5,75 g	5,75 mol	2,24
O	36,35 g	41,11 g	2,57 mol	1
Summe	88,41 g	100 g		

Für die Versuchsproben ergeben sich somit folgende Verhältnisformeln:

- $C_{1,72}H_{2,24}O$ für HFD-A
- $C_{1,79}H_{2,34}O$ für HFD-B
- $C_{1,54}H_{2,01}O$ für Kirschholz

Anhand der Elementgehalte der wasser- und aschefreien Probe lässt sich zunächst eine signifikante Übereinstimmung der elementaren Zusammensetzung mit den in [Abschnitt 3.1](#) vorgestellten Werten aus der Literatur feststellen. Im direkten Vergleich zwischen den Holzfaserdämmstoffen zeigt sich weiterhin eine deutliche Ähnlichkeit in der Zusammensetzung. Die Abweichungen zum Kirschholz sind verhältnismäßig gering, obwohl es sich hierbei im Gegensatz zu den Holzfaserdämmstoffen nicht um eine Nadelholzart handelt. Somit ist für die folgenden Auswertungen eine Vergleichbarkeit hinsichtlich der Zusammensetzung gegeben. Die Brennwerte von HFD-A und HFD-B stimmen mit circa 18,3 MJ/kg fast exakt überein, während Kirschholz aufgrund seines höheren Sauerstoffgehaltes als Brennstoff einen wesentlich niedrigeren Brennwert aufweist.

5.3 Cone-Kalorimeter

5.3.1 Versuchsserie A (offen)

Die verbrannten Proben wurden zunächst optisch untersucht. Hierbei wurden unterschiedliche Beobachtungen in Abhängigkeit der verwendeten Wärmestromdichten festgestellt. Während die Proben beider Holzfaserdämmstoffe bei einer Wärmezufuhr von 15 kW/m² eine oberflächliche Veraschung von 1-2 mm aufwiesen und sich unterhalb dieser Schicht eine 3 mm Kohleschicht befand, waren bei 25-75 kW/m² ausschließlich Ascherückstände zu beobachten. Weiterhin ist ein deutliches Schrumpfenverhalten aller Proben zu erkennen, welches mit Ansteigen der Bestrahlungsstärke zunimmt. Die Holzproben zeigten ebenfalls eine zunehmende Veraschung und eine Verringerung des Endvolumens mit steigender Wärmestromdichte.

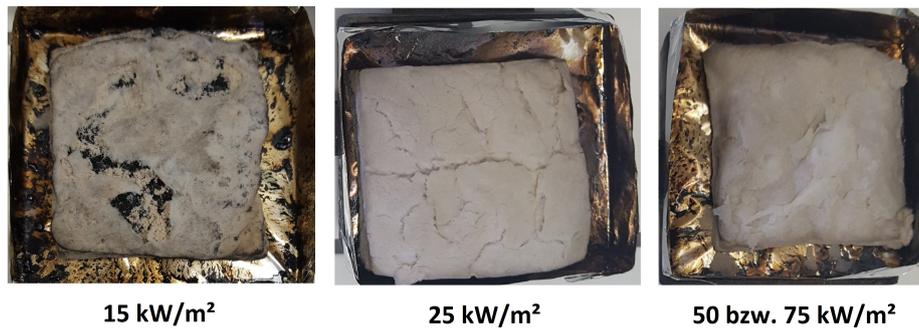


Abbildung 5.5: Holzfaserdämmstoffproben nach Versuchsende bei unterschiedlichen Wärmestromdichten

Im Vergleich unterschiedlicher Wärmestromdichten konnten folgende Beobachtungen hinsichtlich der Branderscheinungen festgestellt werden:

- Schwelbrand ohne Flammenerscheinung bei 15 kW/m²
- Überlagerung von Schwel- und Flammenbrand bei 25 kW/m²
- Sofortige Zündung und Flammenbrand bei 50 und 75 kW/m²

Aufgrund der zunehmenden Massenverlustrate verkürzte sich die Versuchsdauer mit zunehmender Bestrahlungsintensität. Während die Wärmefreisetzungsrate bei einer Bestrahlung von 15 kW/m² bei etwa 25 kW/m² lag, stieg diese mit zunehmender Verbrennungseffizienz auf den 10-fachen Wert an. Charakteristisch für eine Verbrennung mit Flammenerscheinung ist vor allem der in [Abbildung 5.6](#) dargestellte Verlauf der HRR.

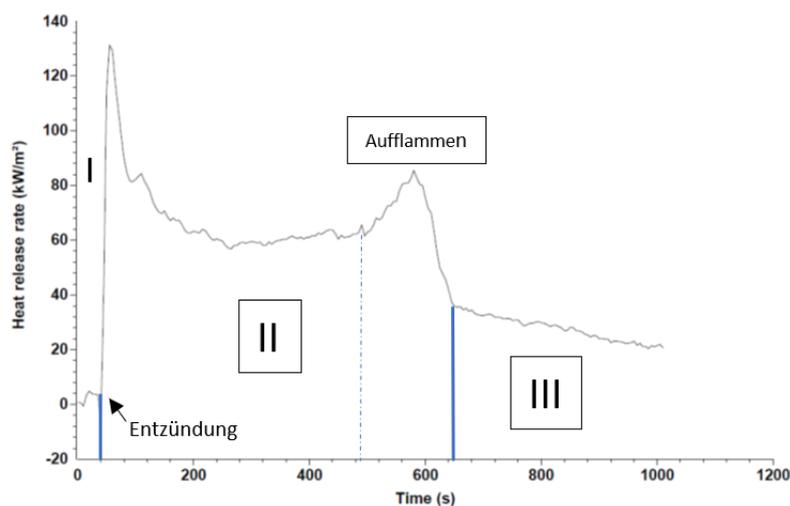


Abbildung 5.6: Exemplarische Darstellung der Brandphasen von HFD-A bei 25 kW/m² Wärmestromdichte

Die Abbildung zeigt den typischen “kirchturmformigen“ Brandverlauf bei einem Flammenbrand. Der dargestellte Verlauf wurde in ähnlicher Form mit anderen Maxima und zeitlichen Verschiebungen bei allen Materialien ab einer Bestrahlungsstärke von 25 kW/m² beobachtet. Um einen Vergleich zum Schwelbrand (siehe [Abbildung 5.7](#)) zu erhalten, wurde der Brandverlauf in drei Phasen differenziert:

I Aufheizphase Thermische Aufbereitung der Probe bis zur Entzündung beziehungsweise dem Schwelbeginn.

Entzündung/Schelbeginn Sofern ausreichend Energie für die Spaltung der chemischen Bindungen bereitgestellt wird, kommt es zur Freisetzung von Pyrolysegasen. Bei einem stöchiometrisch günstigen Gas-/Luft-Gemisch und Erreichen der Zündtemperatur kommt es zu einem Flammenbrand und damit zu einem Peak hoher Intensität.

II Hauptbrandphase Nach Eintreten der Entzündung beziehungsweise dem Schwelbeginn und einer oberflächlichen Verkohlung stellt sich zunächst eine Phase konstanter Wärmefreisetzung ein, da sich Wärmefreisetzung und -aufnahme in einem Gleichgewichtszustand befinden. Zum Ende der Hauptbrandphase kommt es zu einem Aufbrechen der isolierenden Kohleschicht und durch eine Temperaturerhöhung zu einer gesteigerten Energiefreisetzung.

III Abklingphase In der letzten Brandphase ist ein Großteil des Brennstoffes bereits verbraucht und die Wärmefreisetzung klingt ab. Je nach Vollständigkeit der Verbrennung verbleiben unterschiedliche Asche- und Kohlerückstände.

Die Auswertungen der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Freisetzung wurden volumen- und massenbezogen durchgeführt. Die Rohdaten der Gasanalysatoren lieferten die Konzentrationen beider Gase in einem Intervall von einer Sekunde in parts per million (ppm). Um jedoch die tatsächliche Emission von CO₂ zu bestimmen, wurde die Umgebungskonzentration von Kohlendioxid subtrahiert.

Weiterhin wurde die Gesamtmasse des freigesetzten Kohlenmonoxids aufgezeichnet und durch die verbrauchte Brennstoffmasse dividiert, sodass sich ein spezifischer CO-Yield ergibt, der in [Gleichung 5.1](#) dargestellt wurde. Die mittleren CO-Konzentrationen im Abgasstrom wurden in [Tabelle 5.4](#) dargestellt.

$$Y_{CO} = \frac{m_{CO}[g]}{\Delta m_{Br}[kg]} \quad (5.1)$$

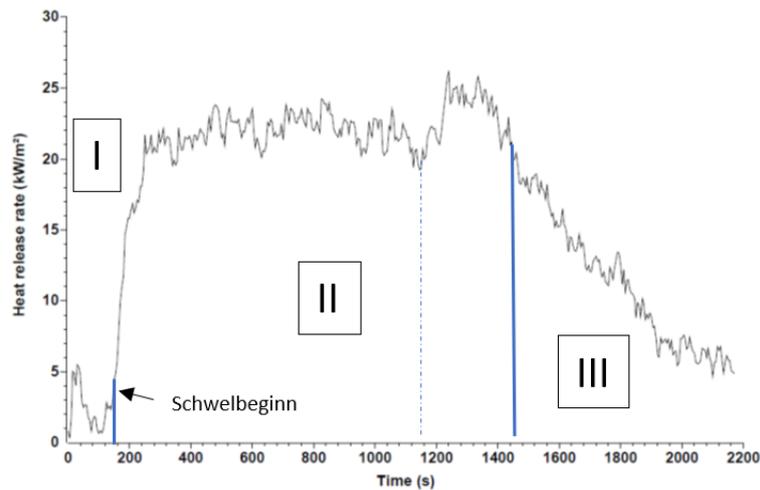


Abbildung 5.7: Exemplarische Darstellung der Schwelbrandphasen von HFD-A bei 15 kW/m^2 Wärmestromdichte

Tabelle 5.4: Mittlere Kohlenmonoxid-Konzentrationen [ppm] im Abgas bei verschiedenen Wärmestromdichten

	HFD-A	HFD-B	Kirschholz
15 kW/m^2	114	101	96
25 kW/m^2	95	43	42
50 kW/m^2	59	49	55
75 kW/m^2	53	43	37

Der Vergleich der CO-Freisetzung bei unterschiedlichen Wärmestromdichten zeigt deutliche Unterschiede auf. Bei Erhöhung von 15 auf 25 kW/m^2 verringert sich die Emission um etwa 70%, während höhere Bestrahlungsintensitäten nur einen geringen Einfluss ausüben.

Tabelle 5.5: Mittlere brennstoffbezogene Kohlenmonoxid-Freisetzung [g/kg] nach Gleichung 5.1 bei verschiedenen Wärmestromdichten

Grad	HFD-A	HFD-B	Kirschholz
15 kW/m^2	231,5	163,4	147,9
25 kW/m^2	80,5	40,0	42,0
50 kW/m^2	45,0	44,5	47,5
75 kW/m^2	31,5	32,5	28,5

Beim Vergleich der Freisetzungsraten verschiedener Materialien zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung des Holzfaserdämmstoffes HFD-B mit der Referenzprobe Kirschholz auf. Die mittlere Abweichung beträgt circa 10 Prozentpunkte. Aus den gewonnenen kalorimetrischen Daten wurde die in Abschnitt 3.3 vorgestellte Verbrennungseffizienz bestimmt. Hierzu wurde die Wärmefreisetzungs- und Massenverlust-

rate innerhalb der Phase des 10- bis 90-%igen Massenverlustes der Probe berechnet. Die Verbrennungseffizienz $\chi_{HRR,10-90}$ ergibt sich nach [Gleichung 5.2](#).

$$\chi_{HRR,10-90} = \frac{\dot{Q}_{10-90}}{\dot{m}_{10-90} * h_u} \quad (5.2)$$

Die Ergebnisse der Verbrennungseffizienz in Abhängigkeit unterschiedlicher Wärmestromdichten wurden in [Tabelle 5.6](#) dargestellt.

Tabelle 5.6: Mittlere Verbrennungseffizienzen nach [Gleichung 5.2](#) bei verschiedenen Wärmestromdichten

	HFD-A	HFD-B	Kirschholz
15 kW/m ²	0,408	0,544	0,517
25 kW/m ²	0,735	0,953	0,896
50 kW/m ²	0,96	0,999	1,001
75 kW/m ²	0,941	0,977	1,003

Die Verbrennungseffizienz steigt konsequent mit zunehmender Wärmestromdichte mit Ausnahme von 75 kW/m². Das Absinken ist möglicherweise auf eine geringere Aufheizphase der Versuchssproben vor dem Zündzeitpunkt und einer damit verbundenen geringeren thermischen Aufbereitung zurückzuführen. So lag der Zeitpunkt der Zündung bei 75 kW/m² bei Holzfaserdämmstoffen im Schnitt bei 2 Sekunden, während dieser bei 50 kW/m² circa 10 Sekunden betrug.

Die vollständige Datenauswertung der Versuchsserie A als Tabelle befindet sich im [Anhang A.2](#). Eine weitergehende Analyse der Einflussfaktoren auf die CO- und CO₂-Freisetzung findet im [Kapitel 6](#) statt.

5.3.2 Versuchsserie B (gekapselt)

Der versuchsbedingt geringe Sauerstoffverbrauch führte zu dem Problem, dass die gemessene Wärmefreisetzungsrates innerhalb eines Toleranzbereichs technisch bedingter Schwankungen lag. Der Massenstrom des Abgases wird am Cone Kalorimeter mittels Differenzdrucksensoren in Kombination mit einer Blende und einem Thermoelement gemessen und ergibt sich über den Kalibrierungsfaktor C nach [Gleichung 5.3](#) [30].

$$\dot{m}_e = C \frac{\Delta p}{T_e} \quad (5.3)$$

Vermutlich aufgrund von Turbulenzen im Rohr werden Druckschwankungen registriert, die einen Einfluss auf die Berechnung der Wärmefreisetzungsrate haben, siehe [Abbildung 5.8](#). Sind diese Schwankungen größer als die gemessene Wärmefreisetzungsrate selbst, kann keine signifikante Messung der Wärmefreisetzung erfolgen.

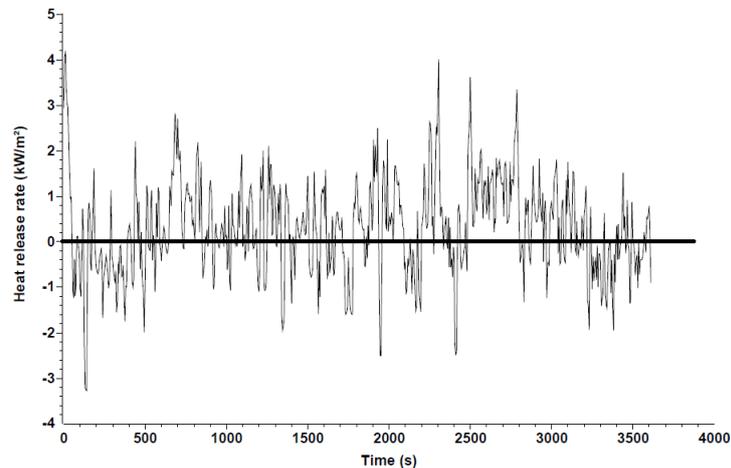


Abbildung 5.8: Wärmefreisetzungsrate [kW/m^2] von HFD-A in Versuchsserie B bei $30 \text{ kW}/\text{m}^2$ Wärmestromdichte

Unabhängig von der Erfassung der HRR bzw. der Berechnung einer Verbrennungseffizienz konnte dennoch eine CO -/ CO_2 -Konzentration gemessen werden, die exemplarisch in [Abbildung 5.9](#) dargestellt wird. Demnach liegt die brennstoffbezogene Freisetzung ([Tabelle 5.7](#)) in Versuchsserie B mit maximal $61,2 \frac{\text{gCO}}{\text{kgBr}}$ deutlich unterhalb der Schmelbrand-Versuche in Versuchsserie A mit über $231 \frac{\text{gCO}}{\text{kgBr}}$.

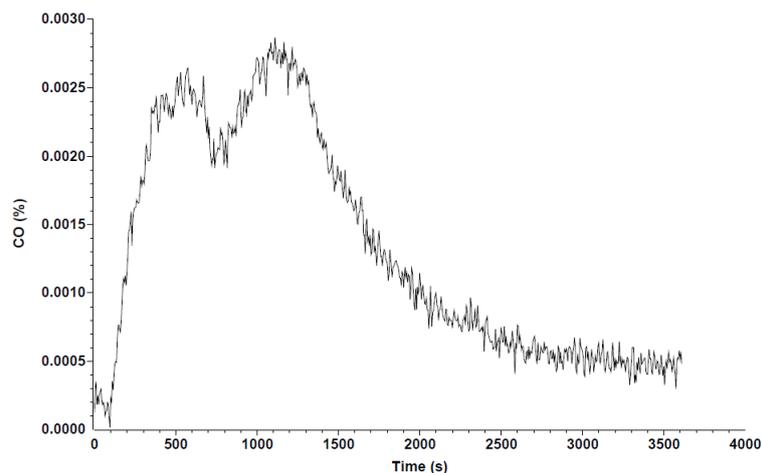


Abbildung 5.9: CO -Konzentration im Abgas [ppm] von HFD-A in Versuchsserie B bei $30 \text{ kW}/\text{m}^2$ Wärmestromdichte

Tabelle 5.7: Mittlere CO/CO₂-Konzentrationen und -Ausbeuten aus Versuchsserie B

	HFD-A	HFD-B	
CO	12,5	13,7	ppm
CO ₂	23,2	25,9	ppm
CO/CO ₂	0,55	0,55	
Y _{CO}	61,2	49,8	g/kg
Y _{CO₂}	162,2	142,8	g/kg

5.4 Simultan-thermische Analyse

5.4.1 Thermogravimetrie

In [Abschnitt 5.1](#) wurde bereits eine gute Reproduzierbarkeit im Vergleich von drei Einzelversuchen in der STA dargestellt, sodass im Folgenden jeweils eine thermogravimetrische Analyse von HFD-A, HFD-B und Kirschholz im Detail ausgewertet werden soll.

In den Abbildungen [5.10](#) bis [5.12](#) sind die normalisierten Massen TG [m/m_0] in % gegenüber der Temperatur [°C] aufgetragen. Auf der Sekundärachse befindet sich die erste Ableitung der normalisierten Masse $\frac{dTG}{dT}$, welche für eine bessere Darstellung mit (-1) multipliziert wurde.

Tabelle 5.8: Berechnete Massenverlustphasen von HFD-A aus drei STA-Versuchen in Luftatmosphäre

Phase	Temperaturbereich	Massenverlust	Zuordnung
I	40-110 °C	4 %	Wasser
II	190-350 °C	57 %	Komponente 1
III	340-500 °C	36 %	Komponente 2
Restmasse	> 500 °C	3 %	Residuum

Die Schwankungen in der Ableitung sind messtechnisch bedingt und werden durch unvermeidbare Auftriebseffekte bzw. aerodynamische Reibung des Spülgases an der Probenoberfläche verursacht, sie stellen jedoch in dem vorliegenden Umfang keinen signifikanten Einfluss auf die Messung dar [\[41\]](#).

Zersetzung von HFD-A Zunächst beginnt ab etwa 40 °C die Verdampfung von freiem Wasser. Hierzu zählen unter anderem Adsorptions- und Adhäsionswasser, welche an der Oberfläche der Fasern anlagern bzw. anhaften. Weiterhin befindet sich in den Zellräumen gebundenes Wasser, das im späteren Verlauf bis etwa 110 °C freigesetzt wird.

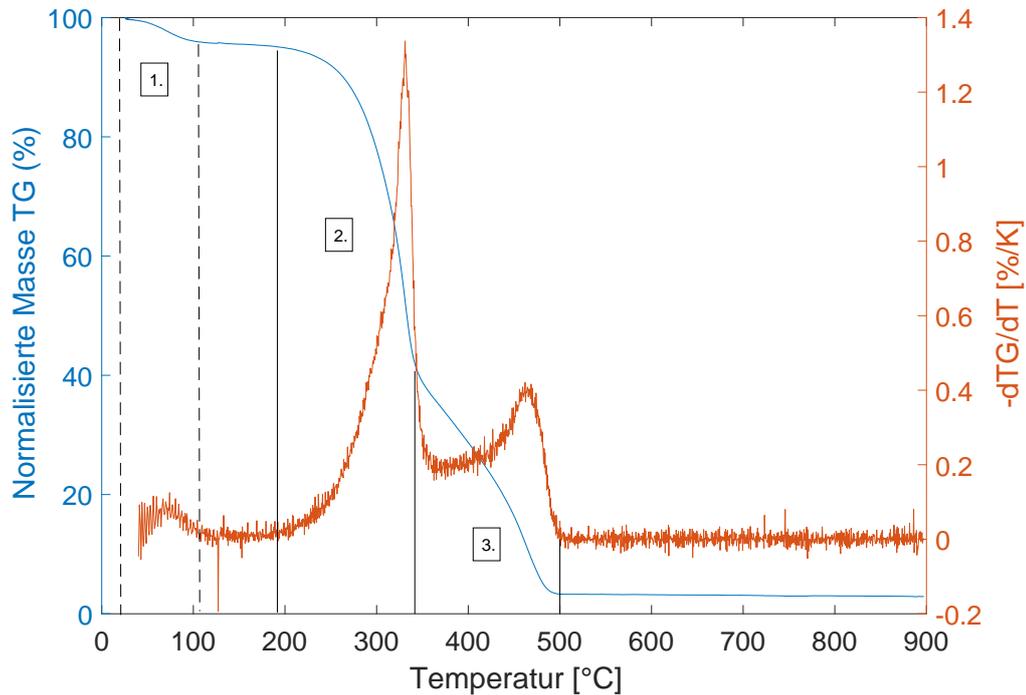


Abbildung 5.10: Bestimmung der Massenverlustphasen von HFD-A anhand TGA in Luftatmosphäre

Aufgrund der fehlenden Möglichkeit zur Konditionierung, entspricht der Wassergehalt nur etwa 4 %. Da das Wasser jedoch bei 110 °C bereits vollständig verdampft ist, hat der Wassergehalt keinen weiteren Einfluss auf den Verlauf der Zersetzung.

Während der nachfolgenden Aufheizphase kommt es zu einer wärmeinduzierten Spaltung und somit zu einer Reduzierung des Polymerisationsgrades. In Phase 2 beginnt die oxidative Zersetzung des Holzfaserdämmstoffes ab circa 190 °C bis 350 °C in der 57 % der Masse umgesetzt werden. Es handelt sich hierbei um den charakteristischen Zersetzungsereich von Hemicellulose bzw. Lignin [23].

Ab etwa 340 °C beginnt die Zersetzung der Cellulose in Phase 3 mit einem Massenumsatz von 36 %, wobei sich diese Reaktionsphase geringfügig mit Phase 2 überschneidet. Da Lignin einen weiten Zersetzungsereich von 300 °C bis über 600 °C besitzt, ist davon auszugehen, dass es zu einer Kombination der Zersetzungen mit (Hemi-)cellulose kommt. Die Restmasse (Residuum) von ca. 3 % bleibt ab einer Temperatur von ca. 500 °C nahezu unverändert, es handelt sich hierbei vorwiegend um Asche.

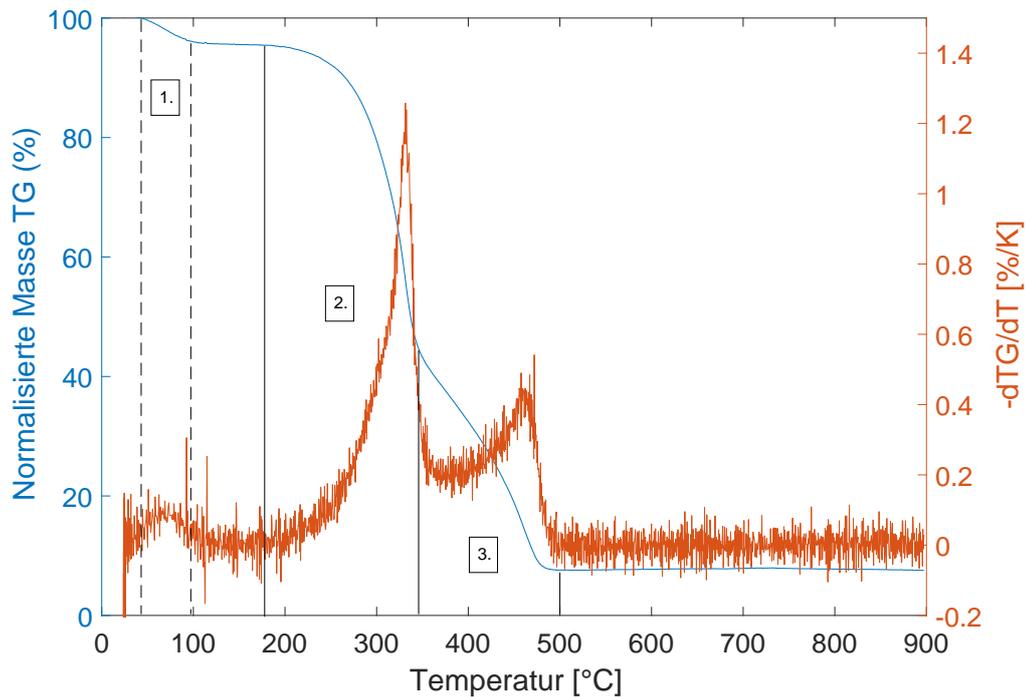


Abbildung 5.11: Bestimmung der Massenverlustphasen von HFD-B anhand TGA in Luftatmosphäre

Tabelle 5.9: Berechnete Massenverlustphasen von HFD-B aus drei STA-Versuchen in Luftatmosphäre

Phase	Temperaturbereich	Massenverlust	Zuordnung
I	40-110 °C	5 %	Wasser
II	180-360 °C	54 %	Komponente 1
III	340-490 °C	34 %	Komponente 2
Restmasse	> 490 °C	7 %	Residuum

Zersetzung von HFD-B Die Temperaturbereiche der Massenverlustphasen von HFD-B unterscheiden sich nur minimal von HFD-A. Die Ergebnisse der thermischen Analysen bestätigen somit die gute Vergleichbarkeit der Zusammensetzungen, die in der Elementaranalyse aufgezeigt wurden. Einzig die Restmasse liegt mit 7 % deutlich oberhalb von HFD-A (3%). Ein Vergleich der Ergebnisse aus der Elementaranalyse in [Tabelle 5.1](#) zeigt auf, dass der Aschegehalt von HFD-B etwa den dreifachen Anteil von HFD-A ausmacht. Somit ist diese Abweichung auf unterschiedliche anorganische bzw. mineralische Bestandteile der beiden Holzfaserdämmstoffe zurückzuführen.

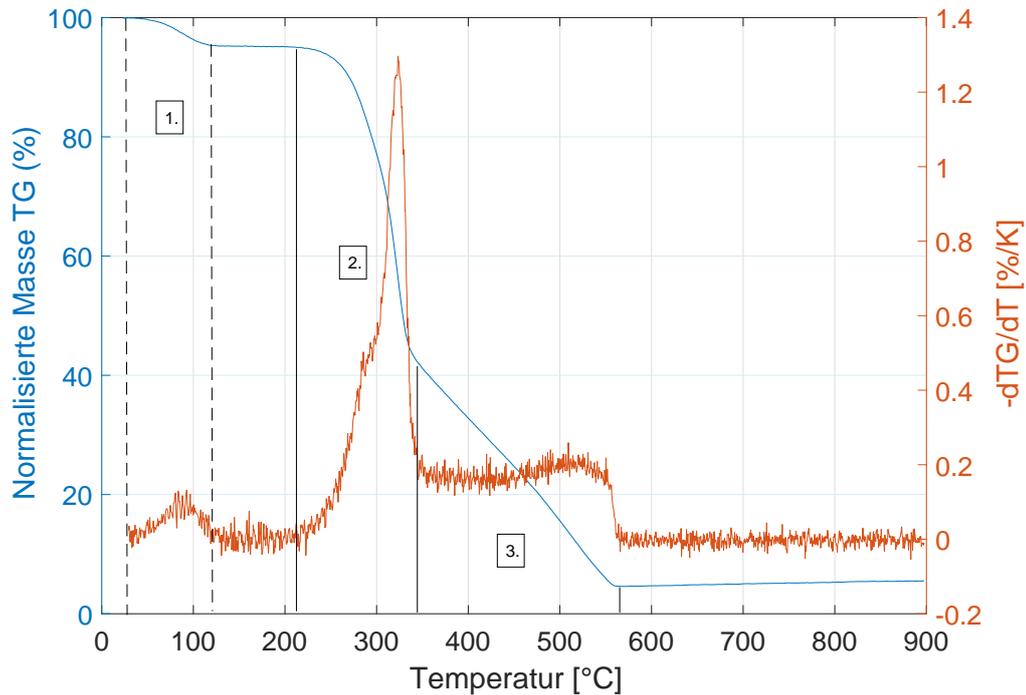


Abbildung 5.12: Bestimmung der Massenverlustphasen von Kirschholz anhand TGA in Luftatmosphäre

Tabelle 5.10: Berechnete Massenverlustphasen von Kirschholz aus drei STA-Versuchen in Luftatmosphäre

Phase	Temperaturbereich	Massenverlust	Zuordnung
I	40-120 °C	5 %	Wasser
II	220-340 °C	52 %	Komponente 1
III	330-570 °C	38 %	Komponente 2
Restmasse	> 570 °C	5 %	Residuum

Zersetzung von Kirschholz Die Auswertung der Massenverlustphasen 1 und 2 hinsichtlich des Massenverlustes und der Zersetzungstemperaturen korrelieren signifikant mit den Ergebnissen der Holzfaserdämmstoffe. Lediglich in Phase 3 werden höhere Temperaturbereiche von bis zu 570°C erreicht, während der Massenverlust nur um wenige Prozentpunkte abweicht. Möglicherweise ist dies auf eine höhere Dichte bzw. einen höheren Polymerisationsgrad der Cellulose zurückzuführen. Für die oxidative Zersetzung lässt sich thermogravimetrisch dennoch eine sehr gute Übereinstimmung zwischen allen drei Versuchsproben feststellen.

5.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Anhand der dynamischen Differenzkalorimetrie lassen sich temperaturabhängige Wärmeeffekte bestimmen. Die mit einer Blindkurve verrechnete DSC-Kurve stellt prinzipiell die spezifische Wärmekapazität sowie thermische Effekte in Abhängigkeit der Temperatur dar. Durch eine Überlagerung beider Effekte ist eine Bestimmung der absoluten Wärmekapazität der Probe jedoch nicht uneingeschränkt möglich. Für die genaue Bestimmung wäre eine Kalibrierung mit einer Referenzsubstanz wie beispielsweise Saphir erforderlich [45].

Um eine Unterscheidung zwischen der Änderung der spezifischen Wärmekapazität und endothermen bzw. exothermen Reaktionen zu treffen, müssen Basislinien verwendet werden. Sie stellen eine Verbindungslinie zwischen den Punkten vor und nach dem mutmaßlichen Eintreten des thermischen Effektes her und entspricht somit dem Verlauf der Kurve ohne Berücksichtigung der Reaktionswärme. Für eine genauere Anpassung werden häufig sigmoidale Basislinien verwendet, welche einen tangentialen Übergang ermöglichen.

Durch die Integration der Fläche unterhalb der Basislinie kann nun die Reaktionswärme [J/g] bestimmt werden. In [Abbildung 5.13](#) ist die Berechnung für HFD-A dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht dabei einer linearen Basislinie, während die schwarze Linie der sigmoidalen Basislinie entspricht. Aufgrund der höheren Genauigkeit wurde für die Berechnung der Reaktionswärme (grau) letztere verwendet.

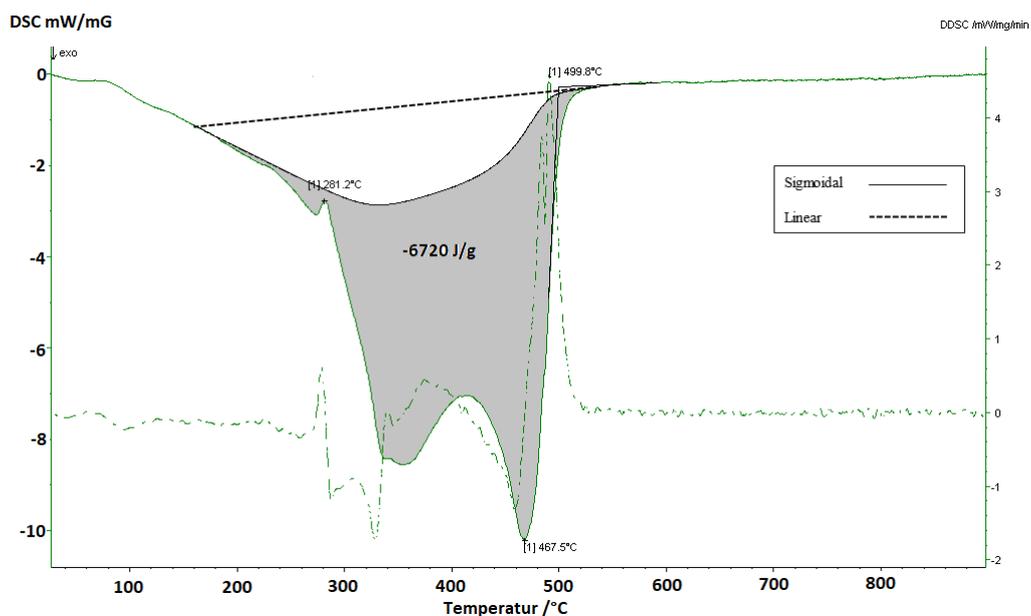


Abbildung 5.13: Bestimmung der Reaktionswärme von HFD-A anhand DSC-Analyse in Luftatmosphäre

Aufgrund der in [Abschnitt 5.1](#) dargestellten Abweichungen der Wiederholungsversuche wurden in [Tabelle 5.11](#) Mittelwerte und Standardabweichungen für die vorliegenden Materialien berechnet.

Tabelle 5.11: Mittlere Reaktionswärme [kJ/kg] und Standardabweichung anhand von jeweils drei DSC-Analysen in Luftatmosphäre

exoth. Reaktionswärme [kJ/kg]	HFD-A	HFD-B	Kirschholz
Mittelwert	7151,7	7670,0	6974,5
Standardabweichung	381,6	214,5	240,5

Als Vergleich werden die Ergebnisse des Bombenkalorimeters herangezogen. Hierzu müssen die in Abschnitt ermittelte Heizwert auf den Wasseranteil der Proben in der STA umgerechnet werden, der aus den jeweiligen TG-Kurven ermittelt wurde.

Die Verbrennungseffizienz anhand der effektiven Verbrennungswärme (Effective Heat of Combustion - EHC) ergibt sich nach [\[31\]](#) somit zu:

$$\chi_{EHC} = \frac{\Delta h_{c,eff,STA}}{h_u} \quad (5.4)$$

Die Berechnung der Verbrennungseffizienz für die simultan-thermischen Analyse sind in [Tabelle 5.12](#) dargestellt. Im Vergleich zu einer Verbrennung im Bombenkalorimeter in reinem Sauerstoff werden unter Luftatmosphäre erwartungsgemäß wesentlich geringere Wärmemengen freigesetzt.

Tabelle 5.12: Berechnung der Verbrennungseffizienz anhand mittlerer Reaktionswärme [kJ/kg] aus STA und Heizwert

	HFD-A	HFD-B	Kirschholz
Reaktionswärme [kJ/kg]	7151,7	7670	6974,5
Heizwert [kJ/kg]	16969	17210	15357
$\chi_{EHC,STA}$	0,397	0,42	0,427

5.5 Cone-Kalorimeter/FTIR-Koppelung

Durch die Reduzierung des Abgasstromes von 24 l/s auf 12 l/s wurde die doppelte Konzentration an CO und CO₂ im Abgasstrom des Cone-Kalorimeters gemessen, sodass eine Umrechnung zwischen den Varianten grundsätzlich möglich ist. Zunächst werden die gemessenen Konzentrationen von CO und CO₂ von Cone-Kalorimeter und FTIR in [Abbildung 5.14](#) gegenübergestellt.

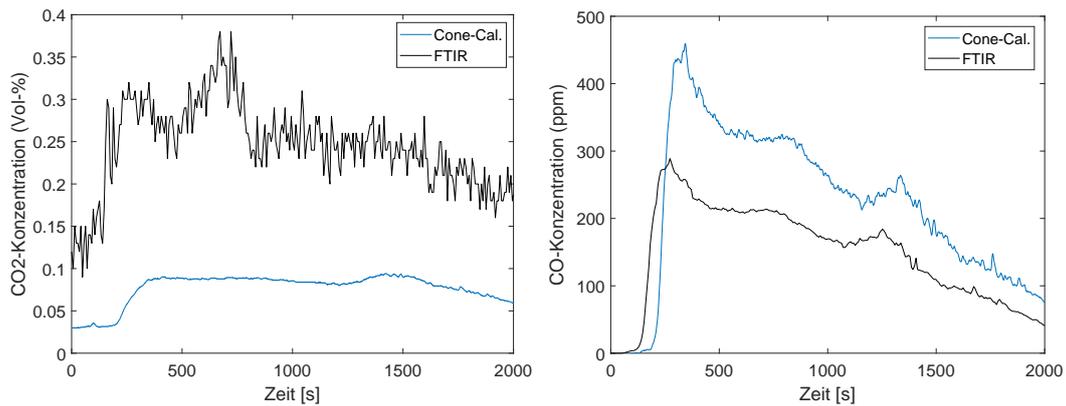


Abbildung 5.14: Vergleich der durch FTIR und Cone-Kalorimeter gemessenen CO₂- und CO- Konzentrationen bei HFD-A, 15 kW/m²

Obwohl die Messung von CO und CO₂ im Cone-Kalorimeter mittels infrarotoptischen Gassensoren (nicht-dispersives Infrarot - NDIR) auf einem ähnlichen physikalischen Messprinzip (Absorption) wie die FT-Spektroskopie basiert, wurden deutliche Abweichungen in den gemessenen Konzentrationen festgestellt. Als eine mögliche Ursache kann die Trocknung des Probengases im Cone-Kalorimeter genannt werden. Der Effekt lässt sich mit dem DALTON-schen Gesetz erklären, nachdem sich der Gesamtdruck eines idealen Gases aus der Summe der Partialdrücke der einzelnen Gaskomponenten zusammensetzt.

$$p_{ges} = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i \quad \text{mit} \quad \frac{c_i}{c_{ges}} = \frac{p_i}{p_{ges}} \quad (5.5)$$

Die Verdünnung (sog. Dilution) des Abgases durch das während der Verbrennung freigesetzte und in der Umgebungsluft vorhandene Wasser führt zu einer Verminderung der Messgas-Konzentration c_i , da die Teilchen durch den Wasserdampf verdrängt werden. Entfernt man das enthaltene Wasser durch die im Cone-Kalorimeter enthaltene Kühlfalle und das Trocknungsmittel, so erhöht sich schlussfolgernd die Konzentration im Messgas. Die extrem hohe gemessene CO₂-Konzentration im FTIR entsteht hingegen mutmaßlich durch die Beeinflussung anderer Absorptionsspektren.

6 Quantifizierung der CO-Freisetzung

6.1 Materialabhängigkeit

Zunächst werden die Ergebnisse der verwendeten Versuchsmaterialien anhand der spezifischen CO-Freisetzung (CO-Yield) in $\frac{kg_{CO}}{kg_{Br}}$ über den gesamten Brandverlauf gegenübergestellt. Beide Holzfaserdämmplatten wurden im Nassverfahren hergestellt und enthalten keine weiteren Zusätze. Die Ergebnisse der Elementaranalyse aus [Abschnitt 5.2](#) ergaben zudem eine sehr hohe Übereinstimmung der Summenformeln, sodass von einer guten Vergleichbarkeit der elementaren Zusammensetzungen ausgegangen werden kann. HFD-B weist unter den Versuchsbedingungen eine mittlere Dichte von 233 kg/m^3 auf, während HFD-A eine geringere Dichte von $168,8 \text{ kg/m}^3$ besitzt. Die beiden Holzfaserdämmstoffe und das Referenzmaterial Kirschholz wurden in [Abbildung 6.1](#) anhand der CO-Freisetzung unter verschiedenen Bestrahlungsstärken verglichen.

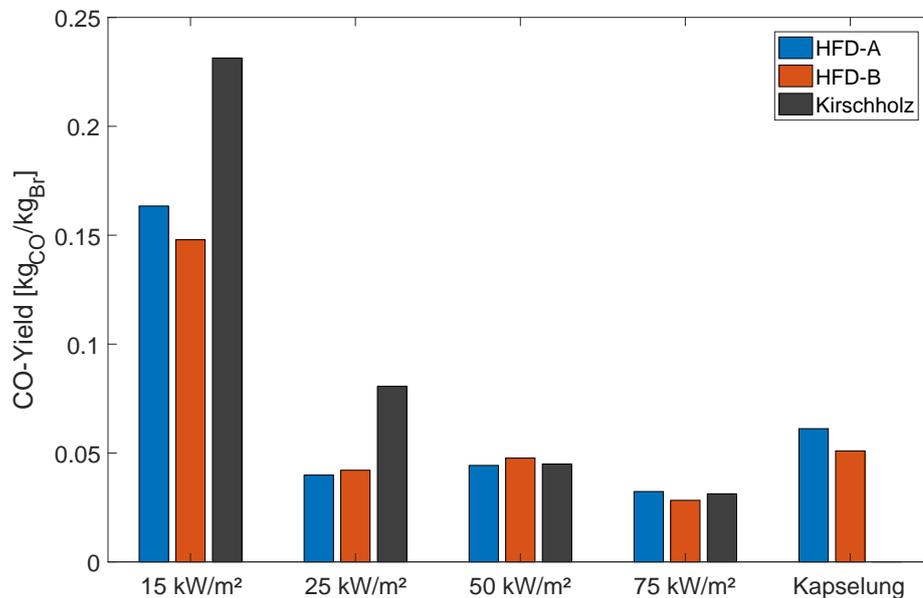


Abbildung 6.1: Mittlere massenspezifische CO-Freisetzung der Versuchsmaterialien bei unterschiedlichen Wärmestromdichten

Obwohl zwischen beiden Holzfasermaterialien ein Dichteunterschied von etwa 28 % vorliegt, besteht besonders bei höheren Bestrahlungsstärken eine gute Übereinstimmung. In den Schwelbrandversuchen mit und ohne Kapselung liegt die Differenz bei maximal $0,01 \frac{kg_{CO}}{kg_{Br}}$. Kirschholz weist vor allem bei niedrigen Bestrahlungsstärken eine signifikant höhere Kohlenmonoxid-Emission auf. Der Effekt nivelliert sich jedoch ab einer Wärmestromdichte von 50 kW/m^2 , bei der ein ausgeprägter Flammenbrand beobachtet werden konnte. Hier wiesen alle drei Materialien eine vergleichbare Kohlenmonoxid-Emission auf.

Für eine bessere Vergleichbarkeit innerhalb der Dämmstoffe, die in Wärmedämmverbundsystemen eingesetzt werden, wurden ausgewählte Versuche von *HAHN* hinsichtlich einer brennstoffspezifischen CO-Freisetzung bei 50 kW/m^2 Wärmestromdichte untersucht [31]. Hierzu wurde die CO-Freisetzung über die Versuchszeit integriert und anschließend auf den Massenverlust bezogen. Aus drei Versuchen wurde anschließend ein Mittelwert gebildet. Ein Vergleich der Materialien ist in [Tabelle 6.1](#) dargestellt. Die Probenhöhe betrug bei den Kunststoffen 30 mm und bei den verwendeten Holzfaserdämmstoffen HFD-A und HFD-B 20 mm. Lediglich die Unterschiede der Probenhöhe stellen eine minimale Abweichung bei einer ansonsten sehr guten Vergleichbarkeit dar. Des Weiteren ist festzustellen, dass bei den ausgewählten Versuchen bei 50 kW/m^2 bei allen Materialien ein ausgeprägter Flammenbrand beobachtet werden konnte. Der mittlere massenbezogene CO-Yield der Kunststoffe ist im Gegensatz zu den Holzfaserdämmstoffen durchschnittlich um ca. 40 % höher. Es muss jedoch beachtet werden, dass beide Dämmstoffarten signifikante Dichteunterschiede aufweisen. Aus diesem Grund wurde zusätzlich ein volumenbezogener CO-Yield bestimmt.

Tabelle 6.1: Vergleich der massen- und volumenbezogenen CO-Freisetzung unterschiedlicher Materialien bei 50 kW/m^2 Wärmestromdichte

	$Y_{M,CO} \frac{kg_{CO}}{kg_{Br}}$	Dichte [kg/m^3]	$Y_{V,CO} \frac{kg_{CO}}{m^3_{Br}}$
HFD-A	0,045	168,8	7,48
HFD-B	0,044	233,0	11,11
Polyurethan B1	0,069	33	2,28
Polystyrol B1	0,063	14	0,88

Der volumenbezogene CO-Yield $Y_{V,CO}$ berechnet sich nach [Gleichung 6.1](#).

$$Y_{V,CO} = Y_{M,CO} * \rho_{Br} = \left[\frac{kg_{CO}}{m^3_{Br}} \right] \quad (6.1)$$

- $Y_{V,CO}$ - volumenbezogener CO-Yield [$\frac{kg_{CO}}{m^3_{Br}}$]
- $Y_{M,CO}$ - massenbezogener CO-Yield [$\frac{kg_{CO}}{kg_{Br}}$]
- ρ_{Br} - Brennstoffdichte [kg/m^3]

Hierbei zeigt sich, dass Holzfaserdämmstoffe bei gleichem Volumen im Vergleich zu Polystyrol eine deutlich höhere Kohlenmonoxid-Freisetzung aufweisen. Berücksichtigt man die Tatsache, dass zum Erreichen ähnlicher Wärmedurchgangswiderstände bei Holzfaserdämmungen eine ca. 10 % höhere Dämmstoffdicke erforderlich ist, erhöht sich dieser Wert im Einbauzustand nochmals. Die Angaben beziehen sich dabei stets auf die Versuchsdurchführung und müssen innerhalb von weiteren Versuchen hinsichtlich ihrer Skalierbarkeit überprüft werden. Da die Versuchsbedingungen anhand der stetigen Wärmezufuhr sowie einer feuchten Lagerung sehr konservativ gewählt wurden und die Probe bis zum vollständigen Verschwelen betrachtet wurde, können mit den getätigten Berechnungen jedoch **Rauchgas-Potenziale** angegeben werden.

Tabelle 6.2: Volumenbezogenes CO-Potenzial $Y_{V,CO}$ in $\left[\frac{kg_{CO}}{m^3_{Br}}\right]$ von HFD-A und -B bei unterschiedlichen Wärmestromdichten

	15 kW/m ²	25 kW/m ²	50 kW/m ²	75 kW/m ²
Phänomen:	Schwelbrand	Überlagerung	Flammenbrand	
HFD-A	27,58	6,74	7,48	5,45
HFD-B	34,46	9,80	11,11	6,59

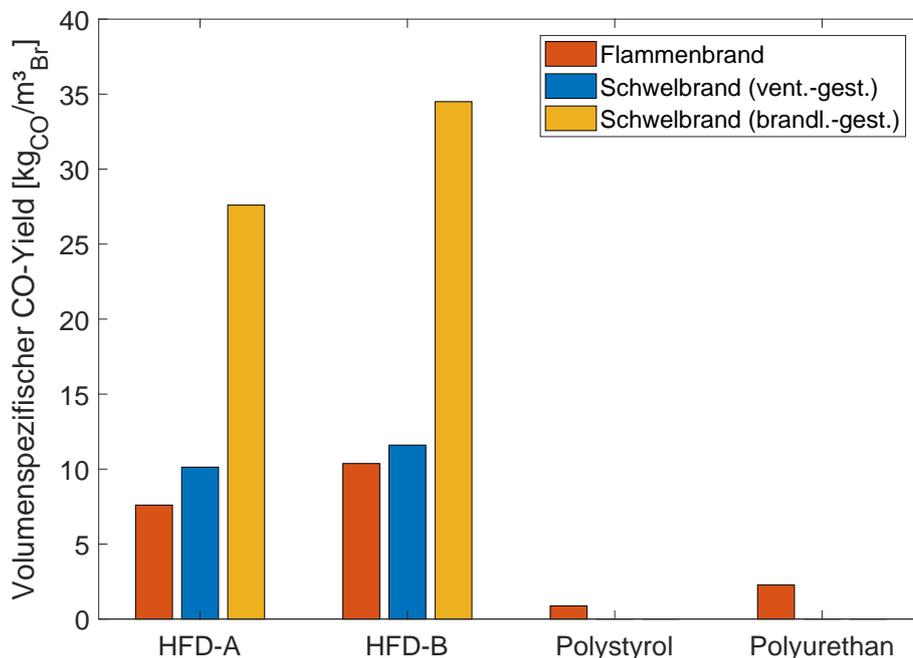


Abbildung 6.2: Mittlere volumenspezifische CO-Freisetzung von HFD-A und HFD-B bei unterschiedlichen Brandphänomenen im Vergleich zu anderen Baustoffen

Das volumenbezogene Potenzial CO freizusetzen steigt deutlich, sofern ein Schmelbrand vorliegt und die Verbrennungseffizienz dementsprechend niedrig ist. Da Holzfaserdämmstoffe häufig nach Erreichen einer initialen Temperatur zu einer schwelenden Verbrennung neigen, ist davon auszugehen, dass die während der Versuchsdurchführung mit 15 kW/m^2 Wärmestromdichte angegebene Menge an Kohlenmonoxid potenziell freiwerden kann. Im Vergleich zu herkömmlichen Dämmstoffen wie Polystyrol stellt dies ein im Faktor 40 höheres CO-Potenzial dar. Die Versuchsdurchführung der gekapselten Versuchsserie B bietet jedoch durch die Nachbildung eines unter-ventilierten Fassadenbrandes eine Möglichkeit zur Quantifizierung der minimalen CO-Freisetzung. Die Versuche offenbarten selbst bei einem nahezu völligem Sauerstoffabschluss signifikante CO-Yields.

Auf Grundlage dieser Resultate kann somit abgeschätzt werden, dass die tatsächliche CO-Freisetzung sich innerhalb beider Grenzen bewegt. Die gekapselten Versuche in Versuchsserie B entsprechen dabei einem idealisierten, ventilationsgesteuerten Brand, während die Versuchsserie A einen brandlastgesteuerten (Schmel-)Brand abbildet (siehe [Abbildung 6.2](#)).

In den folgenden Abschnitten soll detaillierter auf unterschiedliche Faktoren eingegangen werden, welche die Höhe der CO-Freisetzung beeinflussen können. Die dargestellten Versuchsergebnisse bestätigen den Verdacht, dass das CO-Potenzial von Holzfaserdämmstoffen ein Vielfaches im Vergleich zu herkömmlichen kunststoffbasierten Dämmstoffen wie Polystyrol oder Polyurethan beträgt. Dies bietet eine gute Grundlage für weitere Versuche, die eine Aussage über die tatsächliche Toxizität innerhalb eines betroffenen Gebäudes geben könnten.

6.2 Brandphasen

In den Abbildungen 6.3 bis 6.10 sind die CO-Freisetzungsraten [g/s] sowie die Wärmefreisetzungsraten (HRR) in [kW/m²] für unterschiedliche Wärmestromdichten dargestellt. Um die Höhe der Kohlenmonoxid-Freisetzung in den verschiedenen Brandphasen zu charakterisieren, werden die in [Unterabschnitt 5.3.1](#) vorgestellten Brandphasen *Aufheizphase (I)*, *Haupt(schwel-)brandphase (II)*, und *Abklingphase (III)* verwendet. Dabei wird zwischen dem Schwelbrand bei niedrigen Wärmestromdichten und dem Flammenbrand unterschieden.

15 kW/m² Wärmestromdichte Während der thermischen Aufbereitung in den ersten 160 Sekunden wird eine minimale CO-Freisetzung von 0,12 mg/s erreicht. In dieser Brandphase wird vorwiegend das freie und gebundene Wasser in einem endothermen Prozess freigesetzt. Im Anschluss kommt es zu einem steilen Anstieg der Wärmefreisetzungsraten auf über 20 kW/m² sowie der Kohlenmonoxid-Freisetzung durch Einsetzen der exothermen Reaktionen. In der Hauptphase des Schwelbrandes steigt die CO-Emission von HFD-A auf einen Mittelwert von 4,5 mg/s an und erreicht kurzzeitig einen Peak von 6 mg/s. Durch die zunehmende Oxidation der Oberfläche sinkt die CO-Freisetzung im weiteren Verlauf weiter ab, bis sie kurz vor Erreichen der Abklingphase durch Aufbrechen der Kohleschicht einen zeitlich begrenzten Anstieg erfährt. Ab 1400 s Versuchszeit klingt der Schwelbrand innerhalb von weiteren 800 s weiter ab, in dieser Zeitspanne wird eine mittlere CO-Freisetzungsraten von 1,5 mg/s erreicht.

Der Verlauf der CO-Freisetzung in Abhängigkeit der Brandphasen von HFD-B ist in [Abbildung 6.4](#) dargestellt und liefert ähnliche Ergebnisse. Die eigentliche Schwelbrandphase beginnt ab 200 Sekunden. Zwischen 200 und 2200 Sekunden wird eine mittlere CO-Freisetzung von 3 mg/s sowie ein Peak von 5,8 mg/s bei 300 Sekunden erreicht. In der Abklingphase beträgt die Konzentration im Mittel 1,1 mg/s. Der Vergleich der beiden Holzfaserdämmstoffe zeigt den Einfluss der Dichte auf die Dauer der Brandphasen. So erweitert sich die Entzündungszeit bei HFD-B, welches eine 28 % höhere Dichte besitzt, um 40 Sekunden. Die Hauptphase des Schwelbrandes steigt um 800 Sekunden an. Im Hinblick auf die zuvor vorgestellte, materialabhängige Auswertung erreicht HFD-B im Mittel eine niedrigere CO-Freisetzung, setzt jedoch durch die höhere Dichte und der damit verbundenen längeren Schweldauer insgesamt mehr Kohlenmonoxid frei.

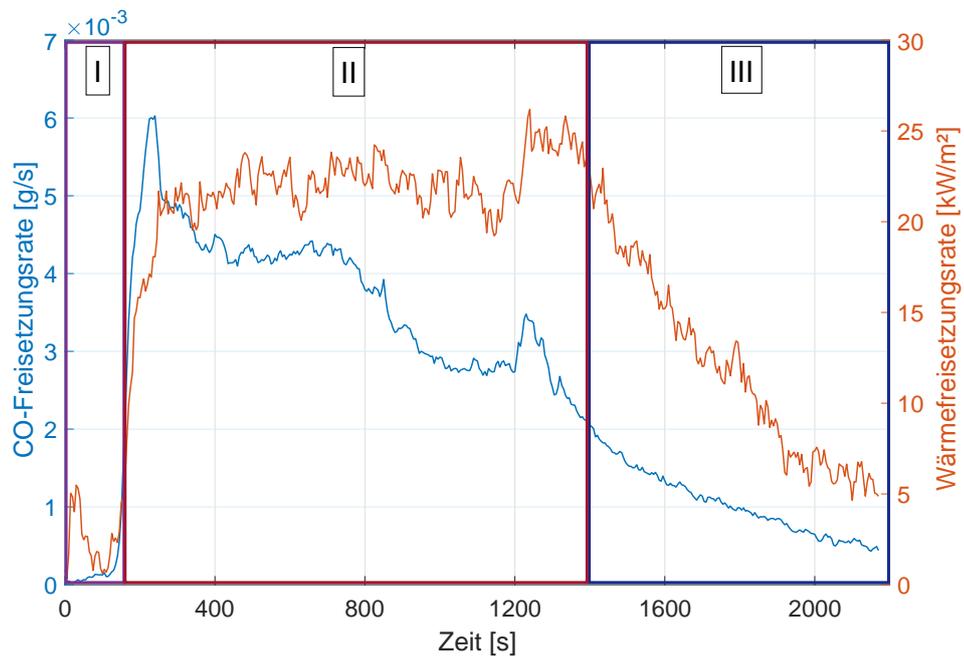


Abbildung 6.3: CO-Freisetzungsrates [g/s] und Wärmefreisetzungsrates [kW/m²] von HFD-A bei 15 kW/m² Wärmestromdichte

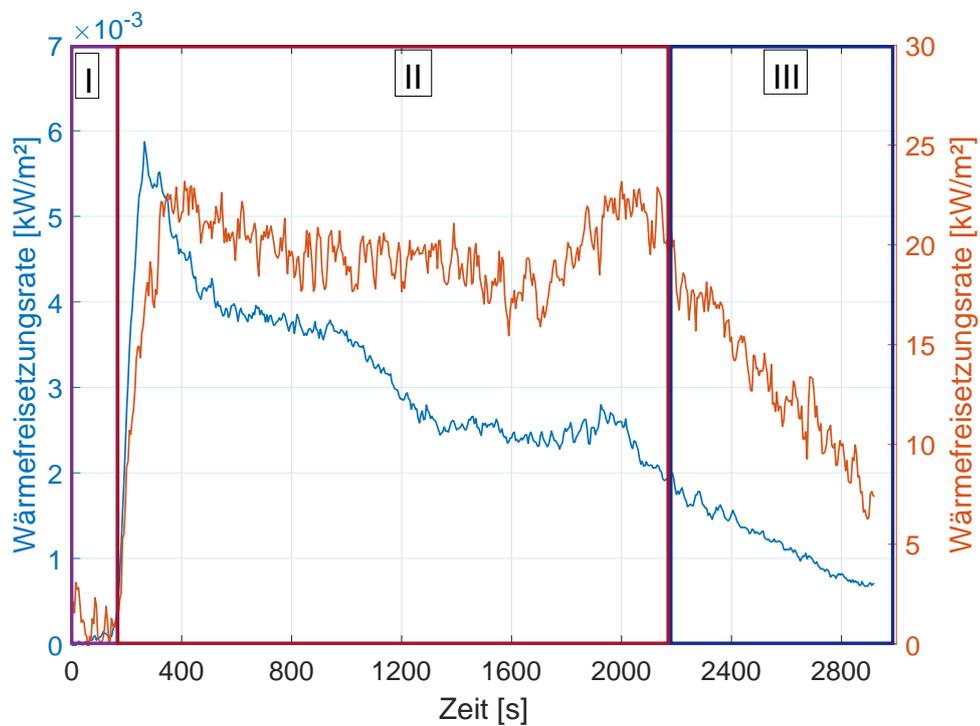


Abbildung 6.4: CO-Freisetzungsrates [g/s] und Wärmefreisetzungsrates [kW/m²] von HFD-B bei 15 kW/m² Wärmestromdichte

25 kW/m² Wärmestromdichte In den Abbildungen 6.5 und 6.6 sind die Brandphasen von HFD-A und HFD-B bei 25 kW/m² dargestellt. Durch die Erhöhung der Wärmestromdichte in Versuchsserie A auf 25 kW/m² kommt es zu einer Entzündung der Probe und somit zu einem Flammenbrand, der hinsichtlich der CO-Freisetzung dem Schwelbrand gegenübergestellt werden soll. Die Aufheizphase verkürzt sich ab einer Wärmestromdichte von 25 kW/m² auf wenige Sekunden. Als Definition der Phase II können nun Zündzeitpunkt und der Zeitpunkt des Erlöschens der Flammen verwendet werden. So lag die mittlere Zeitspanne der Aufheizphase vor der Entzündung bei HFD-A bei 30 ± 3 Sekunden und das Erlöschen der Flammen bei 629 ± 3 Sekunden. Die geringe Standardabweichung bestätigt die in Abschnitt 5.1 vorgestellte Reproduzierbarkeit der Versuche mit 25 kW/m².

Wie in Abschnitt 6.4 beschrieben, sinkt neben dem CO/CO₂-Verhältnis ebenfalls die absolute CO-Freisetzung, sobald eine Zündung des Brennstoffes erfolgt ist. Durch die erhöhte Energiezufuhr in Form von Wärmestrahlung wird eine vollständigere Verbrennung erzielt. Somit steigt die Wärmefreisetzungsrates auf durchschnittlich 48 kW/m² bei HFD-A beziehungsweise 45 kW/m² bei HFD-B an. Der Sauerstoffverbrauch erhöht sich von 0,8 kg auf 1,2 kg pro Kilogramm Brennstoff. Im Vergleich der Zeitdauer der Brandphasen verkürzt sich die Hauptbrandphase um circa 50 %, da die Reaktionsrate deutlich zunimmt. Bei HFD-B kann in Abbildung 6.6 während der Brandphase eine deutliche Zunahme der CO-Freisetzungsrates festgestellt werden, die mutmaßlich auf eine stärkere Verkohlung der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der TGA bestätigen, dass der Anteil der Residuums bei HFD-B mit 7 % gegenüber HFD-A (3 %) deutlich erhöht ist (siehe Unterabschnitt 5.4.1). Das Phänomen konnte in allen Wiederholungsversuche festgestellt werden und zeigt, dass bei Materialien höherer Dichte bzw. größerem Anteil des Residuums auch während eines Flammenbrandes hohe CO-Freisetzungsrates erreicht werden können.

Es bleibt festzuhalten, dass besonders die Phase nach Erlöschen des Flammenbrandes zu einer signifikanten CO-Emission beiträgt. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass die Zeitdauer der Nachbrandphase bei Holzfaserdämmstoffen durch eine 40 % höhere (Brennstoff-)Dichte in etwa verdoppelt wird.

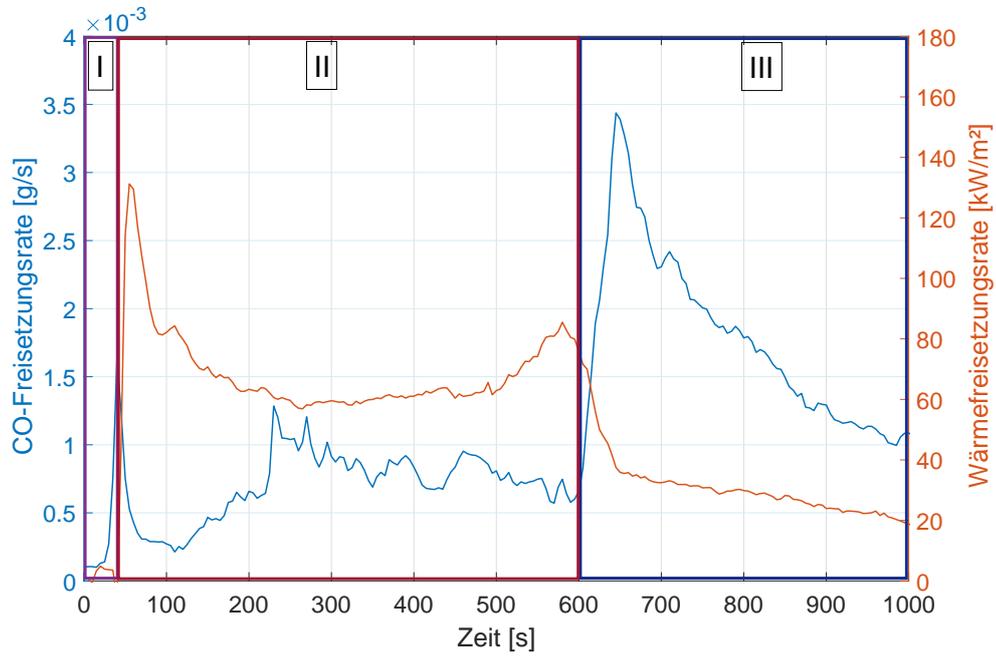


Abbildung 6.5: CO-Freisetzungsrates [g/s] und Wärmefreisetzungsrates [kW/m²] von HFD-A bei 25 kW/m² Wärmestromdichte

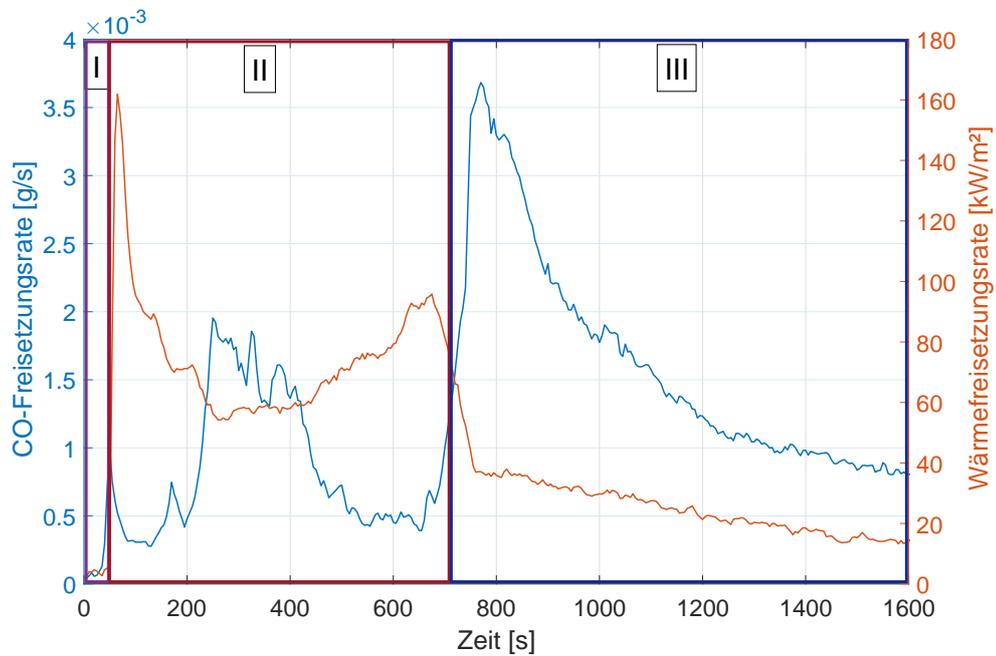


Abbildung 6.6: CO-Freisetzungsrates [g/s] und Wärmefreisetzungsrates [kW/m²] von HFD-B bei 25 kW/m² Wärmestromdichte

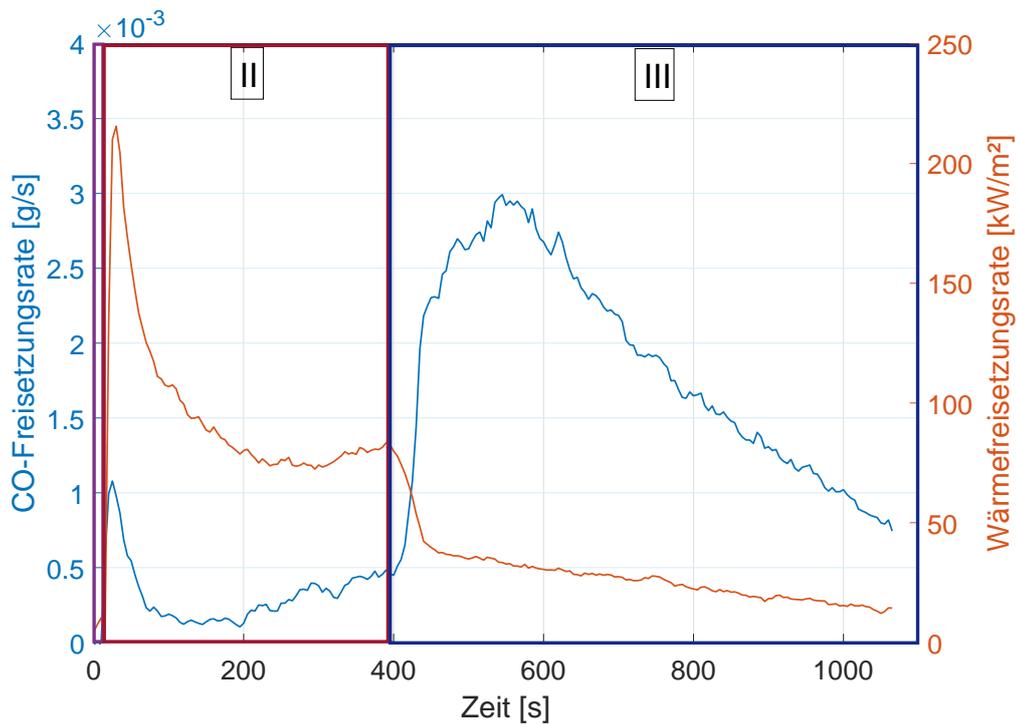


Abbildung 6.7: CO-Freisetzungsrates [g/s] und Wärmefreisetzungsrates [kW/m²] von HFD-A bei 50 kW/m² Wärmestromdichte

50 kW/m² Wärmestromdichte *Abbildung 6.7* zeigt die Brandphasen von HFD-A bei einer Bestrahlungsintensität von 50 kW/m². Mit der Erhöhung der Wärmestromdichte auf 50 kW/m² verringert sich der Zeitpunkt der Entzündung von 30 s auf 5 s, wodurch die Aufheizphase nur noch einen minimalen Anteil der Gesamtversuchszeit ausmacht. Weiterhin verkürzt sich der Zeitpunkt des Erlöschens bei HFD-A um 240 s. Ursache ist die Erhöhung der Wärmefreisetzungsrates in Phase II von 50 kW/m² auf durchschnittlich 85 kW/m² sowie einer damit verbundenen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Massenverlustrate. Die CO-Ausbeute verringert sich im Mittel geringfügig um 1 g/kg(Br), da während Phase II eine vollständigere Verbrennung vorliegt, dafür jedoch eine längere Abklingphase mit hohen CO-Freisetzungsrates erreicht wird. Besonders zu beachten ist jedoch weiterhin die Nachbrandphase, in der bei HFD-A im Mittel 1,9 mg/s und bei HFD-B durchschnittlich 2 mg/s Kohlenmonoxid freigesetzt werden.

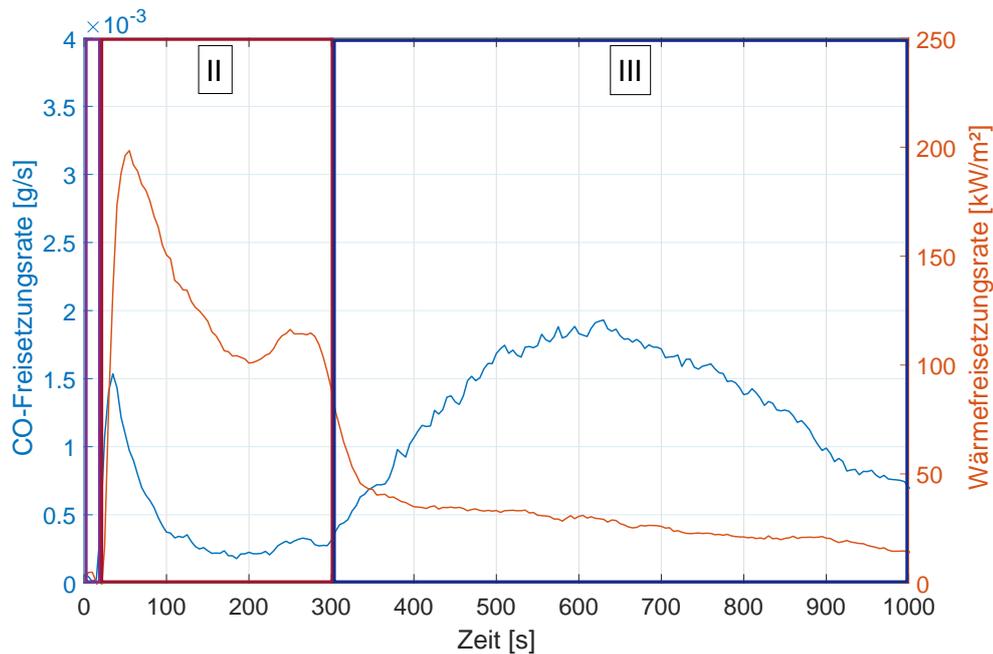


Abbildung 6.8: CO-Konzentration [ppm] und Wärmefreisetzungsrates [kW/m²] von HFD-A bei 75 kW/m² Wärmestromdichte

75 kW/m² Wärmestromdichte [Abbildung 6.8](#) zeigt die Brandphasen von HFD-A bei einer Bestrahlungsintensität von 75 kW/m². Im Vergleich zu 50 kW/m² treten nur noch wenige Veränderungen hinsichtlich der Wärmefreisetzungsrates sowie der Massenverlustrate auf. Die mittlere CO-Freisetzung während der Brandphase beträgt sowohl von HFD-A als auch von HFD-B 0,4 mg/s. Da während der Hauptbrandphasen bei beiden Bestrahlungsintensitäten bereits eine nahezu vollständige Verbrennung vorliegt, sinkt die CO-Freisetzungsrates im Mittel vorwiegend in der Abklingphase ab. Die Zeitspanne der Hauptbrandphase verkürzt sich bei HFD-A um weitere 60 Sekunden auf durchschnittlich 330 s. Bei HFD-B verkürzt sich die Branddauer von 480 auf etwa 420 s. Da durch die hochenergetische Wärmestrahlung nahezu sämtliche Pyrolysegase vollständig zu CO₂ oxidiert werden, steigt die CO₂-Produktion weiter an. Der Einfluss der Bestrahlungsintensität auf die CO-Freisetzung nimmt mit steigender Wärmestromdichte weiter ab. In der Abklingphase, wird im Vergleich zu 50 kW/m², eine mittlere Freisetzungsrates von 1,3 mg/s bei beiden Dämmstoffen erreicht. Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass sich die dichtespezifischen Unterschiede beider Holzfaserdämmstoffe mit steigender Wärmefreisetzungsrates nivellieren. Die Diagramme für HFD-B bei 50 und 75 kW/m² sind in den [Abbildungen 6.9](#) und [6.10](#) dargestellt.

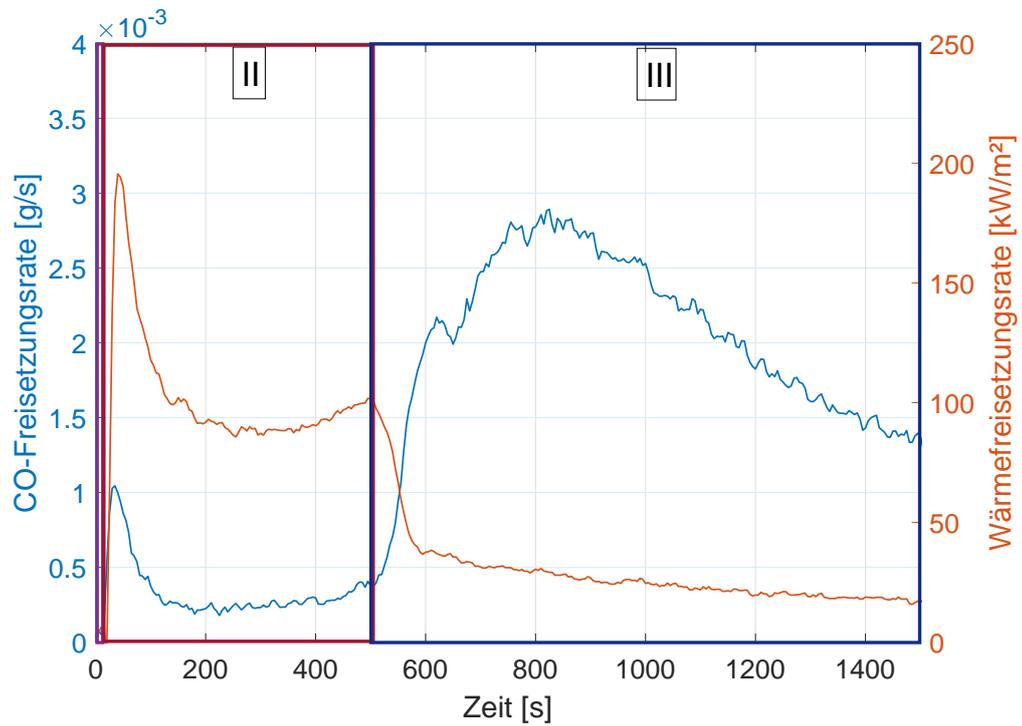


Abbildung 6.9: CO-Freisetzungsrate [g/s] und Wärmefreisetzungsrate [kW/m²] von HFD-B bei 50 kW/m² Wärmestromdichte

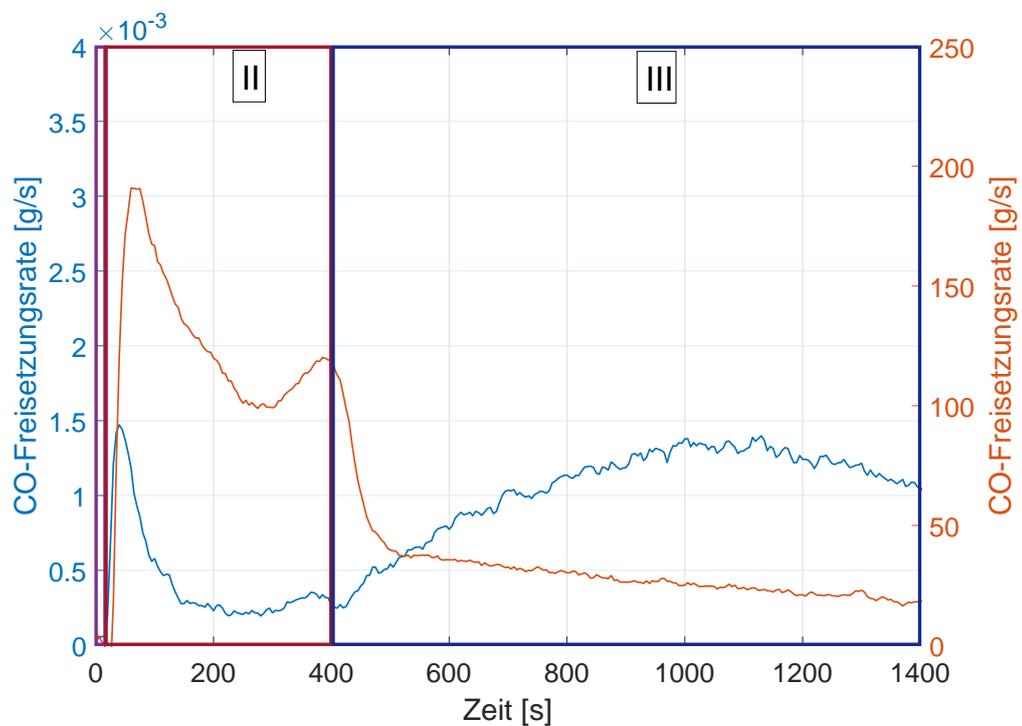


Abbildung 6.10: CO-Konzentration [ppm] und Wärmefreisetzungsrate [kW/m²] von HFD-B bei 75 kW/m² Wärmestromdichte

6.3 Massenverlustrate und CO-Ausbeute

Betrachtet man die CO-Freisetzung in ppm beziehungsweise in [g/s] im Vergleich zur Massenverlustrate, so lässt sich für den Schwelbrand eine deutliche Korrelation beider Größen feststellen. In [Abbildung 6.11](#) ist die CO-Freisetzung der gemittelten Massenverlustrate gegenübergestellt. Da das Signal der Massenverlustrate - messtechnisch bedingt - starken Schwankungen durch Auftriebseffekte unterliegt, wird zunächst ein gleitender Durchschnitt der Funktion 7. Ordnung gebildet, sodass sich eine ausreichende Genauigkeit einstellt.

Der zentrierte gleitende Mittelwert $\bar{x}(t)$ zum Zeitpunkt t ergibt sich somit anhand von [Gleichung 6.2](#):

$$\bar{x}(t) = \frac{1}{7}(x_{(t-3)} + x_{(t-2)} + x_{(t-1)} + x_{(t)} + x_{(t+1)} + x_{(t+2)} + x_{(t+3)}) \quad (6.2)$$

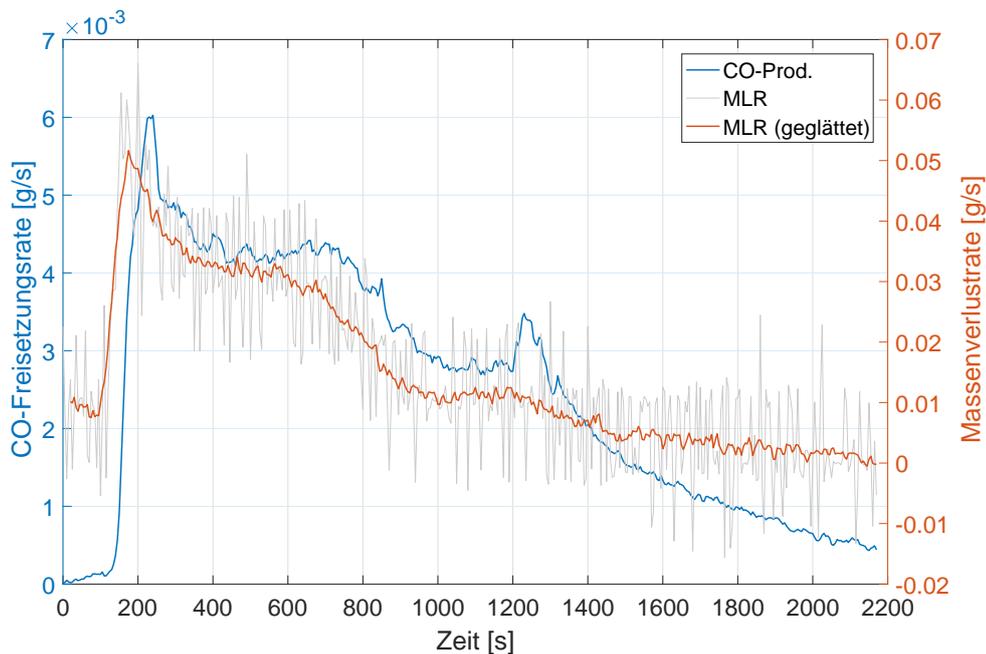


Abbildung 6.11: CO-Freisetzung [g/s] und geglättete Massenverlustrate [g/s] von HFD-A bei 15 kW/m²

Um die Korrelation beider Messwerte genauer zu untersuchen, wird ein Quotient gebildet, der dem momentanen CO-Yield entspricht:

$$Y_{CO}(t) = \frac{CO_P(t)}{MLR(t)} = \frac{[g_{CO}/s]}{[g_{Br}/s]}$$

Besteht eine deterministische Abhängigkeit zwischen beiden Größen, so ist es prinzipiell möglich, die CO-Freisetzung anhand der Massenverlustrate zu bestimmen. Die Massenverlustrate könnte dann durch ein geeignetes numerisches Modell berechnet werden, sodass die Schadstoff-Freisetzung über Yields gekoppelt werden kann.

Ein Ansatz für das entsprechende Modell wird im [Kapitel 7](#) vorgestellt. Der in [Abbildung 6.12](#) dargestellte Verlauf der berechneten CO-Yields lässt vermuten, dass innerhalb bestimmter Brandphasen eine funktionale Abhängigkeit zwischen beiden Werten besteht.

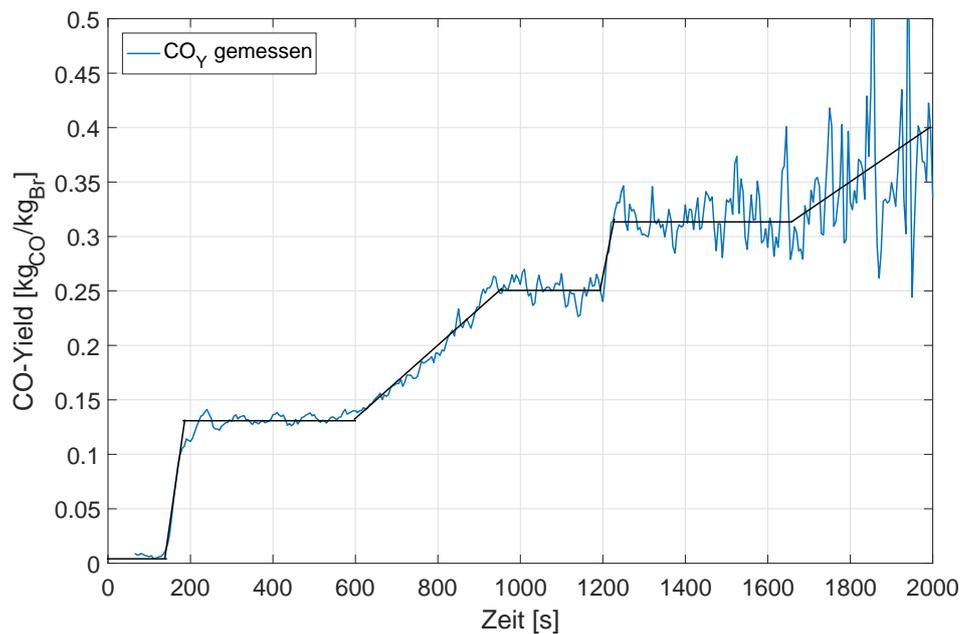


Abbildung 6.12: Zeitabhängiger Verlauf des CO-Yields von HFD-A bei 15 kW/m²

Innerhalb der Zeit von 200 bis 600 Sekunden sowie von 1000 bis 1200 Sekunden besteht ein nahezu konstantes Verhältnis von CO-Produktion und Massenverlustrate. Vor, zwischen und nach diesen beiden Zeitphasen ist aufgrund des Kurvenverlaufes ein proportionaler Anstieg der CO-Freisetzung mit unterschiedlichen Gradienten anzunehmen. Da gegen Versuchsende zunehmend weniger Masse umgesetzt wird, steigt der systematische Messfehler der Massenverlustrate weiter an, sodass eine exakte Bestimmung des Verhältnisses ab 1200 Sekunden erschwert und in der Abklingphase nicht mehr möglich ist. Der Verlauf des CO-Yields wurde in ähnlicher Form auch für HFD-B und Kirschholz beobachtet, sodass von einer reproduzierbaren Korrelation ausgegangen werden kann.

Im Hinblick auf das in [Unterabschnitt 3.4.3](#) vorgestellte Pyrolysemodell von *Shi LONG* für Holz, wird auch hier von einem Zusammenhang von CO-Freisetzung und Massenverlust ausgegangen. Betrachtet man die chemische Reaktionsgleichung zur Entstehung von Kohlenmonoxid bei Schwelbränden mit Holzfaserdämmstoffen, so besteht eine eindeutige Abhängigkeit der CO-Freisetzung von der umgesetzten Masse:



$$\frac{dm_{CO}}{dt} \sim \frac{dm_{Br}}{dt} * Y_{CO}(t) \quad (6.4)$$

- m_{CO} - Masse Kohlenmonoxid [kg]
- m_{Br} - Brennstoffmasse [kg]
- Y_{CO} - CO-Yield/Ausbeute [kg/kg]

Aufgrund dieser Betrachtung ist nicht nur von einer Korrelation, sondern von einem realen Kausalzusammenhang beider Größen auszugehen, die im Folgenden mathematisch dargestellt werden soll. Es wird eine Funktion gesucht, die den Verlauf des CO-Yields in Abhängigkeit der Zeit approximativ beschreibt. Hierzu werden anhand der Funktion in [Abbildung 6.12](#) Mittelwerte und Proportionalitätsfaktoren über alle Wiederholungsversuche bestimmt. Es ergibt sich eine diskrete Funktion $f(t) = Y_{CO}$ nach [Gleichung 6.5](#). Für den Abschnitt zwischen 600 und 900 Sekunden wurde eine lineare Regression nach $y = mx + b$ durchgeführt.

$$f(t) = \begin{cases} 0,13 & \text{für } t_{Schwelbeginn} < x \leq 600 \\ 0,0004 * t - 0,11 & \text{für } 600 < x \leq 900 \\ 0,25 & \text{für } 900 < x \leq 1200 \\ 0,32 & \text{für } 1200 < x \leq 1500 \\ 0,35 & \text{für } 1500 < x \leq t_{Ende} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (6.5)$$

Zur Überprüfung der berechneten Approximationsgleichung wird die gemessene Massenverlustrate desselben Versuches mit der ermittelten Funktion $f(t)$ nach [Gleichung 6.4](#) multipliziert. Die ermittelte Näherungslösung wurde in [Abbildung 6.13](#) dargestellt und mit der tatsächlichen CO-Freisetzungsrates aus den Versuchen ermittelt.

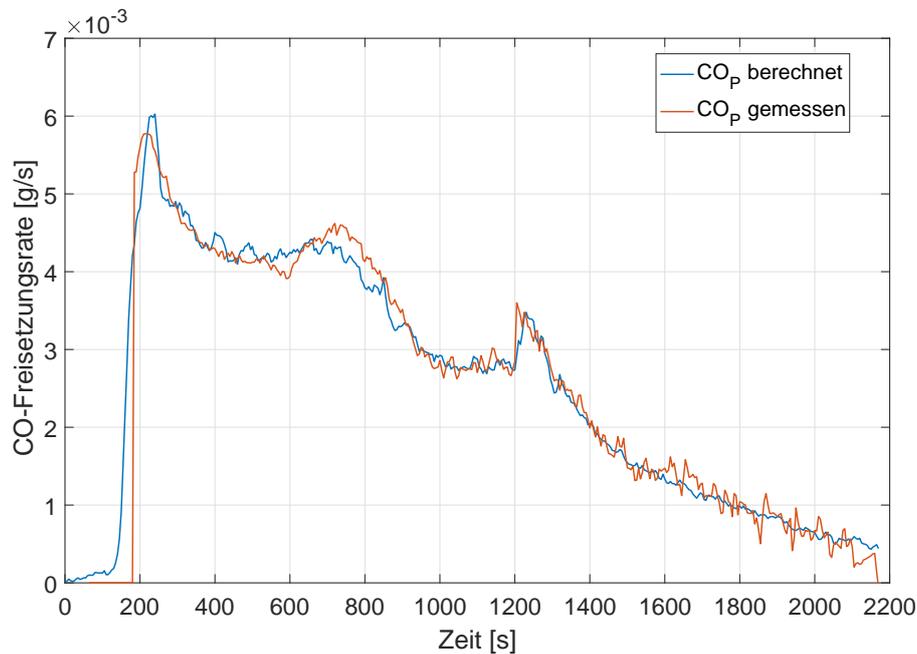


Abbildung 6.13: Vergleich des gemessenen und berechneten CO-Yields von HFD-A bei 15 kW/m^2

Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte, womit bewiesen wurde, dass die CO-Produktion anhand der Massenverlustrate und einem genäherten CO-Yield beschrieben werden kann.

Um jedoch die Reproduzierbarkeit beziehungsweise die globale Anwendbarkeit des ermittelten CO-Yields zu überprüfen, wird die Funktion $f(t)$ nun auf weitere Wiederholungsversuche von HFD-A bei 15 kW/m^2 angewandt. Hierzu werden lediglich Zeitpunkt des Schwelbeginnes (maximaler Anstieg der Wärmefreisetzungsrate) sowie Zeitpunkt des Versuchsendes in [Gleichung 6.5](#) angepasst, da es zwischen den Versuchen kleine Unterschiede hinsichtlich der Versuchszeiten gab. Anschließend wird die Funktion $f(t)$ mit der gemessenen Massenverlustrate des Wiederholungsversuches verrechnet und mit der tatsächlichen CO-Freisetzungsrate in [Abbildung 6.14](#) verglichen.

Zur weiteren Validierung des analytischen Modells wird die Berechnung der Approximierungsfunktion nun für den Dämmstoff HFD-B durchgeführt. Der tatsächliche CO-Yield sowie die Approximationsfunktion sind in [Abbildung 6.15](#) dargestellt. Aufgrund der höheren Dichte ist die Versuchszeit insgesamt länger, zudem verlaufen die Anstiege zwischen den Plateaus zunehmend flach. Es sind ebenfalls vier Plateaus zu erkennen. Somit ergibt sich gleichermaßen ein guter linearer Zusammenhang zwischen CO-Yield und Massenverlustrate.

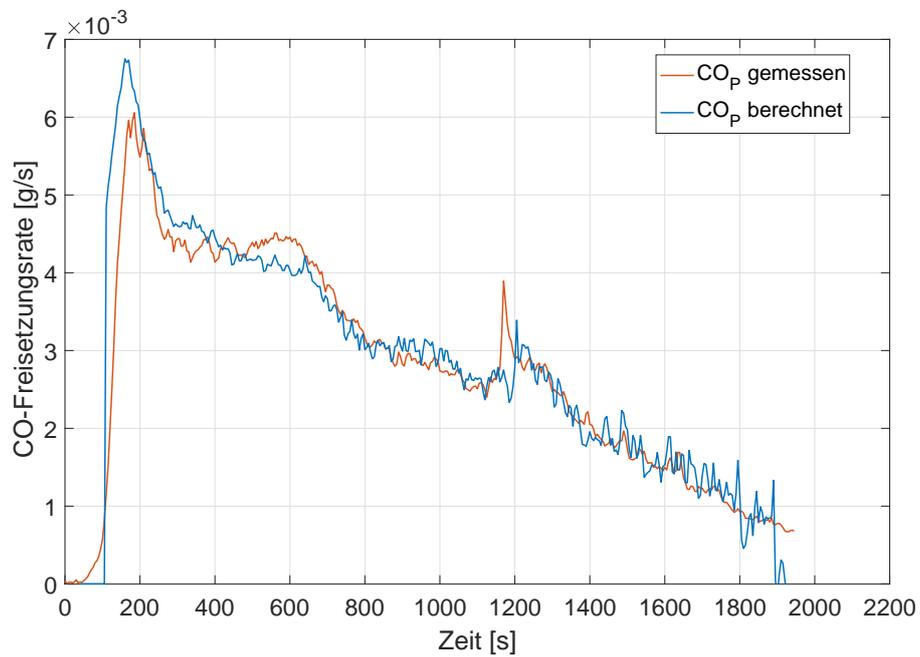


Abbildung 6.14: Vergleich des gemessenen und berechneten CO-Yields von HFD-A bei 15 kW/m^2 , Wiederholungsversuch

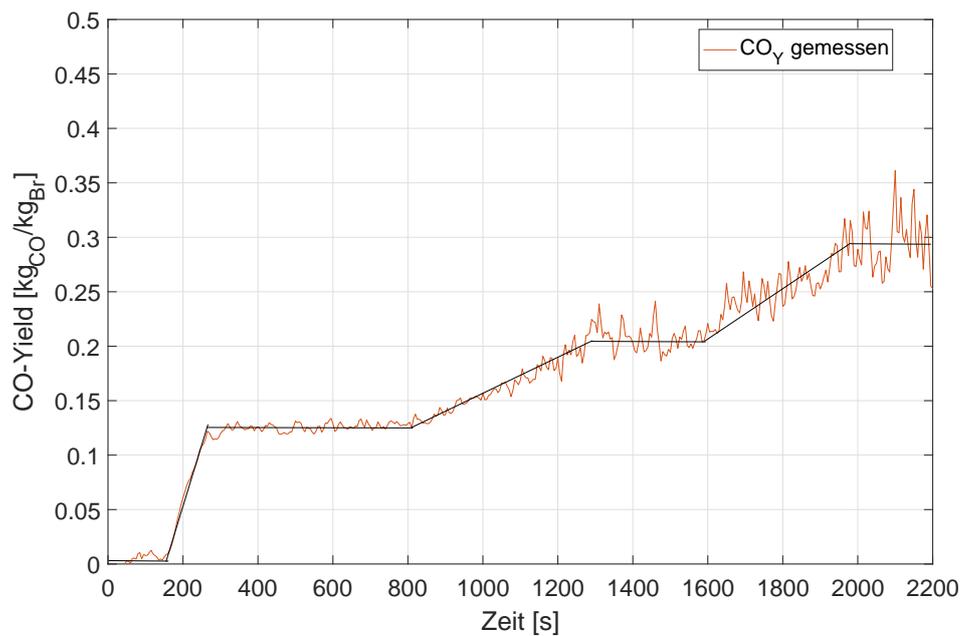


Abbildung 6.15: Zeitabhängiger Verlauf des CO-Yields von HFD-B bei 15 kW/m^2

Abbildung 6.16 zeigt den zeitlichen Verlauf des CO-Yields von HFD-A bei 50 kW/m^2 . Es kann davon ausgegangen werden, dass der CO-Yield aufgrund der vollständigen Oxidation während der Brandphase nahe Null liegt. Nach dieser Phase steigt der Wert jedoch logarithmisch an und fällt im Verlauf der Abklingphase linear ab. Die Schwankungen sind hier ebenfalls messtechnisch durch die Massenverlustrate bedingt.

Die ermittelte CO-Yield-Funktion konnte für alle Wiederholungsversuche von HFD-A und HFD-B bei 15 kW/m^2 validiert werden, sodass die CO-Freisetzung erfolgreich quantifiziert werden konnte. Die Funktion des CO-Yields könnte somit nach erfolgter experimenteller Bestimmung als potenzielle Grundlage für numerische Schwelbrand-Modelle zur Beschreibung der Abhängigkeit zwischen Massenverlustrate und CO-Freisetzung verwendet werden. Der Brandverlauf kann hierzu, wie in Abschnitt 5.3.1 dargestellt, in mehrere Brandphasen unterteilt werden. Während im gezeigten Beispiel Mittelwerte als Approximation verwendet werden, sollten aufgrund der Schwankungen bei sicherheitsrelevanten Betrachtungen die Maxima innerhalb der jeweiligen Brandphase verwendet werden. Bei der Anwendung auf höhere Wärme-freisetzungsraten sind dem vorgestellten System jedoch Grenzen gesetzt, da hier wie in Abbildung 6.16 dargestellt, nicht mehr von einer linearen Abhängigkeit ausgegangen werden kann.

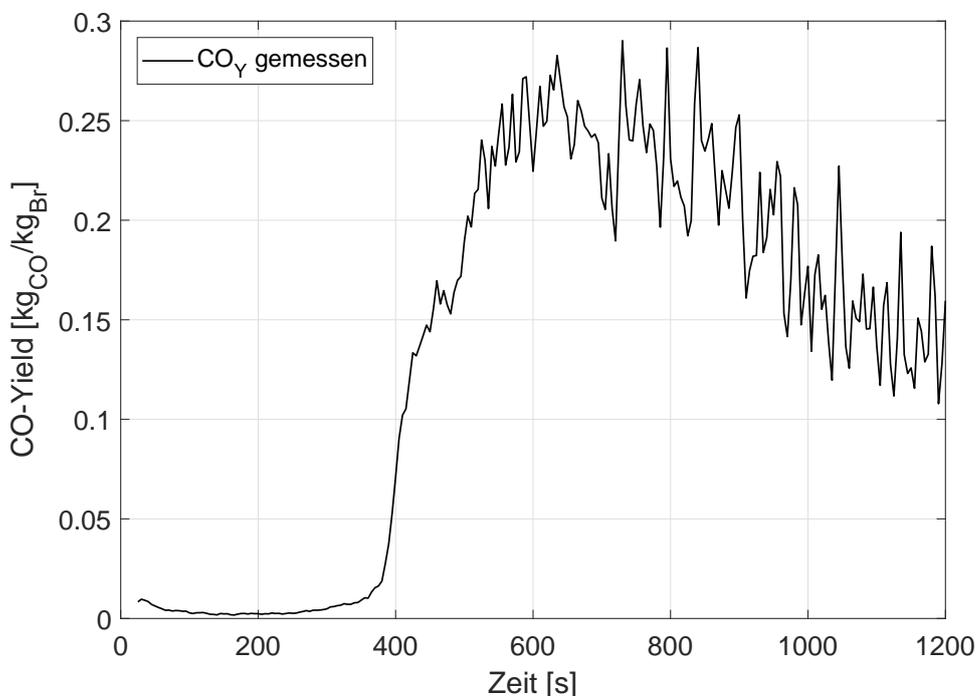


Abbildung 6.16: Zeitabhängiger Verlauf des CO-Yields von HFD-A bei 50 kW/m^2

6.4 CO/CO₂-Verhältnis

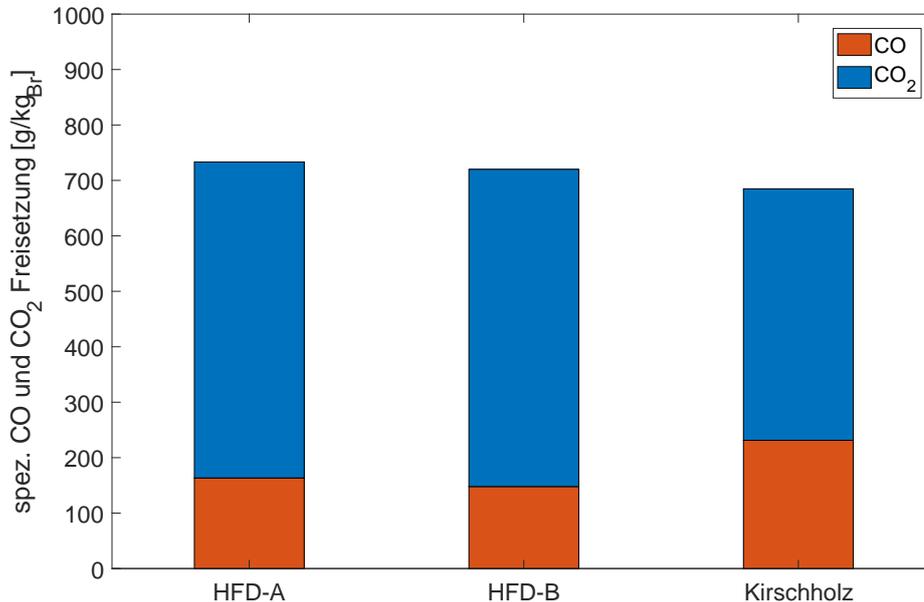


Abbildung 6.17: Mittlere brennstoffspezifische CO- und CO₂-Freisetzung bei 15 kW/m²

Betrachtet man die spezifische Kohlenstoffdioxid-Emission bei 15 kW/m² Wärmestromdichte, so wird deutlich, dass das CO/CO₂-Verhältnis mit einem Wert von 0,51 bei Holz deutlich höher liegt, als HFD-A (0,29) beziehungsweise HFD-B (0,26). Eine mögliche Ursache stellt die höhere Dichte von Holz und eine damit verbundene Verringerung der Diffusivität dar. Weiterhin ist davon auszugehen, dass der Polymerisationsgrad von Holz gegenüber Holzfaserdämmstoffen deutlich erhöht ist. Diese und weitere Einflussfaktoren führen zu einer unvollständigeren Verbrennung und somit zu einem Anstieg der CO-Emission.

Es lässt sich jedoch ebenfalls feststellen, dass der Dichteunterschied zwischen den beiden ansonsten gleichartigen Holzfaserdämmstoffen nur einen geringen Einfluss auf die massenbezogene CO-Freisetzung über den gesamten Schwelprozess hat. Beim Vergleich der Versuche bei 15 und 50 kW/m² Wärmestromdichte in den Abbildungen 6.18 und 6.19 wird deutlich, dass die Entzündung der Proben einen signifikanten Einfluss auf die Freisetzung von Kohlenmonoxid und -dioxid hat. Während beide Größen bei einem Schwelbrand innerhalb der Aufheiz- und Hauptbrandphase in einem nahezu konstanten Verhältnis stehen, steigt die CO-Freisetzung nach Erlöschen eines Flammenbrandes spontan an.

Während eines Schwelbrandes ist die Freisetzung beider Größen stark vom Massenverlust abhängig. Sofern mehr Masse freigesetzt wird, erfolgt ein Anstieg der CO-Freisetzung. Bei zunehmender Verkohlung sowie in der Nachbrandphase sinken beide Werte ab, da weniger Masse oxidiert wird.

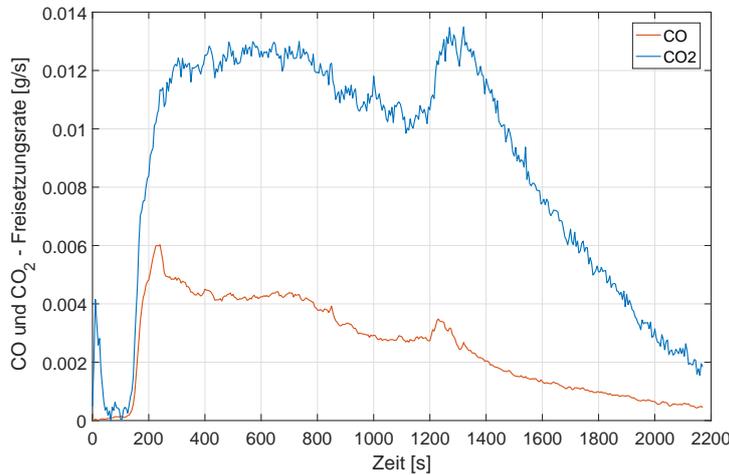


Abbildung 6.18: CO- und CO₂- Freisetzungsrate von HFD-A bei 15 kW/m²

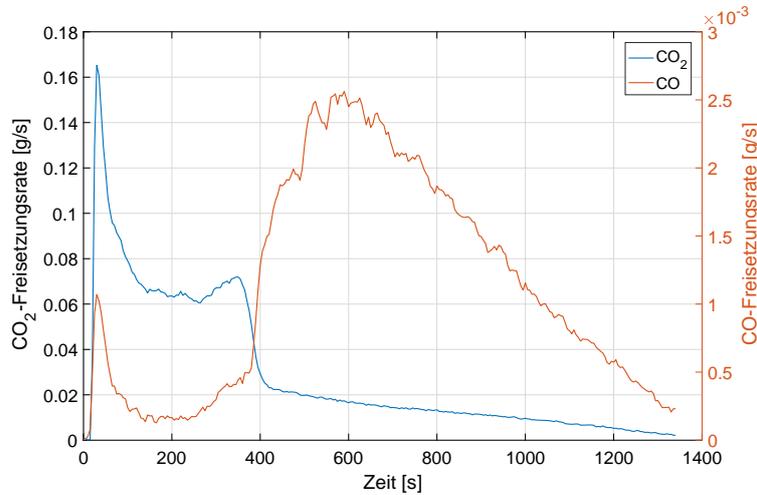


Abbildung 6.19: CO- und CO₂- Freisetzungsrate von HFD-A bei 50 kW/m²

Sobald jedoch eine Entzündung vorliegt, steht ausreichend thermische Energie zur Verfügung, um den kohlenstoffhaltigen Brennstoff in einer Diffusionsflamme vollständig zu CO₂ zu oxidieren, sodass die CO-Produktion gegen Null tendiert. Der Peak beider Messwerte entsteht mutmaßlich durch die kurzfristige Zündung der über dem Brennstoff vorhandenen Pyrolysegase sowie dem bereits thermisch aufbereiteten Brennstoff an der Probenoberfläche. Durch die anschließende Verkohlung wird erneut weniger CO₂ produziert, bis es schließlich nach einem erneuten Aufflammen zum Erlöschen der Probe kommt.

Im Anschluss erfolgt eine unvollständige Verbrennung der Brennstoffmasse über einen Zeitraum von circa 10 Minuten, in welcher die Freisetzungsrates in etwa der Hälfte der CO-Freisetzung bei 15 kW/m^2 während der Schwelbrandphase entspricht. Es ergibt sich eine mittlere CO-Freisetzung von $0,3 \text{ mg/s}$ für die Phase zwischen Entzündung (ignition) und Erlöschen der Flamme (flameout), sodass sich eine zu vernachlässigende CO-Freisetzung von $0,1 \text{ g}$ ergibt. Die von *LONG et.al.* formulierte Näherung für Holz-Pyrolysemodelle nach [Gleichung 6.6](#) kann somit auch für Holzfaserdämmstoffe berücksichtigt werden.

$$Y_{CO} = 0 \Big|_{t_{\text{ignition}} < t_{\text{flameout}}} \quad (6.6)$$

Damit ergibt sich eine weitere wichtige Grundlage für die Anwendung eines Pyrolysemodelles, welches wiederum Zündkriterien (z.B. über eine Temperaturabhängigkeit) für die gasförmigen Pyrolyseprodukte enthält. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass mit Eintreten eines Flammenbrandes eine sofortige Reduktion von CO-Freisetzung und Brandzeit einhergeht, während die Massenverlustrate und die Brandausbreitungsgeschwindigkeit hingegen zunehmen. Besonders die Übertragbarkeit auf eine reale Fassadengröße und die dortigen Auswirkungen einer lokalen Sauerstoffzufuhr durch Öffnungen, die im Wärmedämmverbundsystem immanent vorhanden sind oder aber während des Brandes z.B. durch Abplatzen entstehen, müssen dabei sorgfältig überprüft werden.

6.5 Verbrennungseffizienz

Zur Überprüfung der Abhängigkeit zwischen CO-Freisetzung und der Verbrennungseffizienz wurden beide Werte für den Bereich des 10 bis 90 %-igen Massenverlustes berechnet und für alle durchgeführten Versuche gegenübergestellt. Die Begrenzung des zu untersuchenden Zeitraumes auf den 10 bis 90 %-igen Massenverlust ermöglicht einen besseren Vergleich zwischen unterschiedlichen Materialien, da Differenzen in den Zündzeiten und der Abklingphase reduziert werden und die Hauptbrandphase stärker in den Fokus rückt.

[Abbildung 6.20](#) stellt CO-Yields und Verbrennungseffizienzen gegenüber. Um eine globale Aussage treffen zu können, wurden alle Materialien miteinander verglichen. Zunächst fällt auf, dass die meisten Versuche ab 25 kW/m^2 beziehungsweise mit Auftreten eines Flammenbrandes eine Verbrennungseffizienz nahe 1 aufweisen. Der Bereich niedriger Verbrennungseffizienz besteht somit hauptsächlich aus reinen Schwelbränden und bietet nur eine begrenzte Datenlage.

Weiterhin besteht zwischen den Versuchen innerhalb gleicher CO-Freisetzung eine deutliche Differenz in der Verbrennungseffizienz. Aus diesem Grund lässt sich mit den vorhandenen Versuchsdaten kein abschließender Zusammenhang zwischen beiden Größen bestimmen. Dennoch wurde der zu erwartende Trend bestätigt, nachdem die CO-Freisetzung mit sinkender Verbrennungseffizienz ansteigt. So vervierfacht sich im Mittel die CO-Freisetzung bei einer Reduktion der Verbrennungseffizienz von 1 auf 0,5. Bei einer Verbrennungseffizienz von weniger als 0,5 erreicht der CO-Yield im Vergleich zu einer vollständigen Verbrennung den Faktor 6. Die Indizien sprechen somit eher für eine quadratische als für eine lineare Abhängigkeit.

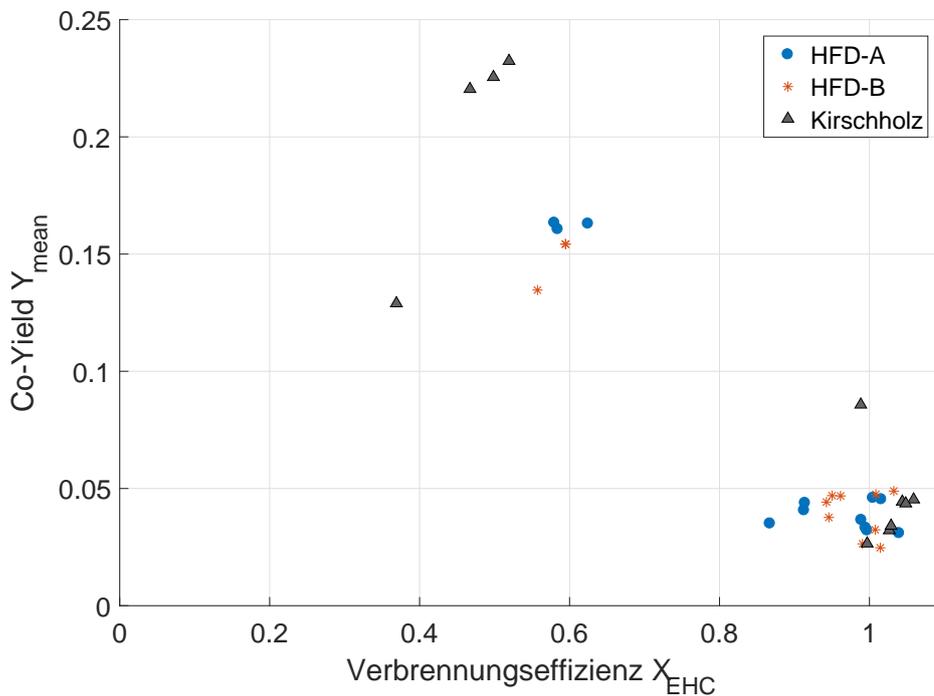


Abbildung 6.20: CO-Yields unterschiedlicher Materialien in Abhängigkeit der Verbrennungseffizienz χ innerhalb des 10-90 %-igen Massenverlustes

Nachfolgend sollen die Verbrennungseffizienzen von HFD-A, HFD-B und Kirschholz mit anderen Versuchsmaterialien verglichen werden. Beim Vergleich der ermittelten Versuchsdaten mit Verbrennungseffizienzen aus der Literatur müssen zwingend der Versuchsaufbau und die Art der Versuchsdurchführung beachtet werden. So existieren für die Materialien Polyurethan und Polystyrol Versuchsdaten nach *HAHN* für die Verbrennungseffizienz χ_{EHC} mit einer Materialstärke von 30 mm bei 50 kW/m² Bestrahlungsstärke, die nachfolgend betrachtet werden sollen [31]. Als Vergleich werden die Verbrennungseffizienzen χ_{EHC} der eigens durchgeführten Versuche bei 50 kW/m² herangezogen. Die Bestimmung erfolgt nach ISO 5660-1 innerhalb Zeit zwischen Entzündung und Erlöschen der Proben, weshalb die Verbrennungseffizienzen

von den Daten der vorherigen Bestimmung anhand des Massenverlust-Bereiches abweichen. Die vorliegende Berechnung beruht auf der Mittelung von drei Einzelversuchen mit Angabe der Standardabweichung der eigenen Versuche.

Tabelle 6.3: Bestimmung der Verbrennungseffizienz anhand effektiver Verbrennungswärme (EHC) bei 50 kW/m² mit Angabe der Wärmefreisetzungsrates für unterschiedliche Materialien

	EHC [MJ/kg]	χ_{EHC}
Probendicke 20 mm		
HFD-A	15,1 ± 0,9	0,89 ± 0,05
HFD-B	15,8 ± 0,3	0,92 ± 0,02
Kirschholz	13,1 ± 0,1	0,85 ± 0,01
Probendicke 30 mm		
Polystyrol	372,2	0,81
Polyurethan B1	20,3	0,33
Polyurethan B3	335,1	0,81

Kirschholz zeigt wie erwartet eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Verbrennungseffizienz, während es bei den Proben HFD-A und B zu deutlichen Schwankungen der effektiven Verbrennungswärme kommt. Durch Einbeziehung der Vor- und Nachbrandphase bei der Berechnung anhand der effektiven Verbrennungswärme sinken die Verbrennungseffizienzen der Versuchsproben im Vergleich zur vorherigen Bestimmung anhand des 10-90 %-igen Massenverlustes erwartungsgemäß ab. Alle durchgeführten Versuchsproben weisen bei 50 kW/m² ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Dämmstoffen Polystyrol sowie Polyurethan B3 vor, obwohl hier deutlich höhere Wärmefreisetzungsrates und effektive Verbrennungswärmen erreicht werden. Durch die gleichzeitig hohe Massenverlustrate der Kunststoffe liegt die Verbrennungseffizienz jedoch unterhalb der Holzfaserdämmstoffe. Eine Ausnahme bildet Polyurethan B1, welches aufgrund seiner flammenhemmenden Additive eine geringere Wärmefreisetzungsrates aufweist.

Die Bestimmung der Verbrennungseffizienz anhand der effektiven Verbrennungswärme nach ISO 5660-1 und der Vergleich mit anderen Dämmstoffen ist für einen Flammenbrand möglich. Da im Falle eines Schwelbrandes von Holzfaserdämmstoffen aufgrund der fehlenden Zündung jedoch kein Zündkriterium vorliegt, kann hierfür die Bestimmung innerhalb des 10-90 %-igen Massenverlustes als Alternative verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung eines CO-Kriteriums, ab welchem von einem selbstständigen Schwelvorgang ausgegangen werden kann. Anstelle einer Konzentrationsangabe, die in anderen Arbeiten verwendet wurde, könnte ebenfalls der CO-Yield als Kriterium verwendet werden. So war bei den vorliegenden Dämmstoffen von einem Schwelen auszugehen, sobald der CO-Yield 0,05 kg/kg(Br) überschritt.

6.6 Ventilationsbedingungen

Nachfolgend sollen das Schwelbrandverhalten und die CO-Emission anhand der Ventilationsbedingungen beurteilt werden. Ein guter Indikator für die Ventilation stellt hierbei der Sauerstoffverbrauch pro Masse verbrauchten Brennstoffes dar, der für die Versuchsserien A und B miteinander verglichen wurde. Für den Vergleich wurden die Ergebnisse aus Versuchsserie A mit einer Wärmestromdichte von 15 kW/m^2 herangezogen, da hier ebenfalls kein Flammenbrand auftrat.

Tabelle 6.4: Gesamt-Sauerstoffverbrauch/Total Oxygen Consumption und CO-Yield aus Versuchsserie A und B in kg pro kg verbrannter Masse

	Serie A (offen)		Serie B (gekapselt)	
	O ₂ -Verbrauch	CO-Yield	O ₂ -Verbrauch	CO-Yield
HFD-A	$0,770 \pm 0,019$	$0,163 \pm 0,02$	$0,096 \pm 0,014$	$0,061 \pm 0,04$
HFD-B	$0,762 \pm 0,026$	$0,148 \pm 0,09$	$0,143 \pm 0,025$	$0,051 \pm 0,04$
Kirschholz	$0,635 \pm 0,019$	$0,231 \pm 0,02$	-	-

Die Betrachtung der Standardabweichungen in [Tabelle 6.4](#) bestätigt eine sehr gute Reproduzierbarkeit des CO-Yields. So betrug die Abweichung in Versuchsserie A gemittelt bei lediglich 3 % und bei Versuchsserie B bei etwa 7 %. Die Abweichung des totalen Sauerstoffverbrauchs lag im Schnitt bei 8 % und stellt somit ebenfalls eine hinreichende Wiederholbarkeit dar. In [Abbildung 6.21](#) sind die Werte beider Versuchsserien gegenübergestellt worden. Weiterhin wurde ein Quotient gebildet, der die CO-Produktion pro kg verbrauchten Sauerstoffes (O_2C) angibt:

$$Y_{CO}(O_2) = \frac{Y_{CO}}{O_2C} = \left[\frac{kg_{CO}}{kg_{O_2}} \right] \quad (6.7)$$

Zunächst kann für Serie A festgestellt werden, dass die CO-Freisetzung in Abhängigkeit der Ventilation zwischen den Holzfaserdämmstoffen HFD-A und -B eine sehr gute Übereinstimmung von etwa $0,2 \frac{kg_{CO}}{kg_{O_2}}$ aufweist. Wie bereits in den vorherigen Analysen festgestellt, neigt Holz aufgrund seiner Struktur und Dichte zu einer unvollständigeren Verbrennung, sodass mehr Kohlenmonoxid entsteht und somit gleichzeitig weniger Sauerstoff als zur vollständigen Oxidation benötigt wird. Das $CO/(O_2C)$ Verhältnis liegt hier bei $0,36 \frac{kg_{CO}}{kg_{O_2}}$. Durch die verminderte Sauerstoffzufuhr in Versuchsserie B und einer verminderten Schwelintensität sank die spezifische CO-Produktion der Holzfaserdämmstoffe um ca. 60% ab. Der verbrauchte Sauerstoff sank ebenfalls, jedoch mit ca. 85 % im Schnitt deutlich stärker ab. Hierdurch steigt der $CO/(O_2C)$ -Quotient auf 0,35 bei HFD-A, beziehungsweise $0,63 \frac{kg_{CO}}{kg_{O_2}}$ bei HFD-B an.

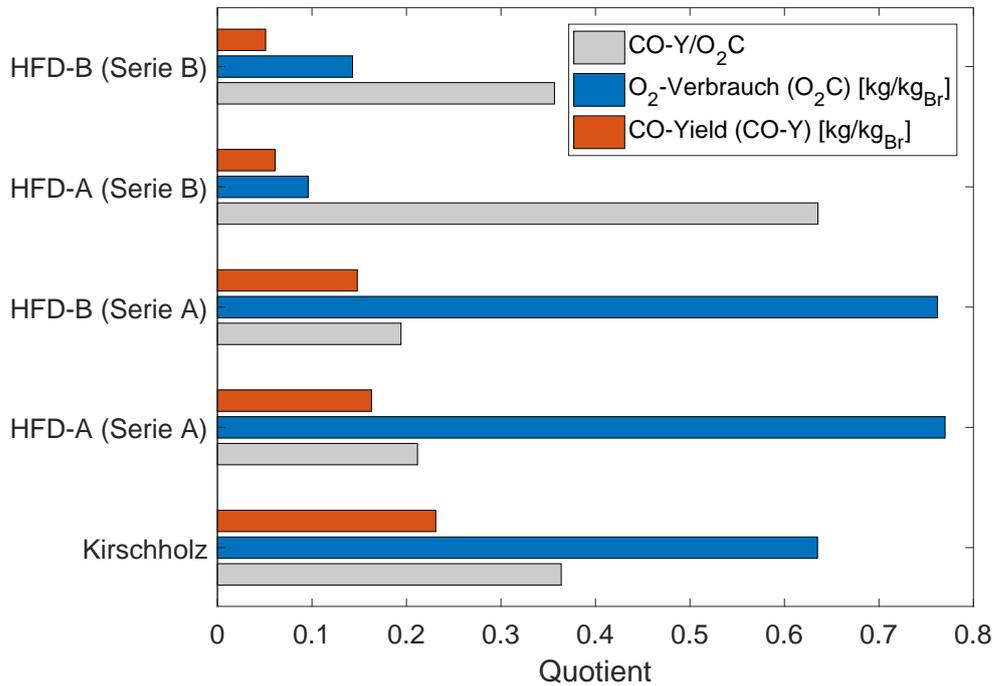


Abbildung 6.21: Spezifischer Sauerstoffverbrauch (O_2C), CO-Yield und CO/O_2C Verhältnis der drei Versuchsstoffe im Vergleich von Versuchsserie A (15 kW/m^2) und Versuchsserie B

Während Versuchsserie A brandlastgesteuert ist, hängt die Brandintensität von Versuchsserie B maßgeblich von der Ventilation ab. Es muss beachtet werden, dass der hier angegebene O_2 -Bedarf direkt aus dem verbrauchten Sauerstoff der Umgebungsluft resultiert. Weiterhin steht für die Oxidation der im Brennstoff enthaltene Sauerstoff zur Verfügung, der anhand der Elementaranalyse bestimmt wurde. Erwartungsgemäß würde die CO-Freisetzung bei einem unter-ventilierten Brand zunehmen. Da die Ventilation jedoch deutlich reduziert wurde und im Brennstoff nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht, um den im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid zu oxidieren, ist davon auszugehen, dass eine vorwiegend pyrolytische Zersetzung stattfindet.

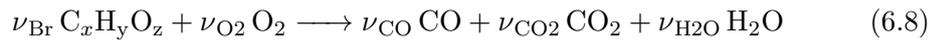
Die Möglichkeit, dem Brennstoff ausreichend Sauerstoff zuzuführen, ist aufgrund der Strömungsrichtung der Pyrolysegase, die entgegengesetzt vom Sauerstoff- bzw. Luftstrom verläuft, stark eingeschränkt. Weiterhin wurde bei allen Versuchen eine starke Verkohlung der Oberfläche festgestellt, welche eine zusätzliche Barriere bildet. Sobald der Probenkörper jedoch nach Versuchsende aufgedeckt wurde, kam es aufgrund der Sauerstoffzufuhr in etwa 50 % der Fälle zu einem spontanen Schwelbeginn mit vollständiger Verschmelzung der Probe. Zur genaueren Untersuchung wird

der spezifische Sauerstoffverbrauch untersucht und im folgenden Abschnitt einer stöchiometrischen Bilanzierung gegenübergestellt.

6.7 Stöchiometrische Bilanzierung

Anhand der folgenden Betrachtung soll der stöchiometrische Sauerstoffbedarf mit den experimentell gemessenen Werten verglichen werden, um Zusammenhänge zwischen der theoretischen und experimentellen Betrachtung zu untersuchen. Gegeben sei ein Brennstoff der Zusammensetzung $C_xH_yO_z$ mit einer Stoffmenge von ν_{Br} . Gesucht ist die Stoffmenge an Sauerstoff [mol], die zur Verbrennung von einem Mol Brennstoff stöchiometrisch erforderlich ist.

Auf Basis dessen wird eine stöchiometrische Bilanz für eine unvollständige Verbrennung nach folgender Reaktionsgleichung aufgestellt:



Aufgrund der Massenerhaltung wird ein lineares Gleichungssystem aufgestellt, dabei beziehen sich anhand der Reaktionsgleichung sämtliche Angaben auf ν_{Br} :

$$\nu_{O_2} = 0,5\nu_{CO} + \nu_{CO_2} - 0,5 * z + 0,5\nu_{H_2O} \quad (6.9)$$

$$x = n(C \text{ in Br}) = n(C \text{ in CO}) + n(C \text{ in CO}_2) = \nu_{CO} + \nu_{CO_2} \quad (6.10)$$

$$y_{CO/CO_2} = \frac{\nu_{CO}}{\nu_{CO_2}} \quad (6.11)$$

$$\nu_{H_2O} = \frac{y}{2} \quad (6.12)$$

Eine weitere Annahme besteht darin, dass der im Brennstoff enthaltene Wasserstoff vollständig zu H_2O und der Kohlenstoff zu CO oder CO_2 oxidiert wird. Durch die Bilanzierung der Anzahl der C-Atome im Brennstoffmolekül kann somit die maximal entstehende Stoffmenge von $CO + CO_2$ berechnet werden. Das Verhältnis von CO zu CO_2 wird durch den Quotienten y_{CO/CO_2} ausgedrückt und bildet die Variable. Einsetzen von [Gleichung 6.10](#) in [Gleichung 6.11](#) ergibt:

$$y_{CO/CO_2} = \frac{x - \nu_{CO_2}}{\nu_{CO_2}} = \frac{x}{\nu_{CO_2}} - 1$$

$$\nu_{CO_2} = \frac{x}{y_{CO/CO_2} + 1}$$

Anschließend werden das berechnete ν_{CO_2} sowie $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ aus 6.12 in Gleichung 6.9 eingesetzt. Der stöchiometrische Sauerstoffbedarf pro Mol Brennstoff in Abhängigkeit des CO/CO₂-Verhältnisses ergibt sich somit nach folgender Gleichung:

$$\frac{\nu_{\text{O}_2}}{\text{mol}_{Br}} = \frac{0,5x}{y_{\text{CO}/\text{CO}_2} + 1} + 0,5x + 0,25y - 0,5z \quad (6.13)$$

Für die berechnete Verhältnisformel $C_{1,72}H_{2,24}O$ von HFD-A kann nun der normierte Sauerstoffbedarf pro Mol Brennstoff berechnet werden. Dabei muss beachtet werden, dass die Summenformel und somit die molare Masse des tatsächlichen Moleküls nicht aus der Elementaranalyse bestimmt werden kann und sich somit nur der Wert des Sauerstoffbedarfes für das hypothetische Molekül $C_{1,72}H_{2,24}O$ ergibt. Aus der Beziehung in Gleichung 6.15 sowie der linearen Abhängigkeit des O₂-Bedarfes von der Stoffmenge des Brennstoffes in Gleichung 6.13 ergibt sich somit eine direkte Proportionalität des absoluten Sauerstoffbedarfes zur tatsächlichen Molekülmasse.

$$M_{real} = i * M_{EA} \quad (6.14)$$

$$\nu_{Br} = \frac{m_{Br}}{M_{real}} = \frac{m_{Br}}{i * M_{EA}} \quad (6.15)$$

Der absolute Wert kann bestimmt werden, sobald die Summenformel beziehungsweise die molare Masse des tatsächlichen Moleküles M_{real} vorliegt, anschließend wird die Gleichung 6.13 mit i multipliziert. Die Abhängigkeit der Parameter aus Gleichung 6.13 ist in Abbildung 6.22 dargestellt. Es ergibt sich eine hyperbolische Abnahme des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfes mit steigendem CO/CO₂-Verhältnis, da gleichzeitig die Vollständigkeit der Oxidation abnimmt.

Nachfolgend sollen die theoretisch ermittelten Werte mit den tatsächlichen Versuchsergebnissen verglichen werden. Hierzu sind verschiedene Umrechnungen der gemessenen Massenverlustrate, des Sauerstoffverbrauches sowie der CO- und CO₂-Emissionen erforderlich, um den Sauerstoffbedarf pro Mol Brennstoff zu normieren. Aufgrund der Schwankungen der Massenverlustrate, die durch Auftriebseffekte der Probe bedingt werden, wird nach Gleichung 6.2 zunächst eine Signalglättung mittels gleitendem Durchschnitt vorgenommen. Anschließend werden sämtliche massenbezogenen Messwerte [g/s] gemäß den Gleichungen 6.16 bis 6.18 in eine Stoffmenge pro Zeiteinheit umgerechnet.

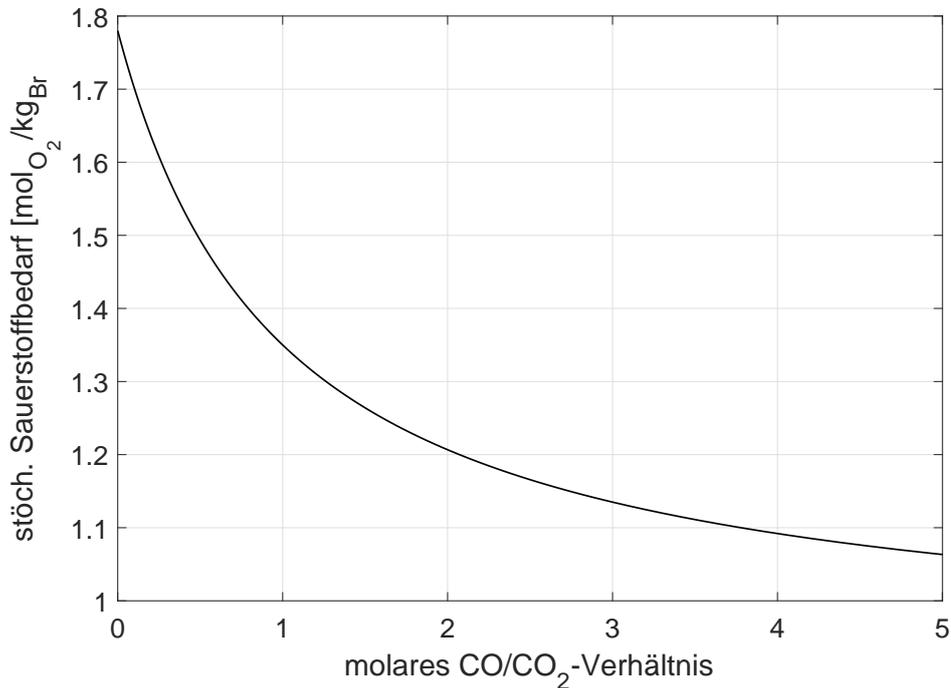


Abbildung 6.22: Stöchiometrisch berechneter (Mindest-)Sauerstoffbedarf und molares CO/CO₂-Verhältnis

$$\dot{n}_{Br} = \frac{\dot{m}_{Br}}{M_{EA}} \quad (6.16)$$

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{\dot{m}_{O_2}}{M_{O_2}} \quad (6.17)$$

$$\left[\frac{CO}{CO_2} \right]_{mol} = \frac{\dot{m}_{CO}}{\dot{m}_{CO_2}} * \frac{M_{CO_2}}{M_{CO}} \quad (6.18)$$

Anhand [Abbildung 6.23](#) ist ersichtlich, dass zwischen berechnetem und gemessenem Sauerstoffbedarf keine direkte Korrelation besteht. Die stöchiometrische Bilanzierung geht vereinfacht davon aus, dass CO, CO₂ und H₂O die alleinigen Reaktionsprodukte darstellen. Gerade zu Beginn des Schwelprozesses werden jedoch mutmaßlich große Mengen an nicht-oxidierten Pyrolysegasen wie Methan, Acrolein oder aber auch Ruß frei, die nicht in die Kohlenstoffbilanz einbezogen werden. Weiterhin wird nur von einer einzigen Reaktionskomponente und einer Primärreaktion ausgegangen. Wie in [Abschnitt 3.4](#) beschrieben, besteht der Pyrolyseprozess jedoch aus mehreren Parallel- beziehungsweise Konsektivreaktionen, sodass sämtliche Zwischenprodukte in den einzelnen Brandphasen betrachtet werden müssten. Durch den hohen Wassergehalt der Probe wird in der ersten Phase des Versuches ein hoher Massenverlust erreicht, während eine geringe Oxidation stattfindet.

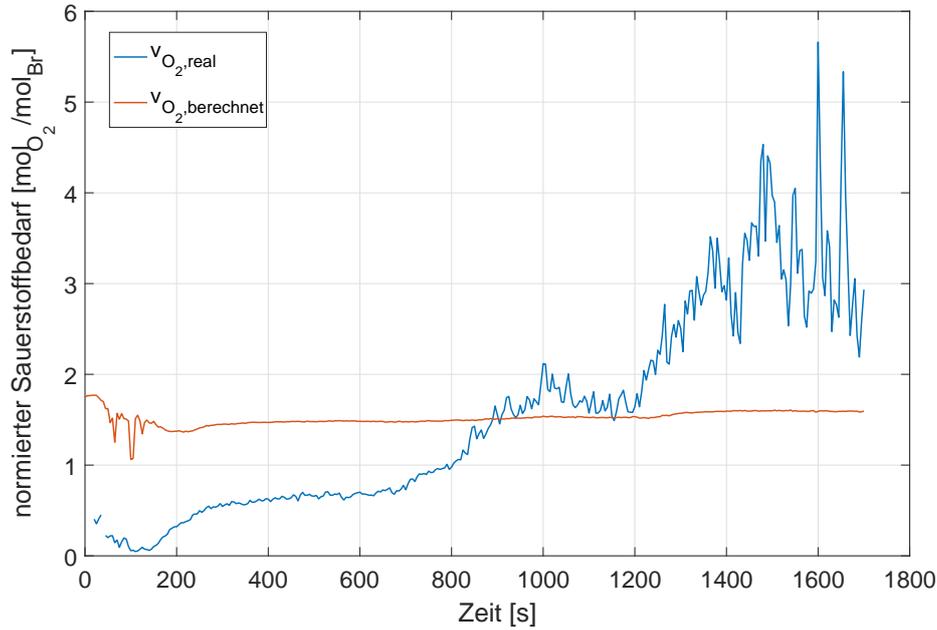


Abbildung 6.23: Vergleich von gemessenem und berechnetem Sauerstoffbedarf von HFD-A bei 15 kW/m²

Im späteren Brandverlauf befinden sich Folgeprodukte des Ausgangsstoffes mit geringerer Dichte in der Probe, die durch eine Oxidation zu einem starken Anstieg des Sauerstoffverbrauches bei niedrigem Stoffumsatz führen. Der gemessene, normierte Sauerstoffbedarf ist somit offensichtlich stark von der Massenverlustrate beziehungsweise dem Stoffumsatz abhängig, während der berechnete Sauerstoffbedarf nur geringen Schwankungen unterworfen ist. Ein weiterer Einflussfaktor sind unverbrannte Rückstände, die nicht in die Bilanzierung einfließen. Anderen Forschungsarbeiten ist zu entnehmen, dass die Rückstände von Holzfaserdämmstoffen einer Summenformel von etwa C_{5,15}H_{2,9}O entsprechen und somit einen deutlich erhöhten Kohlenstoffanteil aufweisen [39].

Tabelle 6.5: Berechneter stöchiometrischer Sauerstoffbedarf und gemessener Sauerstoffverbrauch in $\frac{mol_{O_2}}{mol_{Br}}$ bei 15 kW/m² Wärmestromdichte

15kW/m ²	$\nu_{O_2, calc}$	$\nu_{O_2, real}$	Diskrepanz	Prozentual
HFD-A (V1)	1,517	1,549	-0,032	2,1 %
HFD-A (V2)	1,517	1,773	-0,256	16,9 %
HFD-A (V3)	1,532	1,727	-0,205	13,4 %
HFD-B (V1)	1,615	1,465	0,150	0,93 %
HFD-B (V2)	1,621	1,736	-0,115	7,1 %
HFD-B (V3)	1,628	1,735	-0,107	6,6 %

Die Messergebnisse weichen um maximal 16,9 % zu den theoretisch hergeleiteten Werten ab, sodass der Vergleich des durchschnittlichen Sauerstoffbedarfes im Gegen-

satz zur Betrachtung einzelner Versuchszeiten verhältnismäßig gute Resultate erzielte. Die starken Abweichungen während der Versuchsdurchführung und der gleichzeitig guten Korrelation der Mittelwerte lassen sich durch die Berechnung selbst begründen. Während über den Versuchszeitraum durch partielle Oxidation eine Vielzahl verschiedener Reaktionsprodukte unterschiedlicher Elementgehalte ($C_xH_yO_z$) entstehen, stimmt die Bilanz über den gesamten Versuchszeitraum gut überein, da nahezu sämtliche Produkte bis zum Versuchsende umgesetzt wurden. Somit eignet sich die verwendete Methodik zur Abschätzung der stöchiometrischen Verhältnisse. Es konnte gezeigt werden, dass ein kausaler Zusammenhang zwischen empirischen Daten und theoretischer Bilanzierung besteht. Mögliche Ursachen für die unvollständigen Kohlenstoffbilanz sowie die entstehenden Pyrolysegase sollen im nächsten Abschnitt qualitativ untersucht werden.

6.8 Analyse weiterer Schadstoffe

Erste Studien des Wilhelm-Klauditz-Instituts für angewandte Holzforschung beschäftigten sich bereits mit dem Einfluss von Flammschutzmittel-Zusätzen in Holzfaserdämmstoffen [46]. So wurden anhand einer ATR-FTIR Spektroskopie als wesentliche polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) Fluoren und Phenanthren detektiert (siehe [Abbildung 6.24](#)). Weitere, zum Teil kanzerogene PAK wie Benzo[a]pyren, wurden ebenfalls in geringeren Konzentrationen festgestellt. Das wesentliche Ziel der Untersuchung war jedoch der Zersetzungsmechanismus von behandelten Holzfaserdämmstoffen, sodass im Folgenden eine Analyse weiterer Schadstoff-Komponenten anhand einer Cone-Kalorimeter/FTIR-Kopplung durchgeführt wird. Hieraus sollen sich in erster Linie Indizien für eine weiterführende Studie ergeben.

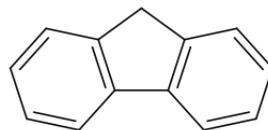


Abbildung 6.24: Strukturformel von Fluoren als Beispiel für einen niedermolekularen, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff

Zunächst sollen die aus den eigenen Versuchsdaten gewonnenen FTIR-Ergebnisse qualitativ ausgewertet werden. Hierzu werden alle Gasspezies betrachtet, die während der Versuche bei 15 oder 50 kW/m² eine mittlere Konzentration von 1 ppm im Abgas überschritten haben. Durch diese Abgrenzung können Einflüsse durch Verunreinigungen und Querempfindlichkeiten soweit wie möglich reduziert werden. Die vollständige Auflistung sämtlicher detektierter Gase befindet sich in Anhang [A.4](#).

HFD-A Die Auswertung der FTIR-Analyse von HFD-A ergibt abseits von CO- und CO₂ und H₂O im Wesentlichen folgende Rauchgaskomponenten:

- Methan (CH₄)
- Schwefeldioxid (SO₂)
- Formaldehyd (CH₂O)
- Methanol (CH₄O)

Die Bildung der Pyrolysegase Methan, Formaldehyd und Methanol sind dabei hauptsächlich auf den Ligninabbau zurückzuführen. Die aromatische Verbindung beginnt ab einer Temperatur von 230 °C mit der pyrolytischen Zersetzung, indem zunächst die Seitenketten vom Aromaten abgespaltet werden. Anschließend verbleiben oftmals Koksrückstände, die zum Teil ebenfalls als Ruß freigesetzt werden bzw. die Verkohlung der Oberfläche verursachen [23]. In der Anfangsphase des Schwelbrandes werden somit zunächst langkettige Kohlenwasserstoffe freigesetzt. Sobald die Temperatur an der Oberfläche ausreichend hoch ist, können vorwiegend kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Methan detektiert werden. Der Verlauf der Freisetzung ist ebenfalls von der typischen Verkohlung der Oberfläche sowie dem späteren Aufbrechen der Kohleschicht gekennzeichnet.

Tabelle 6.6: Gemessene Konzentrationen detektierter Gase ($\mu > 1$ ppm) für HFD-A mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima

Spezies	Schwelbrand			Flammenbrand		
	Max.	μ	σ	Max.	μ	σ
$\mu > 1$ ppm						
Methan	53,3	17,8	0,5	22,8	5,5	1,6
Schwefeldioxid	81,9	10,8	0,7	10,1	0,7	0,5
Formaldehyd	36,7	5,14	0,3	7	0,2	0,1
Methanol	18,8	1,92	0,01	0,1	0,1	3,1

Die Freisetzungsraten der Pyrolyse und Oxidationsprodukte sinkt bei einer Wärmestromdichte von 50 kW/m² deutlich ab, da hier vorwiegend eine vollständige Oxidation zu Kohlendioxid ermöglicht wird. Lediglich während der Verkohlungsphase konnten nennenswerte Konzentrationen an Methan gemessen werden. In der Elementaranalyse wurde für HFD-A ein Schwefelgehalt von 0,26 % festgestellt, welcher für die Entstehung von Schwefeldioxid verantwortlich ist. Besonders in der Anfangsphase wurden hier hohe Konzentrationen von 65 ppm registriert, die im weiteren Verlauf durch den Anstieg der Temperatur in den unteren Probenschichten zu einem weiteren Peak führt. Im Bereich niedrigerer Konzentration (< 10 ppm) wurden für HFD-A Spuren verschiedener Stickoxide (NO, NO₂ bzw. NO_x) im Abgas gemessen.

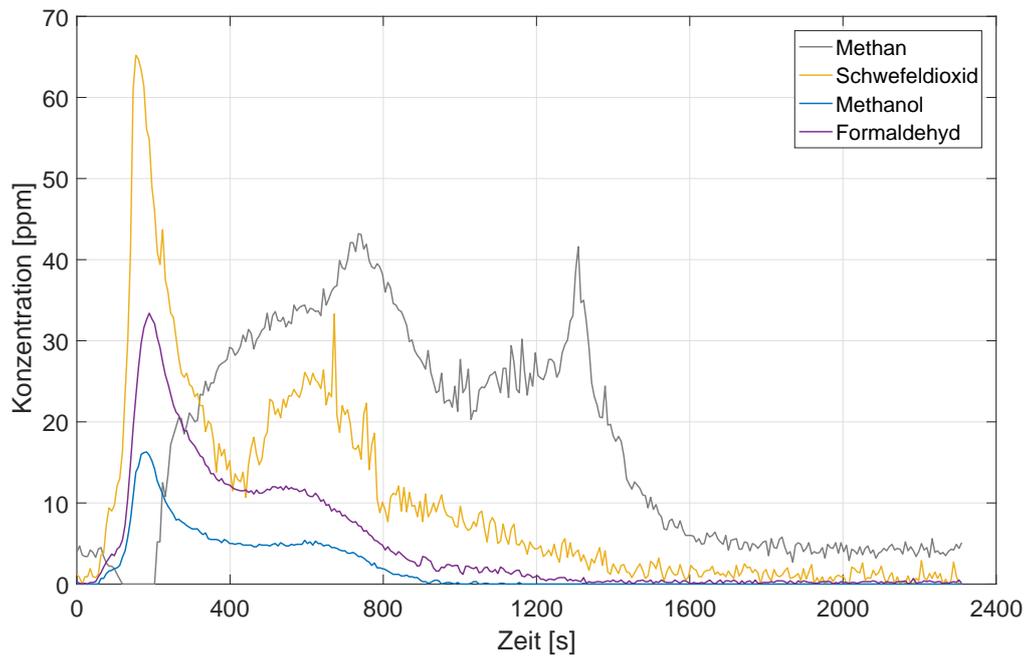


Abbildung 6.25: Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Schwelbrand von HFD-A

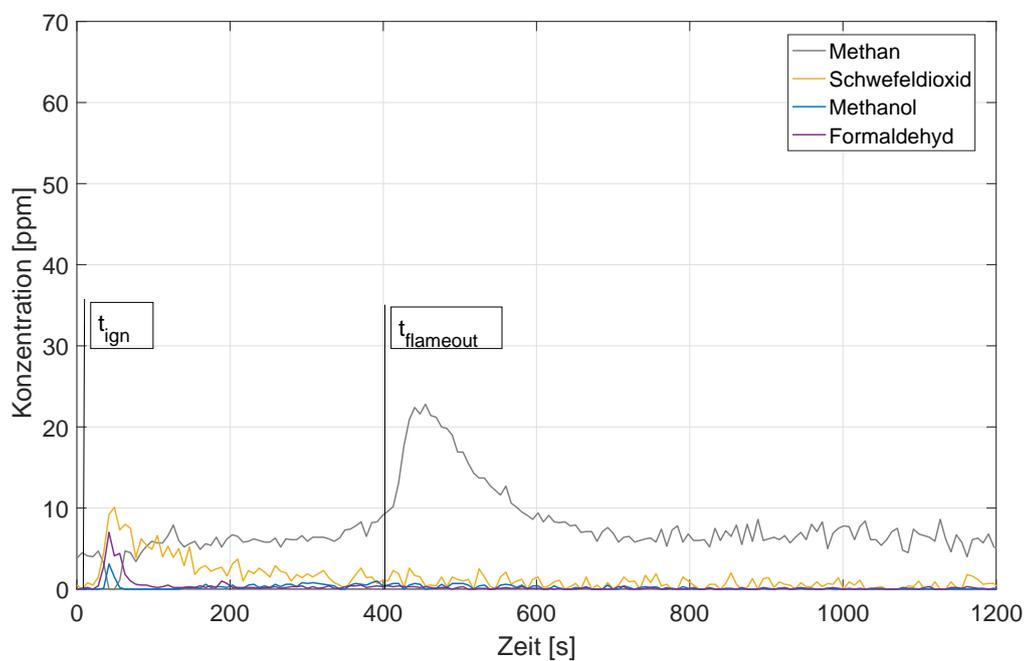


Abbildung 6.26: Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Flammenbrand von HFD-A

HFD-FR1 Die Auswertung der FTIR-Analyse von HFD-FR1 ergibt abseits von CO- und CO₂ und H₂O im Wesentlichen folgende Rauchgaskomponenten:

- Methan (CH₄)
- Schwefeldioxid (SO₂)
- Methanol (CH₄O)
- Cyanwasserstoff (HCN)
- Formaldehyd (CH₂O)

Im Vergleich zum unbehandelten Holzfaserdämmstoff HFD-A erreicht HFD-FR1 mit 6 %-igem Flammschutzmittel-Zusatz eine geringere mittlere Freisetzung der Pyrolyseprodukte Methan, Formaldehyd und Methanol. Für einen Vergleich soll die durch das Cone-Kalorimeter für den Schwelbrand berechneten mittleren Wärmefreisetzungsrate innerhalb des 10-90 %igen Massenverlustes bestimmt werden. Dieser liegt bei dem behandelten Holzfaserdämmstoff HFD-FR1 mit 13,1 kW/m² deutlich unterhalb von HFD-A (20,2 kW/m²). Als potenzieller Einfluss ist hierbei die inhibierende Wirkung des Flammschutzmittels zu nennen. Die Schwefeldioxidfreisetzung sinkt im Mittel ebenfalls um 30% ab, was ferner auf eine niedrigere Brandintensität und ggf. auf einen niedrigeren Schwefelgehalt zurückzuführen ist.

Tabelle 6.7: Gemessene Konzentrationen detektierter Gase ($\mu > 1$ ppm) für HFD-FR1 mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima

Spezies	Schwelbrand			Flammbrand		
	Max.	μ	σ	Max.	μ	σ
$\mu > 1$ ppm						
Methan	38,3	10,9	0,5	6,3	3,7	0,3
Schwefeldioxid	64,2	7,6	0,6	38,7	3,1	0,7
Methanol	22,6	5,1	0,1	0,7	0,1	0,1
Cyanwasserstoff	5,3	2,4	0,1	1,8	0,4	0,0
Formaldehyd	16,7	1,3	0,1	3,6	0,1	0,1

Als wesentlicher Unterschied ist für die flammschutzmittelhaltigen HFD die Freisetzung von Cyanwasserstoff (Blausäure) mit durchschnittlich 2,4 ppm während des Schwelbrandes zu nennen. Weiterhin entstehen während des Schwelens geringe Mengen Ammoniak ($\mu > 0,8$ ppm). Aus herstellerseitigen Angaben lässt sich entnehmen, dass dem Dämmstoff insgesamt 4 % Polyharnstoffe enthalten sind, die als Stickstoffquelle dienen. Weiterhin werden als Flammschutzmittel oftmals Ammoniumphosphate verwendet, die ebenfalls einen signifikanten Stickstoffanteil enthalten [26].

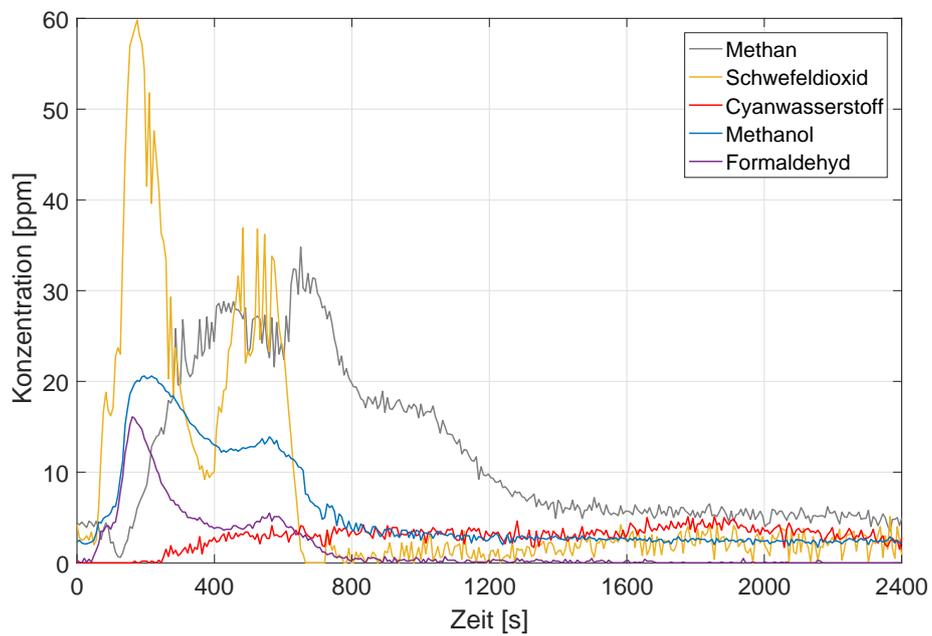


Abbildung 6.27: Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Schwelbrand von HFD-FR1

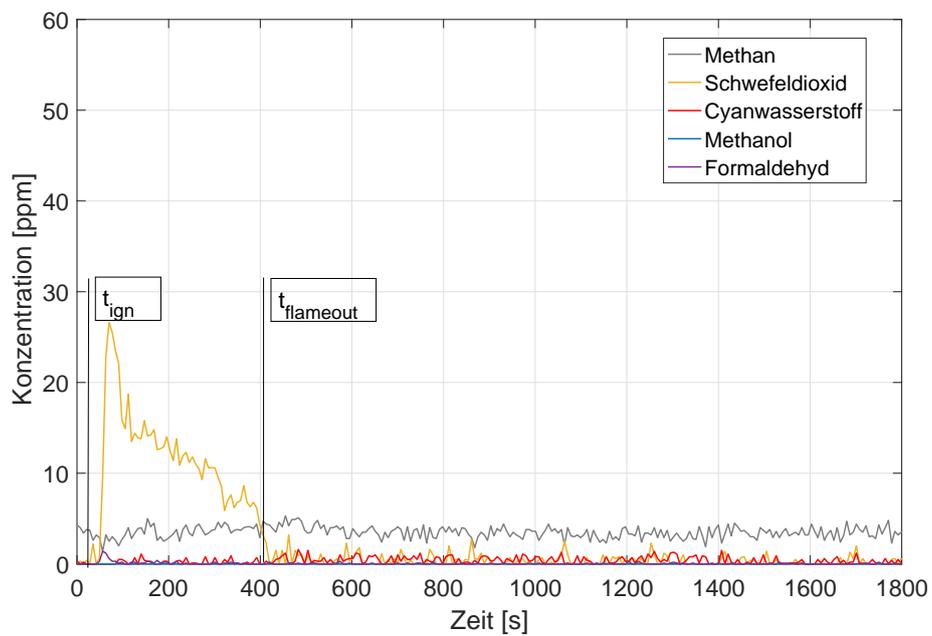


Abbildung 6.28: Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Flammenbrand von HFD-FR1

Tabelle 6.8: Gemessene Konzentrationen detektierter Gase für HFD-FR2 ($\mu > 1$ ppm) mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima

Spezies	Schwelbrand			Flammbrand		
	Max.	μ	σ	Max.	μ	σ
$\mu > 1\text{ppm}$						
Schwefeldioxid	84,4	10,5	0,8	79	6,5	0,1
Methan	44,2	9,9	0,6	12,9	4,1	0,2
Cyanwasserstoff	9,8	4,1	0,3	2,2	0,7	0,1
Methanol	19,8	3,6	0,9	9,3	0,1	0,1
Ammoniak	3,6	1,2	0,2	1	0,2	0,1

HFD-FR2 setzt im Wesentlichen dieselben Rauchgaskomponenten wie HFD-FR1 frei. Im direkten Vergleich steigert sich die mittlere HCN-Freisetzung jedoch um 70 %, was aufgrund derselben Anteile von Polyharnstoffen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den erhöhten Flammschutzmittel-Anteil von 12 % zurückzuführen ist. Die potenziellen Rauchgasprodukte für die Umwandlung von Stickstoff sind in [Abbildung 6.29](#) dargestellt. Während innerhalb der Pyrolyse flüchtige Cyanwasserstoffe entstehen können, werden diese im Bereich höherer Temperaturen und unter Anwesenheit von (Luft-)Sauerstoff zu Stickoxiden oxidiert. So werden während des Flammenbrandes nur noch geringe Mengen HCN produziert.

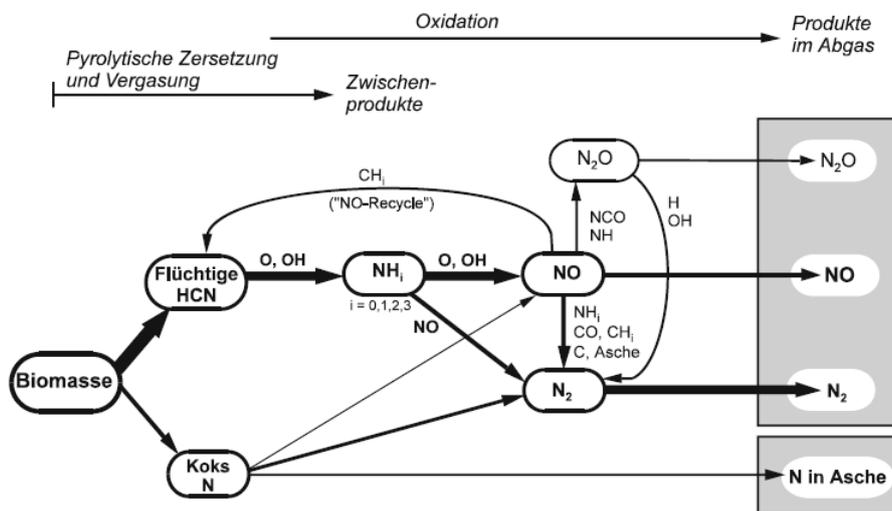


Abbildung 6.29: Reaktion des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffes zu unterschiedlichen Rauchgasprodukten [27]

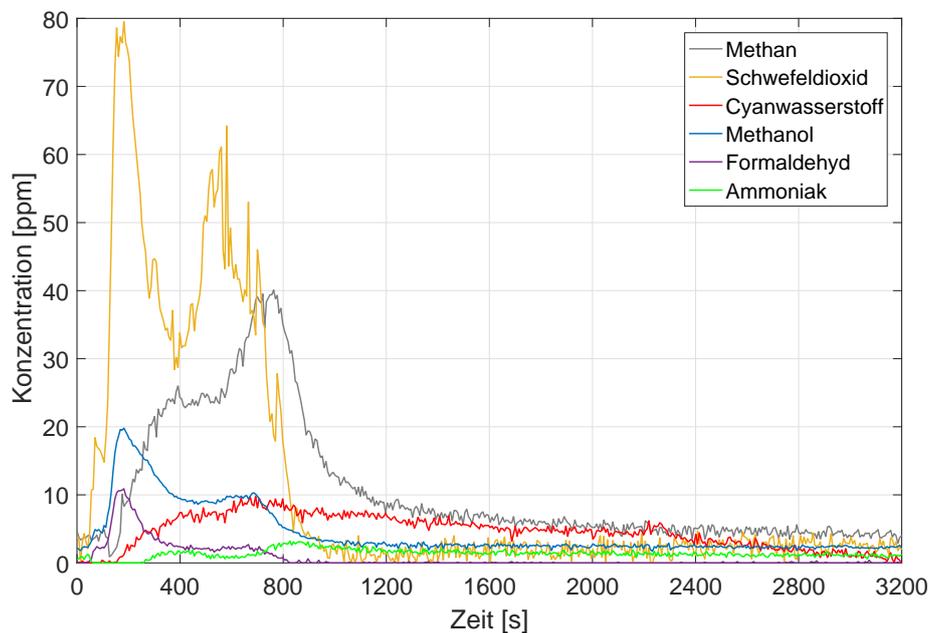


Abbildung 6.30: Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Schwelbrand von HFD-FR2

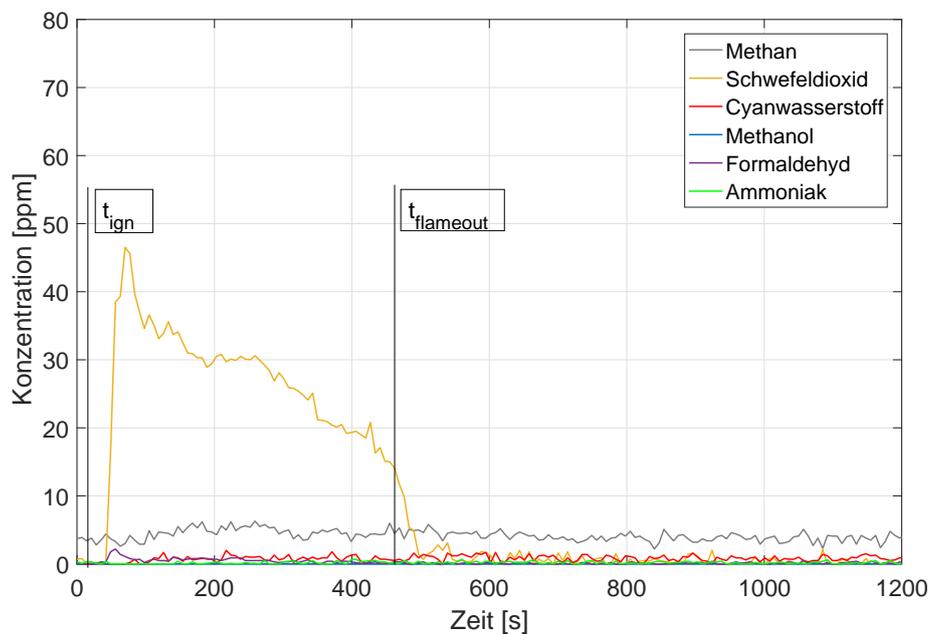


Abbildung 6.31: Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Flammenbrand von HFD-FR2

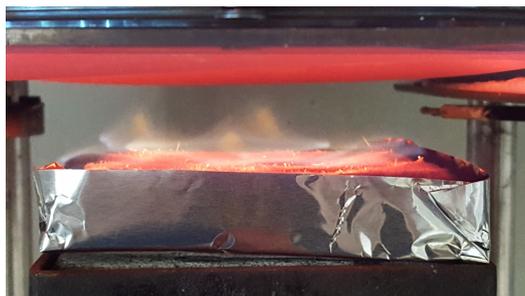


Abbildung 6.32: Beobachtung einer weißen Flammenfärbung bei HFD-FR2

Zum Vergleich der Toxizität der einzelnen Schadstoffe werden die AEGL-2-Werte für schwerwiegende, lang andauernde oder fluchtbehindernde Wirkungen über einen Zeitraum von vier Stunden herangezogen. Dies entspricht ebenfalls der Definition der Einsatztoleranzwerte zur Festlegung des Gefahrenbereiches. Die in [Tabelle 6.9](#) dargestellten AEGL-Werte ergeben deutliche Unterschiede für die Toxizität der Leitkomponenten. Während für Methanol eine Konzentration von über 730 ppm für 4 Stunden überschritten werden muss, liegen die Grenzwerte insbesondere für Schwefeldioxid und Cyanwasserstoff deutlich niedriger.

Tabelle 6.9: Acute Exposure Guideline Levels nach [47]

[ppm]	AEGL-1 (4h)	AEGL-2 (4h)	AEGL-3 (4h)
Schwefeldioxid	0,2	0,75	19
Cyanwasserstoff	1,3	3,5	8,6
Formaldehyd	0,9	14	35
Ammoniak	30	110	550
Methanol	340	730	2400

Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass neben Kohlenmonoxid und den PAK einige weitere gesundheitsschädliche Komponenten, vor allem während des Schmelbrandes, im Rauchgas detektiert werden konnten. Besonders Schwefeldioxid und Cyanwasserstoff können aufgrund ihrer hohen Toxizität als potenzielle Gefahr eingestuft werden. Während der Schmelbrand-Versuche wurden explizit für Schwefeldioxid hohe Konzentrationen, unabhängig vom Einfluss der Flammschutzmittel gemessen, sodass auch unbehandelte Holzfaserdämmstoffe aufgrund ihres Schwefelgehaltes hiervon betroffen sind. Für behandelte Holzfaserdämmstoffe ist zusätzlich Cyanwasserstoff als Leitkomponente zu betrachten. Es muss hervorgehoben werden, dass mittels der vorhandenen FTIR-Datenbank nur eine begrenzte Anzahl an Schadstoffen gemessen werden konnte und Querempfindlichkeiten einen Einfluss auf die Auswertung nehmen können. So liefert die während der Versuche von FR1 und FR2 bei 50 kW/m² Wärmestromdichte beobachtete, weiße Flammenfärbung ([Abbildung 6.32](#)) ein Indiz für phosphorhaltige Flammschutzmittel wie beispielsweise Ammoniumphosphat, die mit der gegebenen Datenbank nicht analysierbar waren.

7 Numerisches Modell

Im folgenden Kapitel soll überprüft werden, inwiefern auf Holz basierende Pyrolysemodelle für Schwelprozesse von Holzfaserdämmstoffen geeignet sind. Hierzu wurden bestehende Ansätze unterschiedlicher Modelle in einem eigens modifizierten Modell angepasst sowie überprüft. Das Fire-Dynamics-Simulator Modell basiert auf dem Arrhenius-Ansatz finiter Reaktionsraten, welche mittels simultan-thermischer Analysen bestimmt wurden. Durch die Modellierung der Geometrie eines Cone-Kalorimeters wird eine direkte Überprüfung der Eignung des Modells mit den ermittelten Versuchsdaten ermöglicht.

Vergleichbare Geometrien des Cone-Kalorimeters wurden bereits in anderen Arbeiten - jedoch mit unterschiedlichen Randbedingungen und Pyrolyseparametern - verwendet [48], [49]. *BRUNKHORST* beschreibt einen Ansatz der kombinierten Anwendung eines FDS-Modells mit dem Finite-Element-Programm ABAQUS, in dem Holzfaserdämmplatten der Größe 100 x 100 x 50 mm mit einer Gipsfaserplatte gekapselt in einer Simulation nachgebildet wurden. Die dortigen Resultate bildeten jedoch Versuchsergebnisse und -beobachtungen nur unzureichend ab, sodass dieses Modell nicht validiert werden konnte [50]. In der Arbeit gewonnen Erkenntnisse sollen jedoch ebenfalls in die nachfolgende Modifikation einfließen.

Zunächst werden wichtige Modellparameter wie die Geometrie, Parallelisierung und die numerischen bzw. physikalischen Randbedingungen vorgestellt. Für weitere Details zur Funktionsweise und den Modellgrundlagen wird auf die weiterführende Literatur verwiesen [51], [52]. Anschließend erfolgt die Bestimmung der charakteristischen Materialparameter sowie der Vergleich der Modellergebnisse mit den realen Versuchsdaten. Dabei muss, wie bei allen Modellen, stets beachtet werden, dass Versuche im Maßstab nicht beliebig skalierbar sind und auch die Art der Versuchsdurchführung selbst einen Einfluss auf die Messergebnisse hat [53].

Das FDS-Modell stellt somit einen funktionalen Ansatz zur Simulation der Pyrolyse von Holzfaserdämmstoffen in einem Cone-Kalorimeter dar. Es erhebt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit und globale Anwendbarkeit, sodass die vorliegenden Parameter durch weitere Forschungsarbeiten zu validieren sind.

7.1 Modellgeometrie

Zur Nachbildung des Cone-Kalorimeters wurde zunächst ein Rechengebiet der Größe $40 \times 40 \times 40 \text{ cm}^3$ erstellt. Als Abzug wurde ein zusätzliches Rechengebiet der Größe $60 \times 60 \times 100 \text{ mm}^3$ oberhalb platziert. Um die Strömungsbedingungen möglichst exakt nachbilden zu können, wurde an der obersten Stelle eine Öffnung mit einem konstanten Volumenstrom von 24 l/s implementiert. Für den Zuluftstrom wurde die Randbedingung am unteren Ende des Rechengebietes auf OPEN gesetzt.

```
&SURF ID='DUCT', VOLUME_FLOW=0.024, COLOR='BLUE' /
&VENT XB= -0.05,0.05,-0.05,0.05, 0.5,0.5, SURF_ID='DUCT' /
&VENT MB='ZMIN' SURF_ID='OPEN' /
```

Das Gitternetz besteht aus einem äquidistanten Gitter mit lokaler Verfeinerung. Aufgrund der hohen Rechenintensität innerhalb der Probe sowie an der Grenzschicht und dem Abluftstrom wurde in der Mitte des Rechengebietes eine Gitterweite von $0,5 \text{ cm}$ gewählt. Eine weitere Verfeinerung auf Grundlage einer Netzunabhängigkeitsstudie ergab keine signifikanten Änderungen der Messergebnisse. Da im äußeren Bereich im Wesentlichen nur der Zuluftstrom berechnet wird (siehe [Abbildung 7.2](#)), konnte die Gitterweite hier zusätzlich auf 1 cm erhöht werden, ohne signifikante Einflüsse auf die Berechnung zu nehmen. Als besonders wichtig sei hier der korrekte Übergang zwischen den unterschiedlichen Gittergrößen zu nennen, bei dem eine Überlappung ausgeschlossen werden muss.

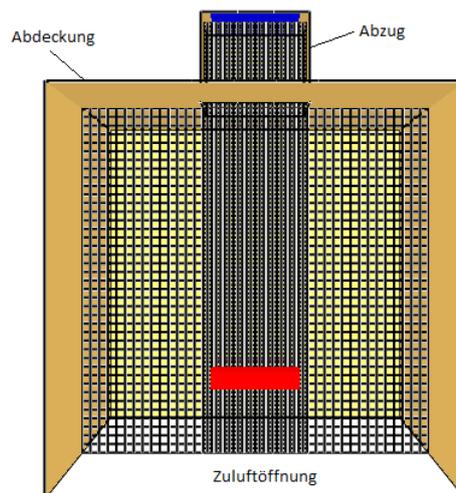


Abbildung 7.1: Geometrie des Cone-Kalorimeter FDS-Modells mit Darstellung des Meshs

Die Probe selbst wird als Obstruktion (OBST) mit einer Größe von 100 x 100 x 20 mm³ innerhalb des Rechengebietes vereinfachend ohne Probenhalterung abgebildet. Während die äußeren strömungsdynamischen Eigenschaften eines Festkörpers anhand der Geometrie vorgegeben werden, wird der (OBST) eine Oberfläche (SURF) zugeordnet, die die physikalisch-chemischen Eigenschaften bestimmt.

```
&OBST XB      = -0.05,0.05,-0.05,0.05,0.08,0.10 ,
SURF_ID = 'SAMPLE' /
```

Zum Vergleich der berechneten und gemessenen Gaskonzentrationen können weitere Devices innerhalb des Abzuges verwendet werden, die beispielsweise die Konzentration VOLUME FRACTION oder auch den Massenstrom MASS FLUX Z der Gasspezies aufzeichnen. Um eine Vergleichbarkeit mit den Analysemethoden des Cone-Kalorimeters zu generieren, muss der Zusatz DRY=.TRUE. bei CO-Detektoren berücksichtigt werden, da das Messgas innerhalb des Cone-Kalorimeters getrocknet wird. Da in diesem Modell zunächst die grundsätzliche Eignung überprüft werden soll, sind diese Devices auskommentiert.

```
DEVC ID      = 'CO_frac_dry1',
XB          = 0.06,0.06,-0.06,0.06,0.45,0.45,
QUANTITY    = 'VOLUME FRACTION',
SPEC_ID     = 'CARBON MONOXIDE',
DRY         = .TRUE. /
```

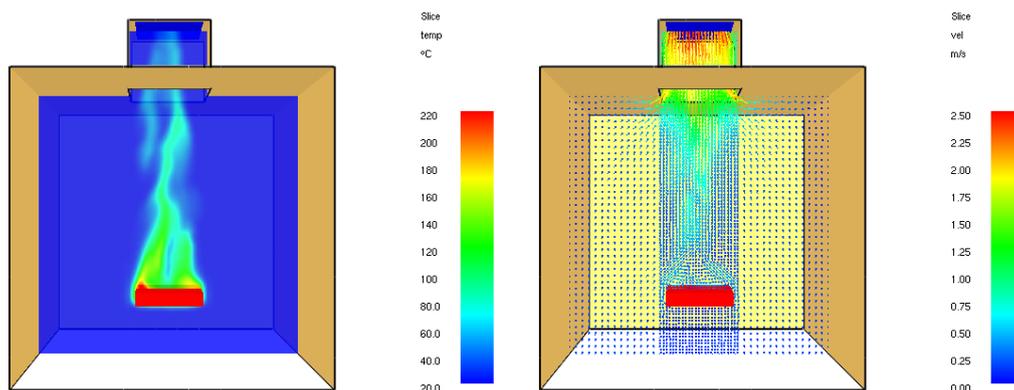


Abbildung 7.2: Temperatur der Heißgase (links) und Geschwindigkeitsprofil (rechts) während der Simulation (T = 200 s)

Die Festphase wird mittels WALL_INCREMENT = 1 parallel mit jedem Zeitschritt der Simulation berechnet. Die Zeitschrittweite selbst wurde aufgrund von Vorversuchen auf DT=1 gesetzt, da eine weitere Verringerung keine signifikanten Änderungen der Ergebnisse mit sich brachte.

7.2 Parallelisierung

Komplexe Pyrolyseprozesse benötigen aufgrund der intensiven Berechnungen innerhalb des Festkörpers sowie der Abbildung von Grenzschichtübergängen auch bei kleiner Modellgeometrie hohe Rechenzeiten. Um diese zu minimieren, wurde für die Simulation der High-Performance-Computing (HPC-)Cluster im Universitätsrechenzentrum der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg verwendet. Der sog. *Neumann-Cluster* besteht aus 172 Haswell-Knoten mit einer Leistung von jeweils 610 GFLOPs (Floating-Point Operations per Second). Um die Rechenleistung mehrerer Kerne effektiv nutzen zu können, ist eine Parallelisierung, das heißt eine Verteilung von Teilprozessen (*Threads*) auf unterschiedliche Rechenkerne erforderlich. Für den Fire Dynamics Simulator stehen hierfür die Standards *Open MultiProcessing* (OpenMP) sowie *Message Passage Interface* (MPI) zur Verfügung, deren Vor- und Nachteile zunächst erläutert werden.

OpenMP Open MultiProcessing entspricht, vereinfachend formuliert, einer Programmierschnittstelle zur Unterteilung eines Master-Threads in mehrere Threads (Teilprozesse). Eine sequentielle Berechnungsaufgabe wird durch den Compiler in mehrere Teile zerlegt und kann somit von einem einzelnen oder mehreren Prozessoren mit einem gemeinsamen Speicher berechnet werden [54]. Obwohl diese Form der Parallelisierung sehr einfach umgesetzt werden kann, wird die Rechenzeit nur zu einem Teil reduziert werden, da das Rechengebiet selbst nicht explizit aufgeteilt und somit global berechnet wird. Für die Verwendung eines HPC-Clusters wird daher die Verwendung von MPI ausdrücklich empfohlen [51].

MPI Message Passage Interface bietet dem Anwender die Möglichkeit zur expliziten Unterteilung des Rechengebietes auf unterschiedliche Prozesse, die jeweils von einem oder mehreren Prozessoren lokal berechnet werden. Der Standard ermöglicht dabei den Datenabgleich zwischen einzelnen Prozessen, sodass das Rechengebiet beispielsweise in vier Teile unterteilt werden kann, die jeweils von einem Prozessor berechnet werden. Hierfür ist jedoch eine sinnvolle Mesh-Unterteilung vorzunehmen, um eine gleichmäßige Verteilung der Rechenlast zu erzielen [54].

Zur Optimierung ist eine Kombination von MPI und OpenMP-Parallelisierungen möglich. Die Funktionsweise des Systems ist beispielhaft in [Abbildung 7.3](#) dargestellt. Hier wurde das Rechengebiet in vier Meshs zerlegt und auf vier MPI-Prozesse mit jeweils zwei OpenMP-Threads aufgeteilt. Die Mindestanzahl an Rechenkernen sollte hierbei acht nicht unterschreiten, um die Verfahren effektiv nutzen zu können. Die finale Aufteilung des Rechengebietes wurde in [Abbildung 7.4](#) dargestellt.

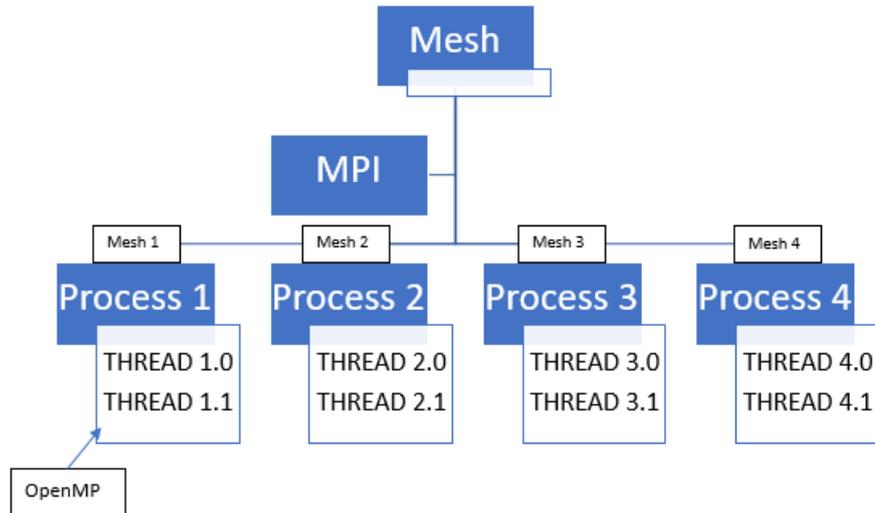


Abbildung 7.3: Beispielhafte Unterteilung eines Meshs in mehrere MPI-Prozesse und OpenMP Threads

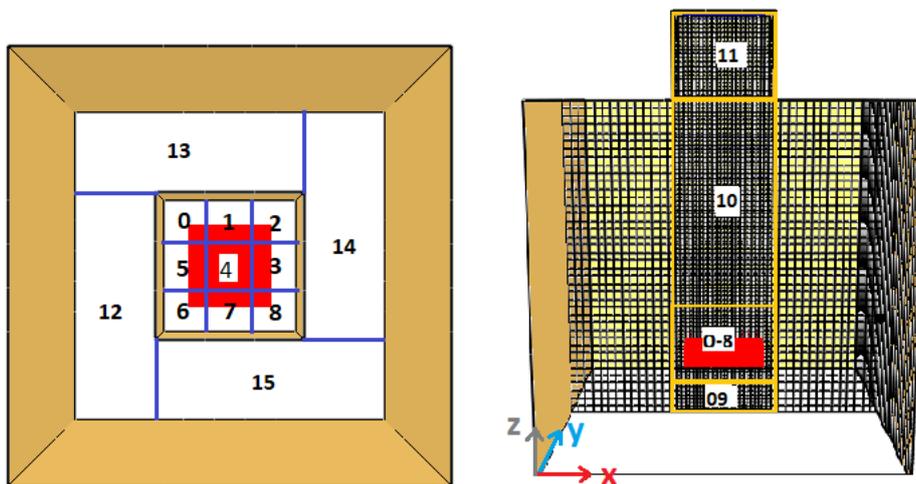


Abbildung 7.4: Aufsicht und Ansicht der Modellgeometrie mit Unterteilung in 16 Meshs bzw. MPI-Prozesse von 0 bis 15

Da der Neumann-Cluster 16 Rechenkerne pro Knoten besitzt und die MPI Parallelisierung eine höhere Effizienz bietet, wurde das Rechengebiet zerlegt und auf 16 MPI-Prozesse aufgeteilt. Die Berechnung der Festkörpereigenschaften benötigt dabei wesentlich mehr Rechenzeit als die Berechnung des Zuluftstromes. Aufgrund des unterschiedlichen Berechnungsaufwands einzelner Teilbereiche war es in diesem Fall nicht sinnvoll, Bereiche gleicher Gitterweite zu verwenden. Stattdessen wurde für den Bereich des Abzuges sowie für die Probe eine Gitterweite von 0,5 cm sowie für das restliche Rechengebiet eine Gitterweite von 1 cm gewählt. Im Vergleich zu einer ausschließlich OpenMP-basierten Simulation wurde mittels der vorgestellten MPI-Aufteilung bei gleicher Rechenkapazität (ein Knoten) eine Senkung der Rechenzeit um 75 % erreicht (siehe [Abbildung 7.5](#)).

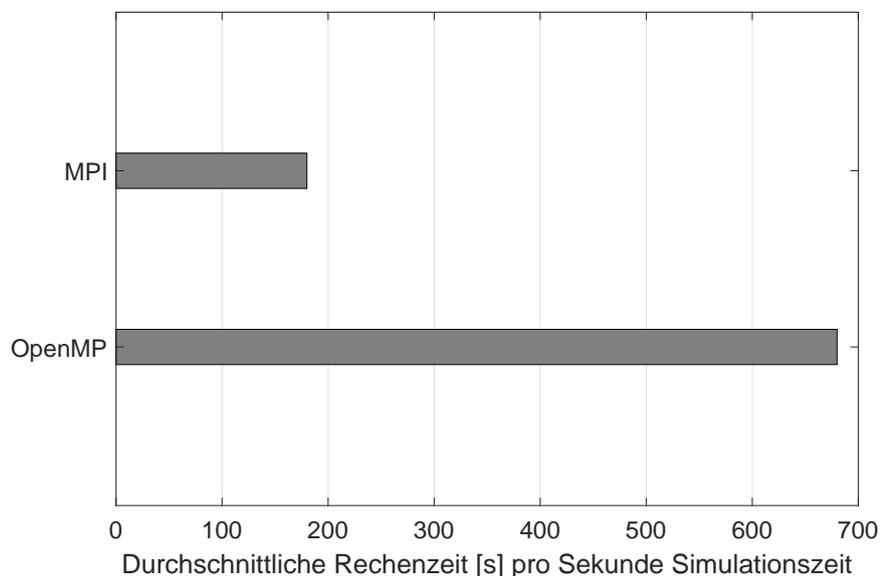


Abbildung 7.5: Vergleich der benötigten Rechenzeit [s] mit reinem OpenMP-Code sowie MPI für die Berechnung einer Sekunde Simulationszeit

7.3 Bestimmung der Eingabeparameter

7.3.1 Materialeigenschaften

Für die Modellierung der Pyrolyse von Holzfaserdämmstoffen wird das komplexe Pyrolysemodell von FDS verwendet. Dieses basiert im Gegensatz zum vereinfachten Modell auf der Annahme einer endlichen Reaktionsrate, welche die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion dominiert. Die Reaktionsrate dieser wird durch unterschiedliche Material-Komponenten bestimmt, deren Umsatz von den jeweiligen Arrhenius-

Parametern abhängig ist. Dabei können gasförmige oder aber auch weitere Feststoff-Komponenten entstehen, die in einer Sekundärreaktion umgesetzt werden können oder als Residuum zurückbleiben.

Es muss dabei beachtet werden, dass in FDS im Hinblick auf dieses Modell vorwiegend folgende Vereinfachungen vorgenommen werden:

- Konstante Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit des Holzfaserdämmstoffes
- Eindimensionale Wärmeleitung in Z-Richtung
- Vernachlässigung der Porosität
- Deaktivierung des Quell- und Schrumpfverhaltens

Das Quell- und Schrumpfverhalten der Probe wurde wie bereits in anderen FDS-Pyrolysemodellen [49] in der MATL-Umgebung deaktiviert, da eine abrupte Änderung des Festphasen-Volumens in Kombination mit einem Pyrolysemodell zu Berechnungsfehlern innerhalb des Feststoffes führt. Ursache ist mutmaßlich die Berechnung der Reaktion, welche innerhalb des Festkörpers über die Gitterweite bestimmt wird. Ein Schrumpfen bzw. Quellen führt somit zu einer Änderung der Probendicke von mindestens einer Zellengröße. Die normalerweise entstehende Verkohlungs-schicht würde in diesem Falle entfernt werden und somit zu einem massiven Anstieg des Massenverlustes führen.

Eine eindimensionale Wärmeleitung wird für den betrachteten Anwendungsfall als ausreichende Näherung angesehen, da die Wärmeleitung im Wesentlichen vom Temperaturgradienten innerhalb der eindimensionalen Bestrahlungsrichtung abhängig ist. Die Ermittlung der temperaturabhängigen thermischen Kenngrößen λ und c stellen für Holzfaserdämmstoffe momentan noch ein aktuelles Forschungsthema dar, sodass hier auf die herstellerepezifischen, stationären Werte zurückgegriffen werden musste.

Zunächst werden anhand der Datenauswertungen in [Unterabschnitt 5.4.1](#) die Anteile der Pseudo-Komponenten definiert. Da die in der STA verwendeten Proben eine geringere Feuchtigkeit als die konditionierten Proben der Cone-Kalorimeter Versuche aufweisen, müssen diese auf einen Wassergehalt von 10,5 % umgerechnet werden. In dieser Umgebung wird gleichzeitig der externe Wärmestrom an der Probenoberfläche idealisiert mit `EXTERNAL_FLUX` in [kW/m²] angegeben.

Die Angaben werden in der SURF-Variablen verarbeitet und ergeben sich für HFD-A wie folgt (%-Zeichen zur Kennzeichnung der Kommentare):

```
&SURF ID           = 'HFD-A'  
EXTERNAL_FLUX     = 15  
COLOR             = 'RED'  
THICKNESS        = 0.02  
  
MATL_ID(1,1)     = 'component1'  
MATL_ID(1,2)     = 'component2'  
MATL_ID(1,3)     = 'water'  
MATL_MASS_FRACTION(1,1) = 0.550 % Anteil Komponente 1  
MATL_MASS_FRACTION(1,2) = 0.345 % Anteil Komponente 2  
MATL_MASS_FRACTION(1,3) = 0.105 % Anteil Wasser  
BACKING          = 'EXPOSED' /
```

Besteht eine Oberfläche (SURF) aus mehreren Komponenten, so setzt sich die Dichte des Materials aus den Dichten der Einzelkomponenten zusammen, die in der MATL-Variable spezifiziert werden [51]:

$$\rho = \left(\sum_i \frac{Y_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (7.1)$$

Da die Dichte von Wasser ebenfalls innerhalb der Komponente **water** berücksichtigt wird, muss die Dichte der Komponenten 1 und 2 auf den wasserfreien Zustand nach [Gleichung 7.3.1](#) angepasst werden. Wie zuvor beschrieben, besitzen beide Komponenten zwar unterschiedliche Reaktionsphasen, jedoch dieselbe Ausgangsdichte.

$$\rho_{HFD,comp} = \frac{Y_{HFD,comp}}{\frac{1}{\rho_{HFD,0}} - \frac{Y_w}{\rho_w}} \quad (7.2)$$

- $\rho_{HFD,0}$ - Tatsächliche Dichte des Holzfaserdämmstoffes [kg/m³]
- $\rho_{HFD,comp}$ - Ausgangsdichte der HFD-Materialkomponenten [kg/m³]
- $Y_{HFD,comp}$ - Anteil der HFD-Materialkomponenten
- ρ_w - Dichte von Wasser (1000 kg/m³)
- Y_w - Wasseranteil

Somit ergibt sich für die Komponenten 1 und 2 bei HFD-A ($\rho_{HFD,0} = 168,8 \text{ kg/m}^3$) mit einem Wasseranteil von 10,5 % und einem Materialanteil von 89,5 % eine virtuelle Dichte von $153,8 \text{ kg/m}^3$. Der Emissionsfaktor von Holz liegt für Umgebungsbedingungen bei 0.9 [32]. Für die Holzfaserdämmstoffe wird im Modell ein Emissionsfaktor von 1 angenommen, der aus der sofortigen Verkohlung der Oberfläche und einer Annäherung an einen schwarzen Körper nach Versuchsbeginn resultiert.

```
&MATL ID           = 'component1'
  DENSITY           = 153,8
  EMISSIVITY        = 1
```

Die Herleitung der Eingabeparameter hinsichtlich Reaktionskinetik und Thermodynamik wird in den folgenden Abschnitten erläutert. Diese werden ebenfalls in die MATL-Umgebung integriert.

7.3.2 Reaktionskinetik

Die Reaktionsrate $r_{\alpha,\beta}$ einer Komponente α wird anhand der Eigenschaften der Materialkomponenten, der Arrhenius-Funktion, sowie einer Oxidations- und Potenzfunktion bestimmt. Letztere bietet die Möglichkeit zur Festlegung von Randbedingungen, unter deren die Reaktion abläuft (z. B. eine Mindest- oder Maximaltemperatur).

$$r_{\alpha\beta} = \underbrace{\left(\frac{\rho_{s,\alpha}}{\rho_s(0)}\right)^{n_{s,\alpha\beta}}}_{\text{Reactant dependency}} \underbrace{A_{\alpha\beta} \exp\left(-\frac{E_{\alpha\beta}}{RT_s}\right)}_{\text{Arrhenius function}} \underbrace{[X_{O_2}(x)]^{n_{O_2,\alpha\beta}}}_{\text{Oxidation function}} \underbrace{\max[0, S_{\text{thr},\alpha,\beta}(T_s - T_{\text{thr},\alpha,\beta})]^{n_{i,\alpha\beta}}}_{\text{Power function}}$$

Abbildung 7.6: Berechnung der Reaktionsrate als Ansatz des komplexen FDS-Pyrolysemodells [51]

Zur Festlegung der Arrhenius-Parameter bietet FDS die Möglichkeit einer manuellen Eingabe von Aktivierungsenergie und präexponentiellem Faktor oder die analytische Berechnung anhand der maximalen Reaktionsrate sowie zugehöriger Zersetzungstemperatur der jeweiligen Materialkomponente. Beide lassen sich durch eine thermogravimetrischen Analyse bei konstanter Aufheizrate β bestimmen. Da für die manuelle Bestimmung in der Regel zwei unterschiedliche Aufheizraten benötigt werden und die direkte Implementierung mittels TGA-Rohdaten eine genauere Näherung bietet, wurde letztere Methode im folgenden Beispiel verwendet. Hierzu wurden die Ergebnisse der simultan-thermischen Analysen unter Luftatmosphäre verwendet.

Das Modell geht von einem primären Zersetzungsmechanismus aus, bei dem die Einzel-Komponenten temperaturabhängig parallel in weitere gasförmige oder feste Spezies umgesetzt werden. Hierzu wird die Reaktionsrate $r_{\text{reac},\alpha} = [1/s]$ des normalisierten Massenverlustes für einzelne Komponenten anhand von [Gleichung 7.5](#) bestimmt.

$$Y_{s_1}(0) + Y_{s_2}(0) + \dots + Y_{s_n}(0) = 1 \quad (7.3)$$

$$Y_{s_i}(t) = \frac{m(t)}{m_0} \quad (7.4)$$

$$r_{\text{reac},\alpha} = \left(\frac{dY_{s_i}}{dt} \right)_{\text{max}} \quad (7.5)$$

Es wird davon ausgegangen, dass die Summe der Anteile aller Einzelkomponenten Wasser, Komponente 1 und Komponente 2 Eins ergibt und keine weiteren Pseudo-Komponenten vorliegen. Die für FDS erforderliche Referenzrate (`REFERENCE_RATE`) wird als Quotient von Reaktionsrate und Massenanteil der jeweiligen Komponente zu Versuchsbeginn berechnet. Die Anteile der Komponenten wiederum ergeben sich aus den Stufen der Elementaranalyse, welche abzüglich des Residuum-Anteils auf Eins bezogen werden. Abschließend wird die Referenztemperatur (`REFERENCE_TEMPERATURE`) $T(r_{\text{ref},\alpha})$ benötigt, bei der die Referenzrate erreicht wurde. Die in der TGA verwendete Aufheizrate wird mittels `HEATING_RATE` in [K/s] angegeben.

$$r_{\text{ref},\alpha} = \frac{r_{\text{reac},\alpha}}{Y_{s,\alpha}(0)} \quad (7.6)$$

[Abbildung 7.7](#) zeigt exemplarisch die Berechnung der Reaktionsrate sowie die zugehörigen Maxima, die sich aus der thermogravimetrischen Analyse ergeben.

Tabelle 7.1: Mittels STA berechnete FDS-Referenzraten für HFD-A bei $\beta = 10K/s$

	Y_{STA}	$Y_S(0)$	$r_{\text{reac},\alpha} [1/s]$	$r_{\text{ref},\alpha} [1/s]$	$T(r_{\text{ref},\alpha}) [^\circ\text{C}]$
Wasser	0,064	0,105	0,000310	0,000295	80
Komponente 1	0,595	0,55	0,002292	0,004165	331
Komponente 2	0,341	0,345	0,000631	0,001816	472

Auf Grundlage der zuvor dargestellten Eingabeparameter wird mittels der Option `TGA_ANALYSIS=.TRUE.` ein Vergleich der berechneten Werte mit den tatsächlichen Messwerten der thermogravimetrischen Analyse durchgeführt. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden die Komponenten-Anteile anhand des Wasseranteiles der TGA-Analyse definiert. Für die spätere Simulation der Versuche wurden diese auf die konditionierten Proben angepasst. [Abbildung 7.8](#) zeigt einen Vergleich des TGA-Verlaufes der FDS-Simulation mit den Ergebnissen der simultan-thermischen Analyse. Da das Modell nur eine Approximation der Realität darstellt, werden die Verläufe der TGA-Kurve nicht vollständig durch die Simulation abgebildet. Es zeigt sich dennoch eine ausreichend gute Übereinstimmung von Simulation und Realität, sodass zunächst die Implementierung der thermogravimetrischen Daten erreicht werden konnte. Für die Materialkomponente 1 ergeben sich somit folgende Eingabeparameter. Etwaige Kommentare sind mit (%) gekennzeichnet:

```
N_REACTIONS          = 1      % Reaktionsordnung
REFERENCE_TEMPERATURE = 331
HEATING_RATE         = 10
REFERENCE_RATE        = 0.004165
NU_SPEC              = 0.97  % Anteil Gasspezies
SPEC_ID              = 'PYROLYZATE'
NU_MATL              = 0.03  % Anteil Feststoffspezies
MATL_ID              = 'residuum'
```

Die Pseudo-Spezies `PYROLYZATE` bildet dabei die Summe aller gasförmigen Reaktionsprodukte, die zunächst nicht weiter spezifiziert werden und in nachfolgenden Arbeiten anhand der Spezies-Yields modifiziert werden können. Die restlichen drei Massenprozent der ursprünglichen Komponente verbleiben als Residuum, welches als weiteres Material definiert ist. Die gleiche Systematik wurde bei der Materialkomponente 2, sowie Wasser verwendet. Die vollständige Auflistung der für HFD-A verwendeten FDS-Materialparameter befindet sich in [Anhang A.5](#).

7.3.3 Thermodynamische Parameter

Während für die Bemessung der Reaktionsgeschwindigkeit in FDS Algorithmen vorliegen, gibt es momentan keine eindeutigen Vorgaben zur Bestimmung der Reaktionswärmen, die mittels `HEAT_OF_REACTION` in FDS implementiert werden sollen. Vielmehr bestehen eine Vielzahl von Berechnungsverfahren, die auf Grundlage unterschiedlicher numerischer und analytischer Ansätze basieren. Ziel ist es, die Ergebnisse einer dynamischen Differenzkalorimetrie bzw. simultan-thermischen Analyse zu verwenden, um diese in das Pyrolysemodell einfließen zu lassen.

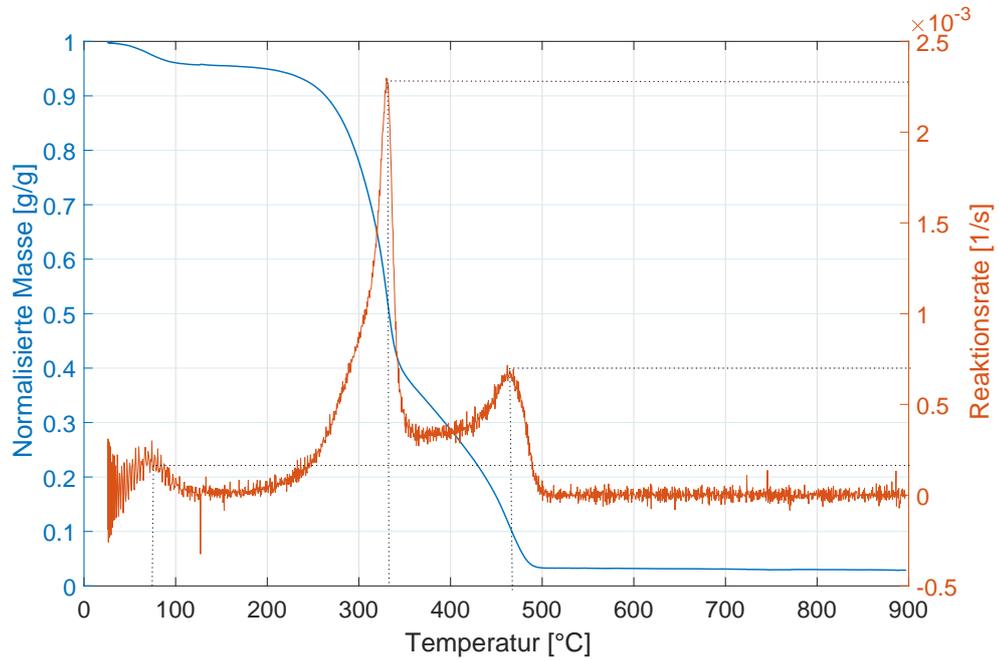


Abbildung 7.7: Normalisierter Massenverlust und Reaktionsrate [1/s] aus der STA für HFD-A

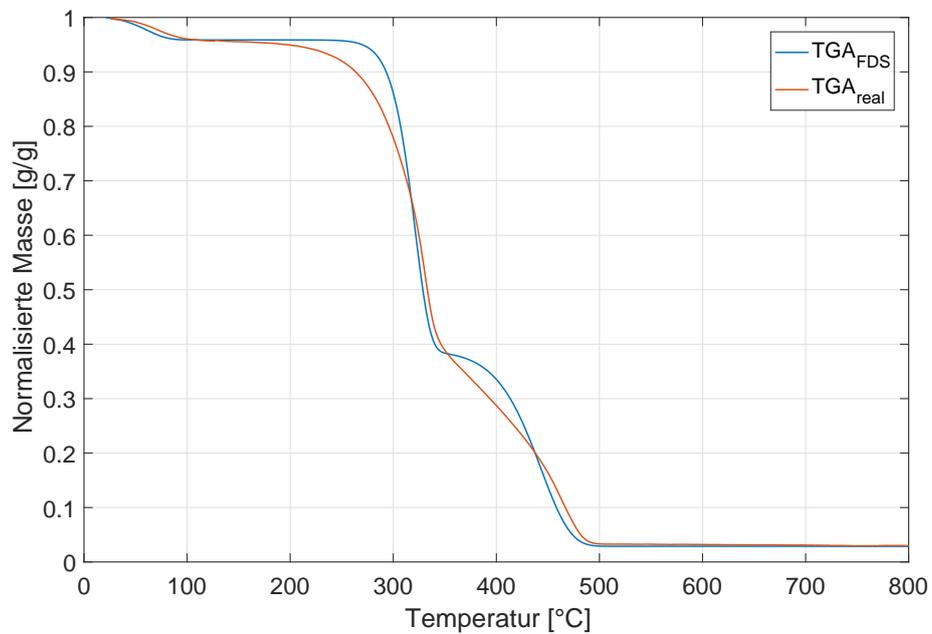


Abbildung 7.8: Vergleich der Ergebnisse aus FDS-TGA Simulation und thermogravimetrischer Analyse von HFD-A

Die mittels einer DSC gemessenen Reaktionswärme Q_{HoR} einer Reaktion α entspricht dabei nach [Gleichung 7.7](#) dem Integral des Wärmestromes zwischen Beginn und Ende der Reaktion. Der Zersetzungsbereich der Temperatur kann durch die parallel durchgeführte thermogravimetrische Analyse bestimmt werden. Da sich jedoch ebenfalls die Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur ändert und somit nicht die gesamte Fläche zwischen Achse und DSC-Kurve berücksichtigt werden darf, muss die Änderung mithilfe einer Basislinie berücksichtigt werden [\[41\]](#).

$$Q_{HoR,\alpha} = \int_{t_0}^{t_1} \dot{Q}_{DSC} dt - \int_{t_0}^{t_1} \dot{Q}_c dt = \int_{T_0}^{T_1} \dot{Q}_{DSC} dT - \int_{T_0}^{T_1} \dot{Q}_c dT \quad (7.7)$$

$t_0; t_1$	-	Beginn bzw. Ende der Zersetzungsphase [s]
$T_0; T_1$	-	Temperatur zu Beginn bzw. Ende der Zersetzungsphase [°C]
\dot{Q}_{DSC}	-	Wärmestromdifferenz aus DSC [W/g]
\dot{Q}_c	-	Änderung der Wärmekapazität [W/g]

Da die Verwendung der globalen Reaktionswärme aus [Abschnitt 5.4.2](#) zu numerischen Instabilitäten führte, wird im Folgenden ein eigener Ansatz aufgestellt, der die Reaktionswärme anhand der Gegenüberstellung von simultan-thermischen Analysen unter Luft- und Inert-Atmosphären ermitteln soll. Es wird darauf verwiesen, dass diese Art der Basislinien-Bestimmung bis dato kein Standard in der Bestimmung von Reaktionswärmen darstellt und somit als Ansatz zu interpretieren ist. Dieser geht von folgenden Annahmen aus:

- Die temperaturabhängige Änderung der spezifischen Wärmekapazität erfolgt sowohl unter Luft- als auch unter Inertatmosphäre approximativ gleich.
- Aufgrund der deutlichen, exothermen DSC-Kurve während der Zersetzung in Inertgas wird davon ausgegangen, dass die Änderung von c_p hier einen wesentlich stärkeren Einfluss auf den Verlauf der Kurve hat als die Zersetzung.
- Anhand der DSC unter Argon-Atmosphäre wird eine Basislinie erstellt.
- Durch Integration der Kurvenverläufe beider Analysen und die Subtraktion der Fläche oberhalb der Basislinie wird die Reaktionswärme innerhalb der jeweiligen Zersetzungsbereiche bestimmt.

In [Abbildung 7.9](#) wurden für die beiden Teilreaktionen der Pseudokomponenten 1 und 2 Basislinien mittels des eigenen Ansatzes erstellt, um eine Bestimmung der Reaktionswärme zu ermöglichen. Sie orientieren sich dabei an den Zersetzungsbereichen der jeweiligen Reaktionen und stellen den potenziellen Verlauf der Wärmekapazität ohne Berücksichtigung der Zersetzungseffekte dar.

Da jedoch auch während der inerten Pyrolyse exotherme Prozesse unbekanntes Ausmaßes stattfinden, muss beachtet werden, dass dies eine Näherungslösung darstellt und somit nicht die korrekte Abbildung der temperaturabhängigen Wärmekapazität darstellen kann. Für das Modell wurden dabei die Mittelwerte aus den drei durchgeführten Einzelanalysen verwendet. Mittels einer Integration der Flächen unterhalb der Basislinie ergibt sich gemäß [Tabelle 7.2](#) eine mittlere, gerundete Reaktionswärme von $-600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ für Komponente 1 und $-500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ für Komponente 2.

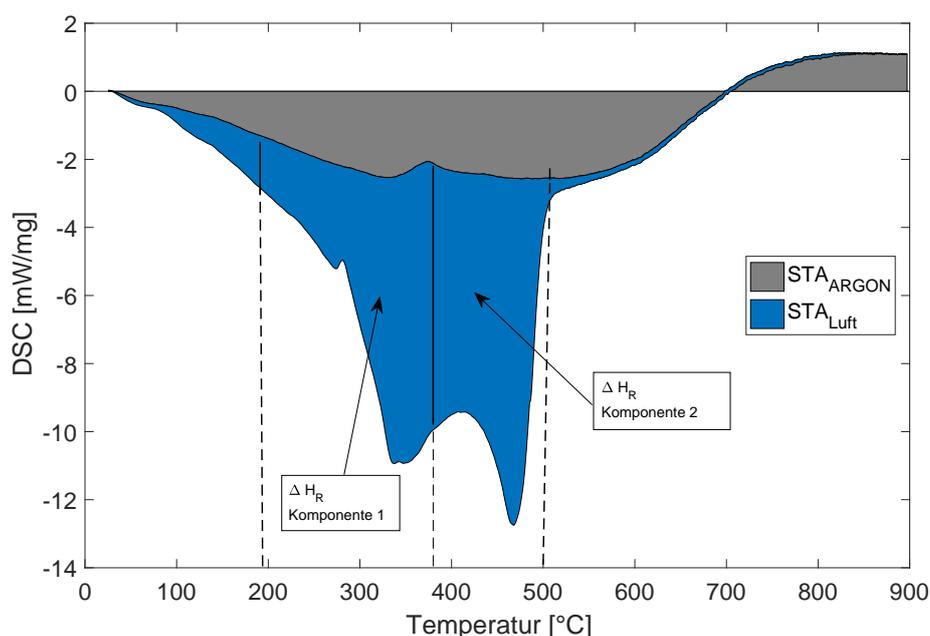


Abbildung 7.9: Bestimmung der Reaktionswärme anhand dynamischer Differenzkalorimetrie für HFD-A mittels Vergleich von Luft- und Argon-Atmosphäre

Tabelle 7.2: Bestimmung der Reaktionswärmen (ΔH_R) in [kJ/kg] anhand Integration der gekennzeichneten Flächen

STA Versuch	$\Delta H_{R,\text{Komp.1}}$ [kJ/kg]	$\Delta H_{R,\text{Komp.2}}$ [kJ/kg]
1	-578,0	-505,9
2	-559,4	-509,8
3	-650,1	-482,2
Mittelwert	-595,9	-499,3
Standardabweichung	39,1	12,2

Eine Bestimmung der Reaktionswärme für die Verdampfung von Wasser konnte anhand der DSC-Auswertung nicht durchgeführt werden. Daher wurde für Wasser eine Reaktionswärme von 2440 kJ/kg veranschlagt, die wie die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität aus der Literatur entnommen wurde [55]. Für die Simulation wurden neben den Daten aus in [Unterabschnitt 7.3.2](#) berechneten Daten nachfolgen-

de Eingabeparameter verwendet. Für das Residuum wurden die Materialparameter Wärmeleitfähigkeit und -kapazität des Holzfaserdämmstoff-Modells von *Brunkhorst* verwendet, wobei die Dichte für der Kohlerückstände selbst anhand einer Wägung mit Volumenbestimmung abgeschätzt wurde [50].

```
&MATL ID = 'component1'
  HEAT_OF_REACTION = -600 % Reaktionswärme [kJ/kg]
  CONDUCTIVITY = 0.04 % Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
  SPECIFIC_HEAT = 2.1 % Wärmekapazität [kJ/kgK]
  HEAT_OF_COMBUSTION = 16969/ % Heizwert [kJ/kg]

&MATL ID = 'component2'
  HEAT_OF_REACTION = -500
  CONDUCTIVITY = 0.04
  SPECIFIC_HEAT = 2.1
  HEAT_OF_COMBUSTION = 16969 /

&MATL ID = 'residuum'
  EMISSIVITY = 1
  DENSITY = 10
  CONDUCTIVITY = 0.035
  SPECIFIC_HEAT = 1 /

&MATL ID = 'water'
  HEAT_OF_REACTION = 2440
  CONDUCTIVITY_RAMP = 'c_water'
  SPECIFIC_HEAT_RAMP = 'k_water'
```

7.4 Simulationsergebnisse

In [Abbildung 7.10](#) sind die Ergebnisse der Simulation von HFD-A im Vergleich zu den gemessenen Daten im Cone-Kalorimeter dargestellt. Im Vergleich zwischen der Simulation und dem Realversuch muss zunächst eine deutliche Diskrepanz festgestellt werden. Während der Schwelbeginn von HFD-A in der Simulation sofort einsetzt, vergehen im Cone-Kalorimeter bis zu 90 Sekunden. Als mögliche Ursache kann die schnelle Verdampfung des Wassers in den STA-Versuchen angesehen werden, die durch eine größere relative Probenoberfläche zu einer höheren Reaktionsrate im FDS-Modell führt.

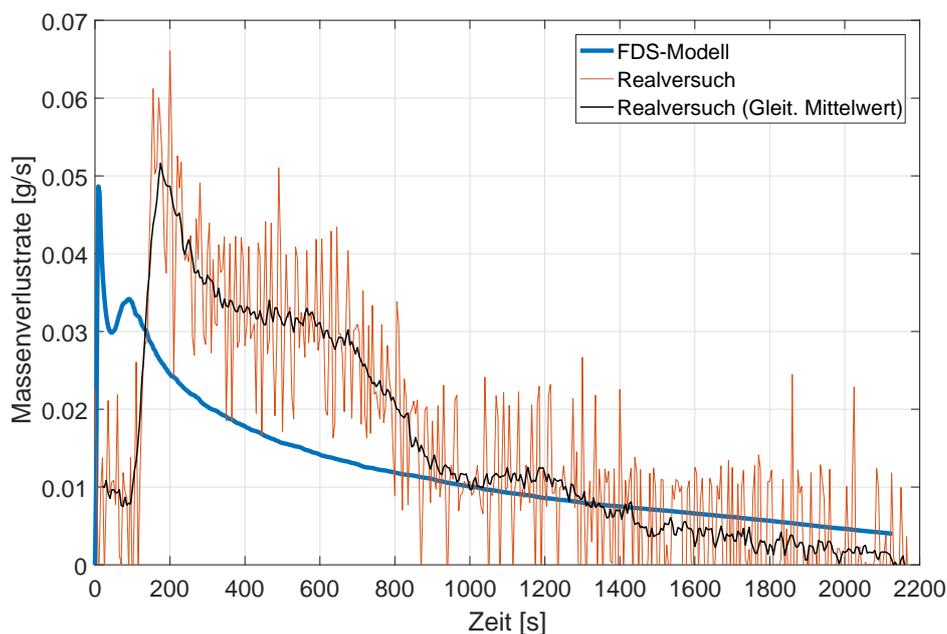


Abbildung 7.10: Vergleich des Massenverlustes [g/s] aus FDS-Simulation und Cone-Kalorimeter von HFD-A

Weiterhin mussten einige temperaturabhängige Größen als stationär betrachtet sowie Annahmen für die Bestimmung der Wärmekapazität getroffen werden. In nachfolgenden Forschungsarbeit sollte daher geprüft werden, ob durch die Bestimmung der temperaturabhängigen Größen eine verbesserte Abbildung des Schwelbrandverhaltens von Holzfaserdämmstoffen erzielt werden kann. Möglicherweise stellt auch eine Verwendung von Lagrangian Partikeln zur Abbildung der einzelnen Holzfasern eine Option zur Verbesserung des Modelles dar.

Das hier vorgestellte modifizierte Pyrolysemodell stellt lediglich einen Ansatz zur Verbesserung der numerischen Berechnung physikalischer Prozesse dar. Die hier vorgestellten Methoden müssen im Rahmen einer Studie verifiziert und validiert werden. Es bleibt dennoch festzuhalten, dass die Reaktionsrate während der Entzündung selbst und die darauffolgend Verkohlung der Oberfläche durch die Simulation näherungsweise gut dargestellt wurden. Die vergleichbare Größenordnung der Massenverlustrate zwischen Modell und Realversuch zeigen Indizien für eine grundsätzliche Eignung des gezeigten Modells auf. Sollten somit zukünftig numerische Berechnungen der Pyrolyse von Holzfaserdämmstoffen ermöglicht werden, würde dies wesentlich zu einem besseren Verständnis der Schwelprozesse beitragen. Auch eine Übertragbarkeit auf größere Maßstäbe wäre nicht ausgeschlossen.

8 Fazit und Ausblick

Unglücksfälle aus aller Welt zeigen, dass Kohlenmonoxid eine ernstzunehmende Gefahr darstellt. Durch seine hohe Toxizität, die auch in niedrigen Konzentrationen tödlich wirken kann, müssen Maßnahmen zur Risikoreduzierung getroffen werden. Hierzu zählt ebenfalls, mögliche Schadensereignisse zu betrachten, die eine Kohlenmonoxid-Freisetzung bewirken. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein Zusammenhang zwischen dem Schwelen und der Kohlenmonoxid-Freisetzung von Holzfaserdämmstoffen untersucht. Die CO-Freisetzung konnte dabei anhand unterschiedlicher Parameter erfolgreich quantifiziert werden, sodass eine Abschätzung der CO-Ausbeute für Holzfaserdämmstoffe möglich ist. Weitere Forschungsarbeiten wie die Untersuchung am IBK Heyrothsberge werden in Zukunft eine Quantifizierung der CO-Diffusion durch Baustoffe ermöglichen. Durch die Bestimmung der Freisetzungsrates ist somit eine Kombination beider Mechanismen in Zusammenhang mit den beschriebenen Brandszenarien möglich.

Holzfaserdämmstoffe neigen aufgrund ihrer Struktur zu einem Schwelverhalten, dass oftmals mehrere Tage unentdeckt bleiben kann. Derzeitige Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Frage, wie dieses Verhalten verändert werden kann bzw. wie eine Ausbreitung von Rauch und Feuer unterbunden werden kann. Es ist daher langfristig davon auszugehen, dass sich der Einsatz nicht nur auf Gebäudeklassen 1-3 beschränkt. Auf Basis des drohenden Klimawandels und der Einführung erweiterter Energiesparvorschriften ist damit zu rechnen, dass der Bedarf an Dämmstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen in Zukunft stark zunehmen wird. Der Einsatz von Holzfaserdämmstoffen in Kombination eines Wärmedämmverbundsystems bildet dabei eine wichtige Grundlage innerhalb der energetischen Sanierung.

Holzfaserdämmstoffe weisen im Vergleich zu Polystyrol oder Polyurethan ein wesentlich höheres volumenbezogene CO-Potenzial auf, was einerseits auf die höhere Dichte und andererseits auf das Schwelbrandverhalten zurückzuführen ist. Da die Quantifizierung der CO-Freisetzung im Labormaßstab durchgeführt wurde, sollten unbedingt Skalierungsversuche bis hin zu einer realen Fassadengröße durchgeführt werden, um eine Abschätzung einer tatsächlichen Gefährdung für Bewohner vornehmen zu können. So konnte die Ventilation mittels der entwickelten, gekapselten

Versuchsvorrichtung zwar erfolgreich abgebildet werden, ein selbstständiges Schwelen konnte jedoch im Gegensatz zu Versuchen im größeren Maßstab nicht festgestellt werden.

Die CO-Freisetzung selbst hängt von einer Vielzahl von Einflussfaktoren ab, von denen jedoch bereits wesentliche Parameter in dieser Arbeit bestimmt werden konnten. So besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Massenverlust- und der CO-Freisetzungsrates, die als Funktion des CO-Yields formuliert werden konnte. Dies ermöglicht die Implementierung in zukünftige Pyrolysemodelle, die den Massenverlust pro Zeit korrekt abbilden. Die durchgeführte stöchiometrische Bilanzierung liefert ebenfalls einen Ansatz zur Abschätzung der CO-Freisetzung in Abhängigkeit des Sauerstoffbedarfes, auch wenn hier noch Optimierungsbedarf besteht. Auf Grundlage der vorhandenen Daten konnte jedoch nachgewiesen werden, dass ein Zusammenhang zwischen berechneten und gemessenen Werten als Mittel über den gesamten Versuch vorliegt. Durch geeignete Analyse der Zwischenprodukte sowie einer vollständigen Kohlenstoffbilanz ist daher davon auszugehen, dass die Reaktionen zur Bildung von CO mittels Stöchiometrie korrekt beschrieben werden können. Anhand der Differenzierung in Brandphasen konnte weiterhin gezeigt werden, dass auch in der Abklingphase bei niedrigem Massenumsatz hohe CO-Konzentrationen erreicht werden können.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Ventilationsbedingungen und somit auch die Vollständigkeit der Verbrennung einen maßgeblichen Einfluss auf die Kohlenmonoxid-Freisetzung haben. Eine Quantifizierung in Abhängigkeit von mehreren Parametern kann jedoch nur erfolgen, wenn eine einheitliche Skalierung zum Vergleich der Brandbedingungen vorliegt. Die erstmalige Verwendung der Verbrennungseffizienz als Maß für die Vollständigkeit der Verbrennung erwies sich als geeignete Wahl. So konnte eine CO-Freisetzung in Abhängigkeit niedriger und hoher Verbrennungseffizienzen beschrieben werden. Da Versuche mittlerer sowie sehr geringer Verbrennungseffizienzen mit der gewählten Versuchskonfiguration nicht erreicht werden konnten, sollte das Ziel weiterer Untersuchungen eine genauere Differenzierung sein. Eine Möglichkeit hierzu bieten kontrollierte Gasatmosphären mit reduziertem Sauerstoffanteil. Entsprechende Vorrichtungen existieren ebenfalls für das Cone-Kalorimeter, womit Versuche unter externer Wärmebeaufschlagung mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen durchgeführt werden können [56].

Doch erste Versuche innerhalb der Cone-Kalorimeter/FTIR-Kopplung zeigen, dass Kohlenmonoxid nicht als alleinige Leitkomponente im Brandrauch betrachtet werden kann. So ist vielmehr mit einer parallelen Freisetzung von Schwefeldioxid, Cyanwasserstoff, Formaldehyd und anderen Schadstoffen zu rechnen. Da die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Analyse weiterer Schadstoffe nur eine Stichprobe

darstellen können, kann keine globale Aussage zur Auswirkung der Gase getroffen werden. Daher sollten weitere Versuche mit unterschiedlichen Materialien und einer weitreichenden Interferometer-Datenbank durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung eines Gaschromatografie-Massenspektrometers, welches eine Detektion einer größeren Anzahl von Substanzen erlaubt.

Indem zunächst ein Vergleich zwischen der Pyrolyse von Holz und Holzfaserdämmstoffen durchgeführt wurde, konnten wichtige Grundlagen für die weitere Untersuchung geschaffen werden. Da sich beide Stoffe einerseits in der elementaren Zusammensetzung und andererseits im Brandverhalten (z. B. Verkohlung) stark ähneln, können bestehende Konzepte der Pyrolyse modifiziert und verwendet werden. So existieren bereits eine Vielzahl von theoretischen, analytischen und numerischen Modellen, die für die Vorhersage der Brandphänomene von Holz eingesetzt werden. In [Kapitel 7](#) wurde ein vielversprechender Ansatz zur Entwicklung eines für Holzfaserdämmstoffe geeigneten Pyrolysemodelles vorgestellt. Auf Grundlage des Arrhenius-Ansatzes und der Bestimmung der Parameter über die simultanthermische Analyse konnte ansatzweise eine Näherung zwischen den Versuchen im Cone-Kalorimeter und der Simulation gezeigt werden. Dies spricht für die grundsätzliche Eignung des Ansatzes, mit welchem erstmals der Schwelprozess von Holzfaserdämmstoffen auf Grundlage einer STA abgebildet werden konnte. Weitere Forschungsarbeiten sollten sich daher mit der Validierung und Skalierung des Modelles sowie der Bestimmung notwendiger Materialparameter einzelner Zersetzungskomponenten auseinandersetzen. Insbesondere temperaturabhängige Kenngrößen wie Emissivität, Wärmeleitfähigkeit- und kapazität stellen für Holzfaserdämmstoffe ein wichtiges Segment zur korrekten Beschreibung der Pyrolyseprozesse dar. Durch den beschriebenen Zusammenhang von CO-Freisetzung und Massenverlust ist es prinzipiell möglich, das Modell in Zukunft zur Vorhersage einer Schadstoffemission zu verwenden.

Fasst man die gewonnenen Erkenntnisse zusammen, so lässt sich feststellen, dass die mit dem Schwelen verbundene Schadstoff-Freisetzung von Holzfaserdämmstoffen bisher noch nicht ausreichend betrachtet und somit unterschätzt wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein erster Schritt hin zu einer Einschätzung des Gefahrenpotenziales unternommen. Die gelieferten Methoden stellen eine Form der Grundlagenforschung dar, die nun in weiteren Forschungsvorhaben vertieft und auf größere Maßstäbe übertragen werden sollten. Nur so kann hinreichend festgestellt werden, ob Schwelbrände von Holzfaserdämmstoffe aufgrund der Freisetzung von Kohlenmonoxid oder anderen Rauchgaskomponenten in Wärmedämmverbundsystemen eine konkrete Gefahr darstellen oder nicht.

Literaturverzeichnis

- [1] HESSENSCHAU.DE: *Stromaggregat verursachte tödliche Kohlenmonoxid-Vergiftung.* <http://www.hessenschau.de/panorama/stromaggregat-verursachte-toedliche-kohlenmonoxid-vergiftung,kohlenmonoxid-vergiftung-offenbach-100.html>. Version: 06.03.2018 1.1
- [2] FEUERWEHR.DE: *Einsatzberichte - Stichwortsuche "Kohlenmonoxid".* <http://www.feuerwehr.de/einsatz/berichte/index.php>. Version: 12.03.2018 1.1
- [3] FEGE, Astrid: *Analyse statistischer Zahlen von schwerwiegenden Kohlenmonoxid-Intoxikationen mit und ohne Todesfolge in Deutschland seit 1998: – Vergleich und Bewertung verschiedener Quellen –*, Universität Leipzig, Diss., 01.06.2013 1.1
- [4] VERMESI, Izabella ; RESTUCCIA, Francesco et. a.: *Carbon Monoxide Diffusion through Porous Walls: A Critical Review of Literature and Incidents.* Quincy, Massachusetts, U.S.A., 2012. ISBN 9781119198475 1.1, 2.2
- [5] ENGFELD, A.: Baustoff Holzweichfaserplatten: Ein ökologischer, aber brandgefährlicher Baustoff. In: *Schadensprisma* (2009), Nr. 1, S. 4–8 1.1
- [6] *Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz und energiesparende Anlagentechnik bei Gebäuden: (Energieeinsparverordnung - EnEV).* http://www.gesetze-im-internet.de/enev_2007/index.html 1.2
- [7] *Positionspapier der Arbeitsgemeinschaft der Leiter der Berufsfeuerwehren und des Deutschen Feuerwehrverbandes sowie der Vereinigung zur Förderung des deutschen Brandschutzes: Brandsicherheit von Wärmedämmverbundsystemen (WDVS) an Fassaden mit Polystyrolschaum (EPS) als Dämmstoff.* 12. Juni 2017 1.2
- [8] BLUM, R. e.: Holzfaser- Wärmedämmverbundsysteme: Eigenschaften – Anforderungen – Anwendungen. In: *holzbau handbuch* (06/2013), Nr. Reihe 4, Teil 5, Folge 3 1.2, 3.1
- [9] FACHVERBAND WÄRMEDÄMM-VERBUNDSYSTEME E.V.: *Kompendium WDVS und Brandschutz: Ausgabe 2016* 1.2

- [10] VdS SCHADENVERHÜTUNG GMBH: Wärmedämmverbundsystem, Leitfaden zum Brandschutz: VdS 3461 : 2015-02 (01). 1.1
- [11] STEEGER, Felix ; KÜPPERS, Judith ; BRUNKHORST, Sven: Schmel- und Brandverhalten von Wärmedämmverbundsystemen aus Holzfaserdämmplatten. In: *Bautechnik* 94 (2017), Nr. 6, S. 361–367 1.2, 4.3.2, 4.8
- [12] GERBER, Alexander ; BUNDSCHUH, Matthias: Kohlenstoffmonoxid-Vergiftung. In: *Zentralblatt für Arbeitsmedizin, Arbeitsschutz und Ergonomie* 63 (2013), Nr. 4, S. 224–225 2.1
- [13] GOLDSTEIN, Mark: Carbon monoxide poisoning. In: *Journal of emergency nursing: JEN : official publication of the Emergency Department Nurses Association* 34 (2008), Nr. 6, S. 538–542 2.1
- [14] UMWELTBUNDESAMT/NAC-AEGL COMMITTEE: *Technical Support Document: ACUTE EXPOSURE GUIDELINE LEVELS (AEGLs) CARBON MONOXIDE (CAS Reg. No. 630-08-0)* 2.1, 2.1
- [15] VEREINIGUNG ZUR FÖRDERUNG DES DEUTSCHEN BRANDSCHUTZ E.V.: *Richtlinie zur Bewertung von Schadstoffkonzentrationen im ABC-Einsatz mit C-Gefahrstoffen – vfdb-Richtlinie 10/01 : 2016-03 (04)* 2.1
- [16] HESSISCHES MINISTERIUM DES INNERN UND FÜR SPORT: *Leitfaden CO – EINSATZ: Schutz von Einsatzkräften (Feuerwehr und Rettungsdienst) bei Einsätzen mit erhöhtem Kohlenstoffmonoxidgehalt in der Atmosphäre*. Version: 20.11.2014. https://innen.hessen.de/sites/default/files/media/hmdis/leitfaden-co-einsatz-141120_0.pdf 2.2
- [17] FEUERWEHR WIESBADEN: *MMH-Studie „Gefährdung durch Kohlenstoffmonoxid an der Einsatzstelle“: Studienbericht mit einer Gefährdungsanalyse durch Kohlenstoffmonoxid an der Einsatzstelle inkl. Empfehlung zur Ausstattung von Einsatzkräften und Abwicklung von Einsätzen mit erhöhtem Kohlenstoffmonoxidgehalt in der Atmosphäre*. Juni 2012 2.2, 2.1
- [18] HAMPSON, Neil B. ; COURTNEY, Todd G. ; HOLM, James R.: Diffusion of carbon monoxide through gypsum wallboard. In: *JAMA* 310 (2013), Nr. 7, S. 745–746 2.2
- [19] VOIGT, Jan: *SGA Sicherheitspraktikum: Bestimmung der Diffusion von Kohlenmonoxid durch Baustoffe*. Version: 17.11.2017. https://ibk-heyrothsberge.sachsen-anhalt.de/fileadmin/Bibliothek/Politik_und_Verwaltung/MI/IDF/IBK/Dokumente/Aktuelles/Studentische_Arbeiten/Laborpraktika/Praktikum_CO_2017.pdf 2.2, 2.3

- [20] DIN EN 16733:2016-07 - Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten - Bestimmung der Neigung eines Bauprodukts zum kontinuierlichen Schwelen 2.3
- [21] STEEGER, Felix: *Untersuchungen zum Schwel- und Glimmverhalten von Holzfaserdämmstoffen zur Verwendung im Wärmedämmverbundsystem*. Magdeburg, 2017 (5. Magdeburger Brand- und Explosionsschutztag) 2.3, 2.4
- [22] FEUERWEHR FRANKFURT AM MAIN: *Zusammenstellung von Brandereignissen in Verbindung mit WDVS im Auftrag von AGBF-Hessen, AGBF-Bund, Deutscher Feuerwehrverband e.V.* 06.02.2017 2.3
- [23] KALTSCHMITT, Martin (Hrsg.) ; HARTMANN, Hans (Hrsg.) ; HOFBAUER, Hermann (Hrsg.): *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 3., aktualisierte Auflage. s.l. : Springer Vieweg, 2016. – ISBN 978-3-662-47438-9 3.1, 3.1, 3.1, 5.4.1, 6.8
- [24] NEUHAUS, Helmuth: *Ingenieurholzbau: Grundlagen - Bemessung - Nachweise - Beispiele*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017 <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-14178-3>. – ISBN 978-3-658-14177-6 3.1
- [25] VERBAND HOLZFASER DÄMMSTOFFE E.V.: *Herstellung*. <http://www.holzfaser.org/holzfaserdaemmstoffe/herstellung.php>.
Version: 18.12.2017 3.2
- [26] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V.: *Marktübersicht - Dämmstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen: 9. überarbeitete Auflage*. (2017) 3.1, 6.8
- [27] BAUMBACH G. ET AL.: *Grundlagen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe*. In: KALTSCHMITT, Martin (Hrsg.) ; HARTMANN, Hans (Hrsg.) ; HOFBAUER, Hermann (Hrsg.): *Energie aus Biomasse*. s.l. : Springer Vieweg, 2016. – ISBN 978-3-662-47438-9 3.3, 3.2, 6.29
- [28] DIN 51900-1:2000-04 - Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren 3.2, 4.2
- [29] KUSCHE, C. ; KNAUST, C. ; KRAUSE, U.: *Untersuchung der Verbrennungseffizienzen für Feststoffe*. 23./24.03.2017 (Magdeburger Brand- und Explosionsschutztag 2017) 3.3
- [30] *Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)*. 3. 2015-03-15 3.3, 4.3, 5.3.2

- [31] HAHN, Sarah-K.: *Entwicklung einer Methodik zur Bestimmung des Verbrennungseffizienzfaktors von Feststoffen*. Magdeburg, Otto-von-Guericke-Universität, Diss., 03.07.2016. <http://d-nb.info/1121078680/34> 3.3, 5.4.2, 6.1, 6.5
- [32] HURLEY, Morgan J. (Hrsg.) ; GOTTUK, DANIEL T. ET. AL. (Hrsg.): *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. New York : Springer, 2016. – ISBN 978–1–4939–2565–0 3.4, 3.4.1, 4.3, 4.10, 7.3.1
- [33] CZESLIK, Claus ; SEEMANN, Heiko ; WINTER, Roland: *Basiswissen Physikalische Chemie*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2010. – ISBN 978–3–8348–0937–7 3.4.1
- [34] JOB, Georg ; RÜFFLER, Regina: *Physikalische Chemie*. 1. Aufl. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, 2011. – ISBN 9783835100404 3.4.2
- [35] CHEMEO HIGH QUALITY CHEMICAL PROPERTIES: *Chemical Properties of Cellobiose (CAS 13299-27-9)*. <https://www.chemeo.com/cid/44-230-7/Cellobiose#ref-joback> 3.4.2
- [36] DIBLASI, C.: Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), Nr. 1, S. 47–90 3.4.3, 3.4
- [37] SHI, Long ; CHEW, Michael Yit L.: A Model to Predict Carbon Monoxide of Woods under External Heat Flux – Part I: Theory. In: *Procedia Engineering* 62 (2013), S. 413–421 3.5, 3.4.3
- [38] SHI, Long ; CHEW, Michael Yit L.: A Model to Predict Carbon Monoxide of Woods Under External Heat Flux – Part II: Validation and Application. In: *Procedia Engineering* 62 (2013), S. 422–431 4.1.1, 4.3.1
- [39] KÖLZSCH, C.: *Betrachtung der chemischen Reaktionen bei Schwel- und Glimmprozessen brennbarer Wärmedämmstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg Hochschule Magdeburg-Stendal, Diss., 10.10.2016 4.1.1, 6.7
- [40] GABEL, Dieter: *Simultanthermischen Analyse mit gekoppelter FTIR- und MS-Analyse: Verfahren, Möglichkeiten und Grenzen*. 26./27.03.2015 (Magdeburger Brand- und Explosionsschutztag 2015) 4.4
- [41] WIDMANN, Georg ; RIESEN, Rudolf: *Thermoanalyse: Anwendungen, Begriffe, Methoden*. 3., durchges. Aufl. Heidelberg : Hüthig, 1990 (ABC der Meß- und Analysetechnik). – ISBN 3–7785–1962–X 4.4, 5.4.1, 7.3.3

- [42] FTIR. In: GARGAUD, Muriel (Hrsg.): *Encyclopedia of Astrobiology*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011 (Springer reference). – ISBN 978-3-642-11271-3, S. 614 [4.5](#)
- [43] LÖHNERT, A.: *Modellierung von Brandszenarien mit CFD unter Berücksichtigung des Einflusses der Brandrauchzusammensetzung auf die Toxizität und Sichtweiten*. Magdeburg, Otto-von-Guericke-Universität, Diss., 15.11.2014 [4.5](#)
- [44] MELCHER, Thomas ; SPECHT, Eckehard ; KRAUSE, Ulrich: *Reproduzierbarkeit von Brandversuchen*. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik and docupoint GmbH and Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2017 [5.1](#)
- [45] WILTHAN, B.: *Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Stoffen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie*, Technischen Universität Graz, Diss., August 2002 [5.4.2](#)
- [46] KOLB, T. ; NEUMANN, M. ; HACKL, L.: *Thermal degradation of wood fiber insulation boards - chemical analysis and the effect of flame retardants*. <http://publica.fraunhofer.de/documents/N-415103.html>. Version: 22-25.08.2016 (Wordl Conference on Timber Engineering) [6.8](#)
- [47] UNITED STATES ENVIROMENT PROTECTION AGENCY: *Acute Exposure Guideline Levels for Airborne Chemicals*. <https://www.epa.gov/aegl> [6.9](#), [8](#)
- [48] ABU-BAKAR, A.: *Characterization of Fire Properties for Coupled Pyrolysis and Combustion Simulation and Their Optimised Use*, Victoria University Melbourne Australia, Diss., August 2015 [7](#)
- [49] SIEMON, Matthias: *Ein Pyrolysemodell zur Prognose der Brandausbreitung*, Technische Universität Braunschweig, Diss., 2016 [7](#), [7.3.1](#)
- [50] BRUNKHORST, Sven: *Experimentelle und numerische Untersuchungen zum Glimm- bzw. Schwelverhalten von Holzfaserdämmstoffen*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Diss., 02.05.2016 [7](#), [7.3.3](#)
- [51] MCGRATTAN, Kevin B. ; FORNEY, Glenn P.: *Fire Dynamics Simulator - User's Guide*. Gaithersburg, MD : National Institute of Standards and Technology, 2004 [7](#), [7.2](#), [7.3.1](#), [7.6](#)
- [52] MCGRATTAN, Kevin B.: *Fire Dynamics Simulator - Technical Reference Guide*. Gaithersburg, MD : National Institute of Standards and Technology, 2006 [7](#)
- [53] TRETTIN, C.: *Einfluss von Pyrolyseparametern auf die Brandsimulation*. 26./27.03.2015 (Magdeburger Brand-und Explosionsschutztag 2015) [7](#)

- [54] GERLACH, Stefan: *Computerphysik: Einführung, Beispiele und Anwendungen*. Berlin and Heidelberg : Springer Spektrum, 2016. – ISBN 978-3-662-49428-8
7.2, 7.2
- [55] *VDI-Wärmeatlas*. 11., bearb. und erw. Aufl. Berlin : Springer Vieweg, 2013 (Springer reference). – ISBN 3642199801 7.3.3
- [56] BABRAUSKAS, Vytenis ; TWILLEY, William H. ; JANSSENS, Marc ; YUSA, Shyuitsu: A cone calorimeter for controlled-atmosphere studies. In: *Fire and Materials* 16 (1992), Nr. 1, S. 37–43 8

Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufbau eines Wärmedämmverbundsystems	3
2.1	Gefahrenmatrix im Einsatzkonzept CO-Einsatz der Feuerwehr Wiesbaden	6
2.2	CO-Konzentrationen bei einer Diffusion durch eine Gipsfaserplatte .	7
2.3	IBK-Messapparatur zur Untersuchung der CO-Diffusion	8
2.4	Schwelprüfung nach DIN EN 16733 mit Holzfaserdämmplatten . . .	9
2.5	Holzfaser-WDVS im Fassadenprüfstand	9
3.1	Cellobiose als Monomer der Cellulose	11
3.2	Herstellung von Holzfaserplatten im Nassverfahren	12
3.3	Thermo-chemische Umwandlungsphasen von Holzprodukten in Luftatmosphäre	13
3.4	1-Komponenten Mechanismus der primären Zersetzung von Holz . .	20
3.5	Reaktionsschema für die Zersetzung von Holz unter externer Wärmestrahlung	20
4.1	Zugeschnittene Holzfaserdämmplatte mit verpresster Oberfläche und nach Bearbeitung	23
4.2	Zugeschnittene Proben von HFD-FR1 und HFD-FR2	24
4.3	Cone-Kalorimeter der Hochschule Magdeburg-Stendal	26
4.4	Probe und Probenhalterung vor Versuchsbeginn (Serie A)	27
4.5	Skizze des angefertigten Prototyp B1 inklusive Stahlplatte	29
4.6	Lackierter und mit Silikon abgedichteter Prototyp B1	29
4.7	Prototyp B2-Vermiculitbehälter mit aufgeklebter Stahlplatte	30
4.8	Schwelbrandverläufe durch selbstständiges Schwelen bei verputzten Probekörpern	30
4.9	Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers in einem FTIR	32
4.10	Schematische Darstellung der Cone-Kalorimeter/FTIR-Kopplung . .	33
5.1	CO-Konzentration der Wiederholungsversuche von HFD-A im Cone-Kalorimeter	36

5.2	Normalisierter Massenverlust der Wiederholungsversuche von HFD-A bei simultan-thermischer Analyse (STA)	37
5.3	Wärmestromdifferenz der Wiederholungsversuche von HFD-A bei STA	37
5.4	Reproduzierbarkeit der Cone-Kalorimeter/FTIR-Versuche am Beispiel von HFD-FR1 bei 15 kW/m ²	38
5.5	Holzfaserdämmstoffproben nach Versuchsende bei unterschiedlichen Wärmestromdichten	41
5.6	Brandphasen von HFD-A bei 25 kW/m ² Wärmestromdichte	41
5.7	Schwelbrandphasen von HFD-A bei 15 kW/m ² Wärmestromdichte	43
5.8	HRR von HFD-A in Versuchsserie B bei 30 kW/m ²	45
5.9	CO-Konzentration im Abgas von HFD-A in Versuchsserie B bei 30 kW/m ²	45
5.10	Bestimmung der Massenverlustphasen von HFD-A anhand TGA in Luftatmosphäre	47
5.11	Bestimmung der Massenverlustphasen von HFD-B anhand TGA in Luftatmosphäre	48
5.12	Bestimmung der Massenverlustphasen von Kirschholz anhand TGA in Luftatmosphäre	49
5.13	Bestimmung der Reaktionswärme von HFD-A anhand DSC-Analyse in Luftatmosphäre	50
5.14	Vergleich der durch FTIR und Cone-Kalorimeter gemessenen CO ₂ - und CO- Konzentrationen	52
6.1	Mittlere massenspezifische CO-Freisetzung der Versuchsmaterialien bei unterschiedlichen Wärmestromdichten	53
6.2	Mittlere volumenspezifische CO-Freisetzung von HFD-A und HFD-B bei unterschiedlichen Brandphänomenen im Vergleich zu anderen Baustoffen	55
6.3	CO- und Wärmefreisetzungsrate von HFD-A bei 15 kW/m ² Wärmestromdichte	58
6.4	CO- und Wärmefreisetzungsrate von HFD-B bei 15 kW/m ² Wärmestromdichte	58
6.5	CO- und Wärmefreisetzungsrate von HFD-A bei 25 kW/m ² Wärmestromdichte	60
6.6	CO- und Wärmefreisetzungsrate von HFD-B bei 25 kW/m ² Wärmestromdichte	60
6.7	CO- und Wärmefreisetzungsrate von HFD-A bei 50 kW/m ² Wärmestromdichte	61
6.8	CO- und Wärmefreisetzungsrate von HFD-A bei 75 kW/m ² Wärmestromdichte	62

6.9	CO- und Wärmefreisetzungsrate von HFD-B bei 50 kW/m ² Wärmestromdichte	63
6.10	CO- und Wärmefreisetzungsrate von HFD-B bei 75 kW/m ² Wärmestromdichte	63
6.11	CO-Freisetzung und geglättete Massenverlustrate von HFD-A bei 15 kW/m ²	64
6.12	Zeitabhängiger Verlauf des CO-Yields von HFD-A bei 15 kW/m ²	65
6.13	Vergleich des gemessenen und berechneten CO-Yields von HFD-A bei 15 kW/m ²	67
6.14	Vergleich des gemessenen und berechneten CO-Yields von HFD-A bei 15 kW/m ² , Wiederholungsversuch	68
6.15	Zeitabhängiger Verlauf des CO-Yields von HFD-B bei 15 kW/m ²	68
6.16	Zeitabhängiger Verlauf des CO-Yields von HFD-A bei 50 kW/m ²	69
6.17	Mittlere brennstoffspezifische CO- und CO ₂ -Freisetzung bei 15 kW/m ²	70
6.18	CO- und CO ₂ - Freisetzungsrate von HFD-A bei 15 kW/m ²	71
6.19	CO- und CO ₂ - Freisetzungsrate von HFD-A bei 50 kW/m ²	71
6.20	CO-Yields unterschiedlicher Materialien in Abhängigkeit der Verbrennungseffizienz X innerhalb des 10-90 %-igen Massenverlustes	73
6.21	Spezifischer Sauerstoffverbrauch (O_2C), CO-Yield und CO/O_2C Verhältnis der drei Versuchsstoffe im Vergleich von Versuchserie A (15 kW/m ²) und Versuchsserie B	76
6.22	Stöchiometrisch berechneter (Mindest-)Sauerstoffbedarf und molares CO/CO ₂ -Verhältnis	79
6.23	Vergleich von gemessenem und berechnetem Sauerstoffbedarf von HFD-A bei 15 kW/m ²	80
6.24	Strukturformel von Fluoren als Beispiel für einen niedermolekularen, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff	81
6.25	Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Schwelbrand von HFD-A	83
6.26	Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Flammenbrand von HFD-A	83
6.27	Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Schwelbrand von HFD-FR1	85
6.28	Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Flammenbrand von HFD-FR1	85
6.29	Reaktion des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffes zu unterschiedlichen Rauchgasprodukten	86
6.30	Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Schwelbrand von HFD-FR2	87

6.31	Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase ($\mu > 1$ ppm) beim Flammenbrand von HFD-FR2	87
6.32	Beobachtung einer weißen Flammenfärbung bei HFD-FR2	88
7.1	Geometrie des Cone-Kalorimeter FDS-Modells mit Darstellung des Meshs	90
7.2	Geschwindigkeitsprofil und Temperatur der Heißgase während der Si- mulation (T = 200s)	91
7.3	Beispielhafte Unterteilung eines Meshs in mehrere MPI-Prozesse und OpenMP Threads	93
7.4	Aufsicht und Ansicht der Modellgeometrie mit Unterteilung in 16 Meshs bzw. MPI-Prozesse von 0 bis 15	93
7.5	Vergleich der benötigten Rechenzeit mit reinem OpenMP-Code sowie MPI für die Berechnung einer Sekunde Simulationszeit	94
7.6	Berechnung der Reaktionsrate im komplexen FDS-Pyrolysemodell	97
7.7	Normalisierter Massenverlust und Reaktionsrate aus der STA für HFD- A	100
7.8	Vergleich der Ergebnisse aus FDS-TGA Simulation und thermogravi- metrischer Analyse von HFD-A	100
7.9	Bestimmung der Reaktionswärme anhand dynamischer Differenzkalo- rimetrie für HFD-A mittels Vergleich von Luft- und Argon-Atmosphäre	102
7.10	Vergleich des Massenverlustes [g/s] aus FDS-Simulation und Cone- Kalorimeter von HFD-A	104
A.1	Normalisierter Massenverlust der Wiederholungsversuche von HFD-B bei simultan-thermischer Analyse (STA)	vii
A.2	Wärmestromdifferenz der Wiederholungsversuche von HFD-B bei STA	vii
A.3	Normalisierter Massenverlust der Wiederholungsversuche von Kirsch- holz bei simultan-thermischer Analyse (STA)	viii
A.4	Wärmestromdifferenz der Wiederholungsversuche von Kirschholz bei STA	viii
A.5	Maximale Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase (< 10 ppm) beim Schwel- und Flammbrand von HFD-A	ix
A.6	Maximale Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase (< 10 ppm) beim Schwel- und Flammbrand von HFD-FR1	x
A.7	Maximale Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase (< 10 ppm) beim Schwel- und Flammbrand von HFD-FR2	xi

Tabellenverzeichnis

2.1	AEGL-Werte für Kohlenmonoxid in Abhängigkeit der Expositionsdauer	6
4.1	Materialkennwerte der konditionierten Proben	23
4.2	Zusammensetzung von HFD-FR1 und HFD-FR2	24
5.1	Ergebnisse der Elementaranalyse in Massenprozent, umgerechnet auf den Wassergehalt konditionierter Proben	39
5.2	Bestimmung des Brenn- und Heizwertes [kJ/kg] der konditionierten Proben	39
5.3	Berechnung der Verhältnisformel von HFD-A anhand der Elementaranalyse	40
5.4	Mittlere Kohlenmonoxid-Konzentrationen [ppm] im Abgas bei verschiedenen Wärmestromdichten	43
5.5	Mittlere brennstoffbezogene Kohlenmonoxid-Freisetzung [g/kg] nach Gleichung 5.1 bei verschiedenen Wärmestromdichten	43
5.6	Mittlere Verbrennungseffizienzen nach Gleichung 5.2 bei verschiedenen Wärmestromdichten	44
5.7	Mittlere CO/CO ₂ -Konzentrationen und -Ausbeuten aus Versuchsserie B	46
5.8	Berechnete Massenverlustphasen von HFD-A aus drei STA-Versuchen in Luftatmosphäre	46
5.9	Berechnete Massenverlustphasen von HFD-B aus drei STA-Versuchen in Luftatmosphäre	48
5.10	Berechnete Massenverlustphasen von Kirschholz aus drei STA-Versuchen in Luftatmosphäre	49
5.11	Mittlere Reaktionswärme und Standardabweichung anhand von drei DSC-Analysen in Luftatmosphäre	51
5.12	Berechnung der Verbrennungseffizienz anhand mittlerer Reaktionswärme aus STA und Heizwert	51
6.1	Vergleich der massen- und volumenbezogenen CO-Freisetzung unterschiedlicher Materialien	54
6.2	Volumenbezogenes CO-Potenzial von HFD-A und HFD-B bei unterschiedlichen Wärmestromdichten	55

6.3	Bestimmung der Verbrennungseffizienz anhand effektiver Verbrennungswärme (EHC) bei 50 kW/m ² mit Angabe der Wärmefreisetzungsrates für unterschiedliche Materialien	74
6.4	Gesamt-Sauerstoffverbrauch/Total Oxygen Consumption und CO-Yield aus Versuchsserie A und B pro verbrannter Masse	75
6.5	Berechneter stöchiometrischer Sauerstoffbedarf und gemessener Sauerstoffverbrauch bei 15 kW/m ² Wärmestromdichte	80
6.6	Gemessene Konzentrationen detektierter Gase ($\mu > 1$ ppm) für HFD-A mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima	82
6.7	Gemessene Konzentrationen detektierter Gase ($\mu > 1$ ppm) für HFD-FR1 mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima	84
6.8	Gemessene Konzentrationen detektierter Gase für HFD-FR2 ($\mu > 1$ ppm) mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima	86
6.9	Acute Exposure Guideline Levels nach [47]	88
7.1	Mittels STA berechnete FDS-Referenzraten für HFD-A bei $\beta = 10K/s$	98
7.2	Bestimmung der Reaktionswärmen anhand Integration der STA-Kurven	102
A.1	Gemessene Konzentrationen detektierter Gase für HFD-A mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima	ix
A.2	Gemessene Konzentrationen detektierter Gase für HFD-FR1 mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima	x
A.3	Gemessene Konzentrationen detektierter Gase für HFD-FR2 mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima	xi

Formelverzeichnis

3.1	Verbrennungseffizienz (Effektive Verbrennungswärme)	15
3.2	Verbrennungseffizienz (Wärmefreisetzungsrate)	16
3.3	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	17
3.4	Änderung der inneren Energie U	17
3.5	Fourier'sche Differentialgleichung (1-dimensional)	17
3.6	Arrhenius-Gleichung	18
3.7	Produktionsrate einer Spezies φ	21
5.1	Massenbezogener CO-Yield	43
5.2	Verbrennungseffizienz (HRR, 10-90 %-iger Massenverlust)	44
5.3	Massenstrom im Cone-Kalorimeter	44
5.4	Verbrennungseffizienz, STA	51
5.5	Partialdruck und Gaskonzentration eines idealen Gases (Dalton'sches Gesetz)	52
6.1	Volumenbezogener CO-Yield	54
6.2	Zentrierter gleitender Mittelwert 7. Ordnung	64
6.3	Stöchiometrische Bilanz	66
6.4	Abhängigkeit zwischen CO-Freisetzung und Massenverlustrate	66
6.5	Approximationsfunktion des CO-Yields	66
6.6	Randbedingung der CO-Freisetzung bei flammender Verbrennung	72
6.7	CO-Yield in Abhängigkeit des Sauerstoffverbrauchs	75
6.8	Stöchiometrische Bilanzierung	77
6.9	Bilanzierungsgleichung 1	77
6.10	Bilanzierungsgleichung 2	77
6.11	Bilanzierungsgleichung 3	77
6.12	Bilanzierungsgleichung 4	77
6.13	Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf pro Mol Brennstoff	78
6.14	Lineare Abhängigkeit der Molekularmasse	78
6.15	Stoffmenge von tatsächlichem und hypothetischem Molekül	78
6.16	Stoffmengenstrom (Brennstoff)	79
6.17	Stoffmengenstrom (Sauerstoff)	79
6.17	Molares CO/ CO_2 -Verhältnis	79

7.0	Virtuelle Dichte eines Materials in FDS	96
7.1	Dichte der Materialkomponente in FDS	96
7.3	Summe der Massenanteile eines Materials	98
7.4	Zeitabhängige Änderung der Masse einer Komponente	98
7.5	Reaktionsrate in FDS	98
7.6	Referenzrate in FDS	98
7.7	Bestimmung der Reaktionswärme	101

A Anhang

A.1 Cone-Kalorimeter/FTIR-Installationsplan

Installationsplan Cone-Kalorimeter/FTIR-Kopplung

Hinweis: Es sind die Bedienungsanleitungen der jeweiligen Geräte zu beachten. Installation nur durch fachkundiges Personal.

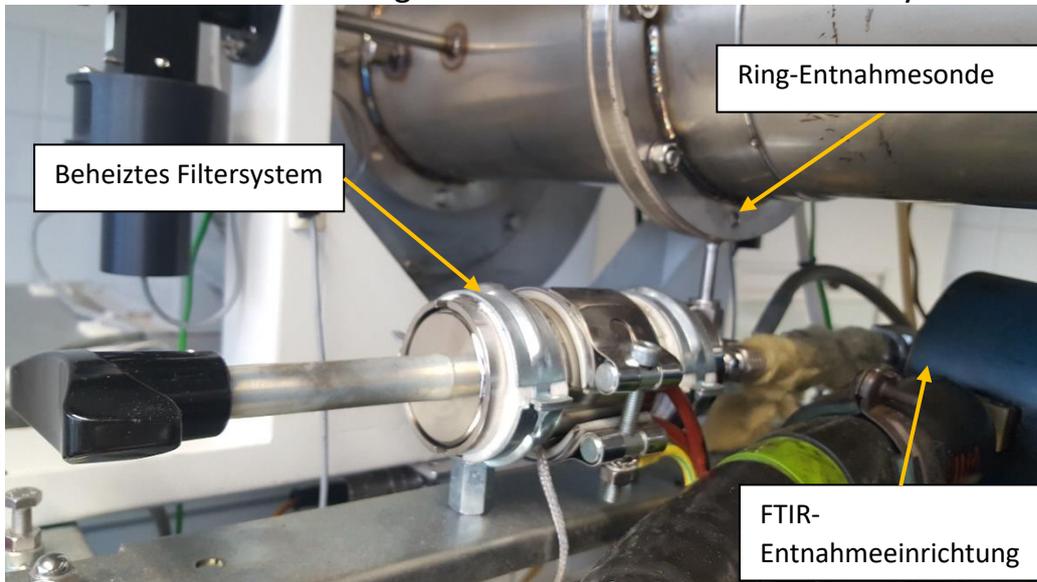
0. Platzbedarf des FTIR-Systems ca. 2 m²



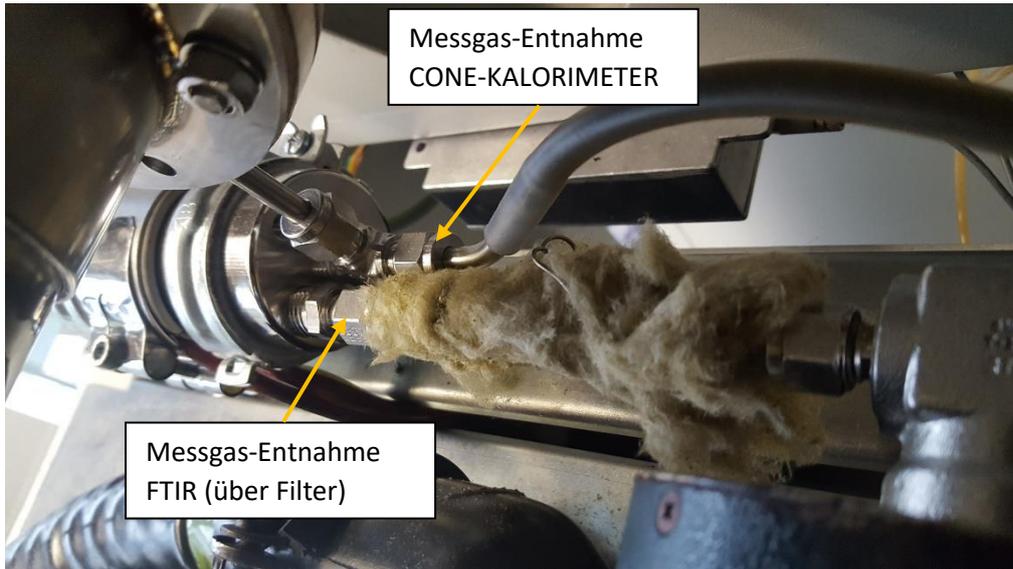
1. Installation

- Energieversorgung über 230 V – Steckdose
→ 24h Aufwärmphase!

- Entnahme des Messgases erfolgt am Abgasrohr oberhalb des Cone-Kalorimeters über die Ringsonde bzw. das beheizte Filtersystem



Für die Messung des FTIR sollte das Probenleitungssystem sowie alle zugehörigen Komponenten ab der Entnahmestelle beheizt (180°C) bzw. ausreichend isoliert sein.

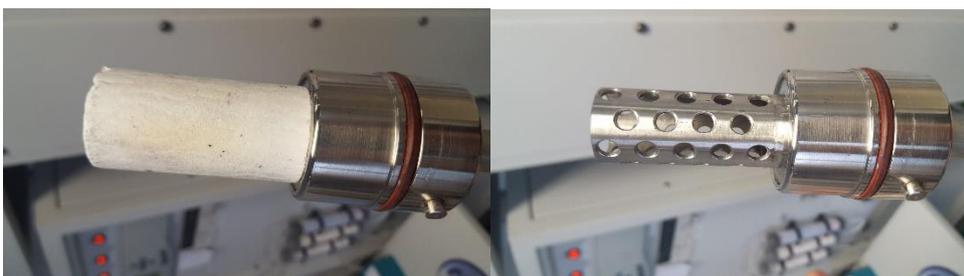


→ Anschluss des Cone-Kalorimeters (regulär) über ein T-Stück unterhalb der Ringentnahmesonde

→ Anschluss des FTIR erfolgt über den Ausgang des beheizten Filtersystems (welches ebenfalls über das T-Stückangeschlossen ist)

Ggf. Dichtung mittels Teflonband sowie Isolation der Leitungen mittels Glasfaserwolle zur Vermeidung der Messgas-Abkühlung verwenden

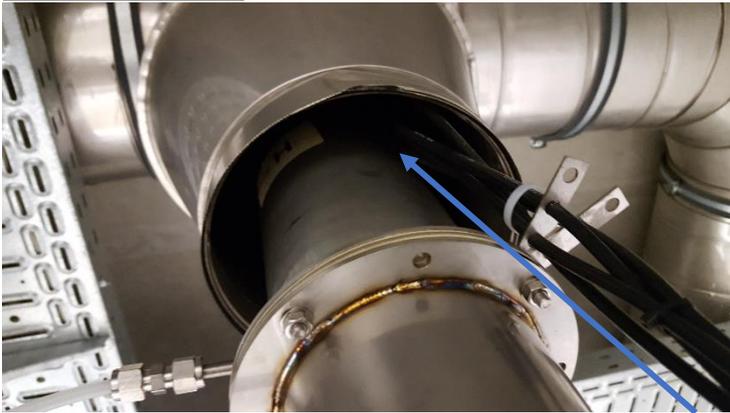
Reinigung des beheizten Filtersystems vor der Inbetriebnahme:



- Aufheizen des Filtersystems sowie der FTIR-Probennahme-Leitung auf 180 °C

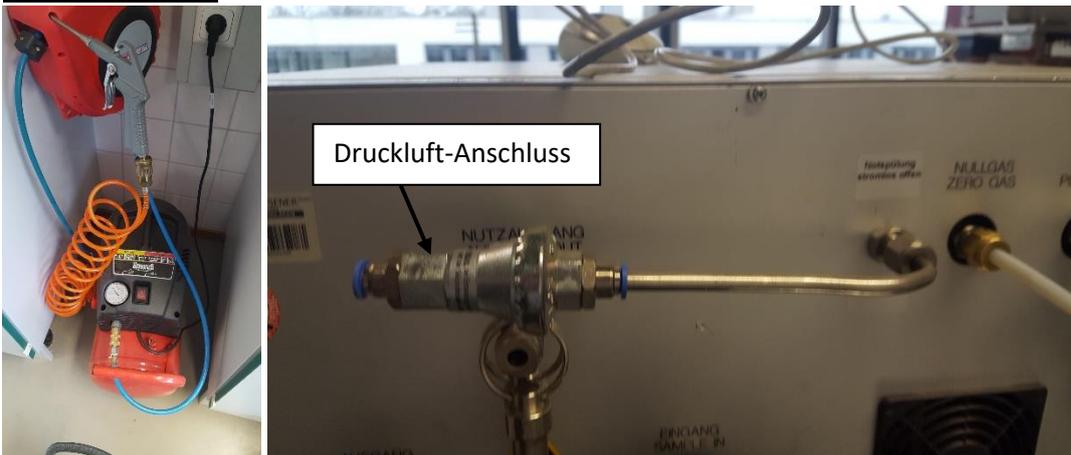


- Abluftführung



Die Abluftführung der Messgase erfolgt parallel zu den Messgas-Ableitungen des Cone-Kalorimeters mittels Schlauchverbindung direkt in den Abluftschacht.

- Not-Spülung



Für den Fall eines Strom-/Geräteausfalles während der Messung sollte Druckluft vorgehalten werden, die das FTIR automatisch spült.

- Kalibrierung:

Kalibrierungsgas: Stickstoff (Reinheitsgrad mind. 99,999 %)

Kupplung am Cone-Kalorimeter entspricht $6,3 \times G \frac{1}{4}$, der Druckminderer ist dem FTIR entsprechend einzustellen (geringer Volumenstrom)

Für die Kalibrierung des Cone-Kalorimeters darf der Druck max. 0,8 bar betragen

Vor Versuchsbeginn sind die Systemzeiten beider Messcomputer zu vergleichen und anzupassen.

A.2 Versuchsdaten Serie A

Qrad	15 kW/m ²				Einheit	25 kW/m ²				Einheit	50 kW/m ²				Einheit	75 kW/m ²		
	Probe	Kirschholz	HFD-A	HFD-B		Kirschholz	HFD-A	HFD-B	Kirschholz		HFD-A	HFD-B	Kirschholz	HFD-A		HFD-B		
Kalorimeter					Kalorimeter													
HRR max	22,03	24,82	25,66	kW/m ²	118,8	132,3	149,94	kW/m ²	181,11	198,02	189,79	kW/m ²	238,93	192,06	187,16			
EHC	7,91	10,12	10,02	MJ/kg	11,8	15,8	16,28	MJ/kg	16,32	16,50	17,23	MJ/kg	15,80	17,15	17,28			
mean HRR	10,30	17,99	17,48	kW/m ²	43,9	47,8	45,13	kW/m ²	57,32	54,76	52,52	kW/m ²	65,03	57,53	56,83			
mean MLR	0,01	0,02	0,0175	g/s	0,0	0,0	0,03	g/s	0,04	0,03	0,03	g/s	0,04	0,03	0,03			
HRR10_90	12,37	20,57	18,98	kW/m ²	55,2	57,0	63,27	kW/m ²	78,27	84,05	76,72	kW/m ²	90,32	91,99	88,67			
MLR10_90	0,020	0,022	0,021	g/s	0,05	0,04	0,04	g/s	0,05	0,05	0,04	g/s	0,06	0,06	0,05			
Chi10_90	0,403	0,544	0,517		0,727	0,953	0,896	001)	0,95	0,999	1,001		0,930	0,977	1,003			
CO/CO2 Analyse					CO/CO2 Analyse													
mean_COY	0,226	0,162	0,148	kg/kg	0,086	0,042	0,043	kg/kg	0,044	0,041	0,048	kg/kg	0,031	0,032	0,028			
mean_CO2Y	1,385	1,314	1,387	kg/kg	1,4	1,6	1,55	kg/kg	1,49	1,49	1,55	kg/kg	1,39	1,52	1,54			
spec. CO prod.	231,3	163,40	147,90	g/kg	80,6	39,9	42,1	g/kg	44,9	44,3	47,7	g/kg	31,3	32,3	28,3			
spec. CO2 prod.	453,6	569,87	572,05	g/kg	819,2	1014,6	1030,3	g/kg	1136,2	1133,6	1115,2	g/kg	1107,3	1175,5	1196,0			
spec. O consumed	635,8	770,31	762,63	g/kg	871,9	1140,9	1176,4	g/kg	1194,1	1227,7	1254,2	g/kg	1160,1	1245,2	1251,1			
CO/CO2 (I)	0,513	0,287	0,2588		0,1	0,039	0,041		0,040	0,039	0,043		0,028	0,028	0,024			
CO max	255	229	215	ppm	297	124	135	ppm	103	115	115	ppm	91	83	73			
CO mittel	114	101	96	ppm	95	43	42	ppm	59	49	55	ppm	53	43	37			
CO2 max	282	334	392	ppm	2364	3028	3076	ppm	4709	4712	4589	ppm	6372	5911	6149			
CO2 mittel	142	231	252	ppm	633	733	682	ppm	986	842	874	ppm	1267	1032	1020			
CO/CO2 (II)	0,805	0,436	0,381		0,150	0,059	0,061		0,060	0,058	0,063		0,042	0,042	0,036			

A.3 TGA/DSC-Ergebnisse

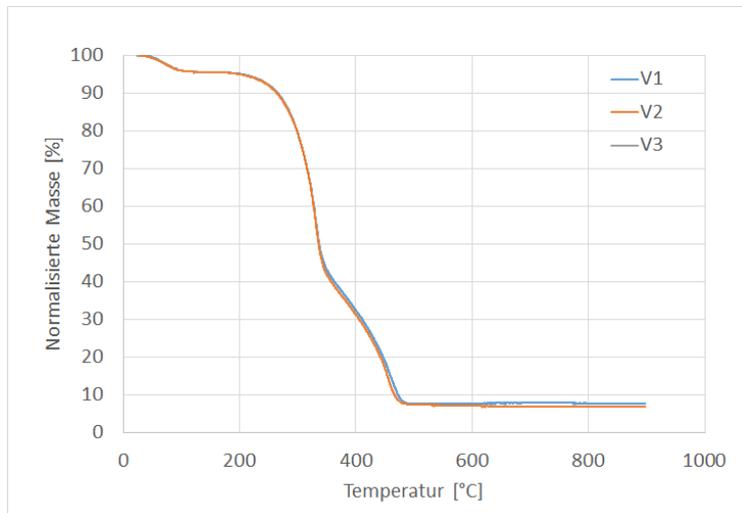


Abbildung A.1: Normalisierter Massenverlust der Wiederholungsversuche von HFD-B bei simultan-thermischer Analyse (STA)

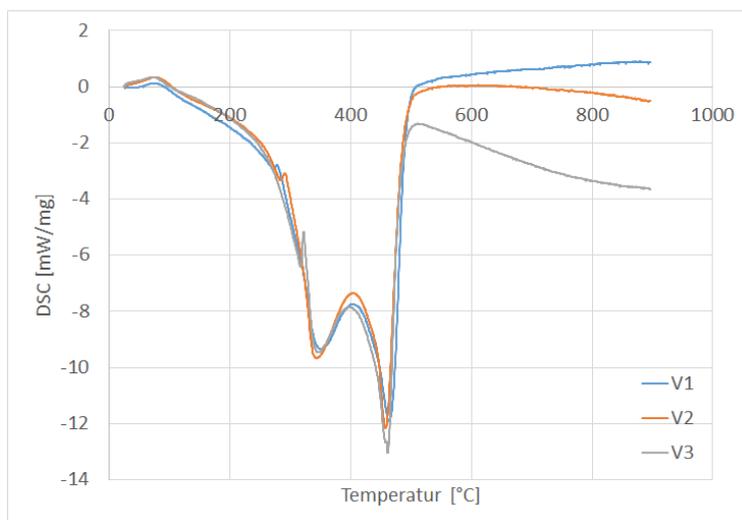


Abbildung A.2: Wärmestromdifferenz [mW/mg] der Wiederholungsversuche von HFD-B bei simultan-thermischer Analyse (STA)

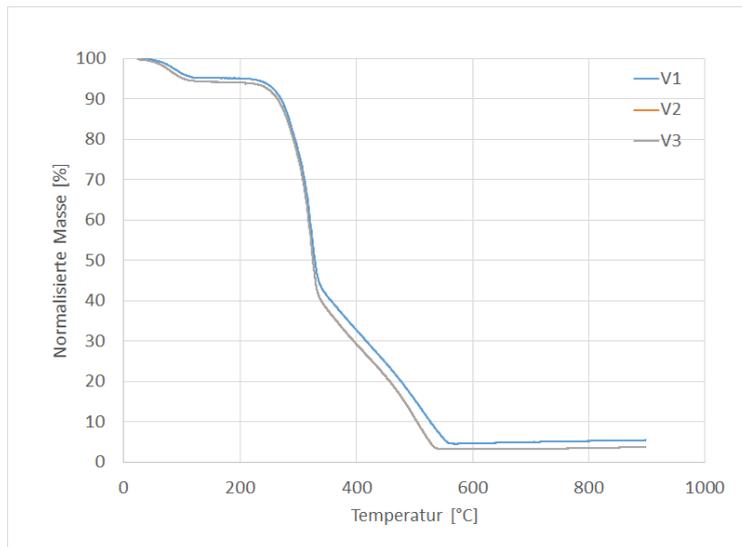


Abbildung A.3: Normalisierter Massenverlust der Wiederholungsversuche von Kirschholz bei simultan-thermischer Analyse (STA)

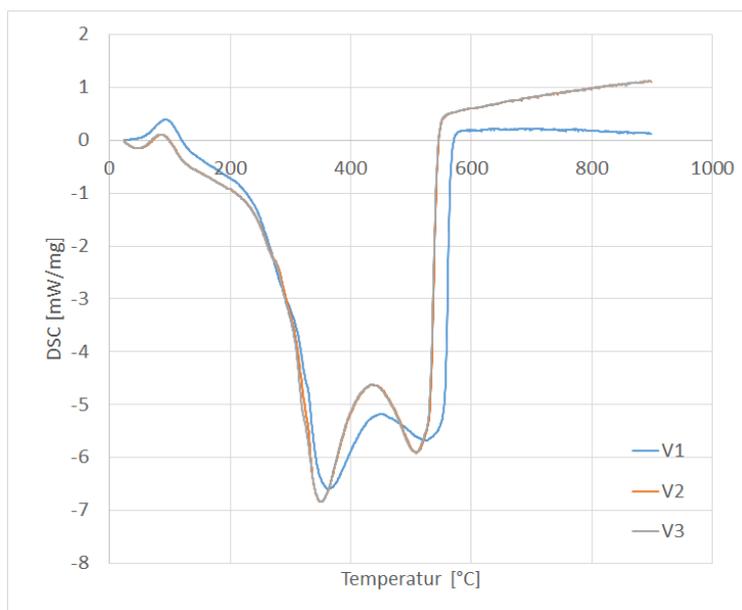


Abbildung A.4: Wärmestromdifferenz [mW/mg] der Wiederholungsversuche von Kirschholz bei simultan-thermischer Analyse (STA)

A.4 FTIR-Auswertung

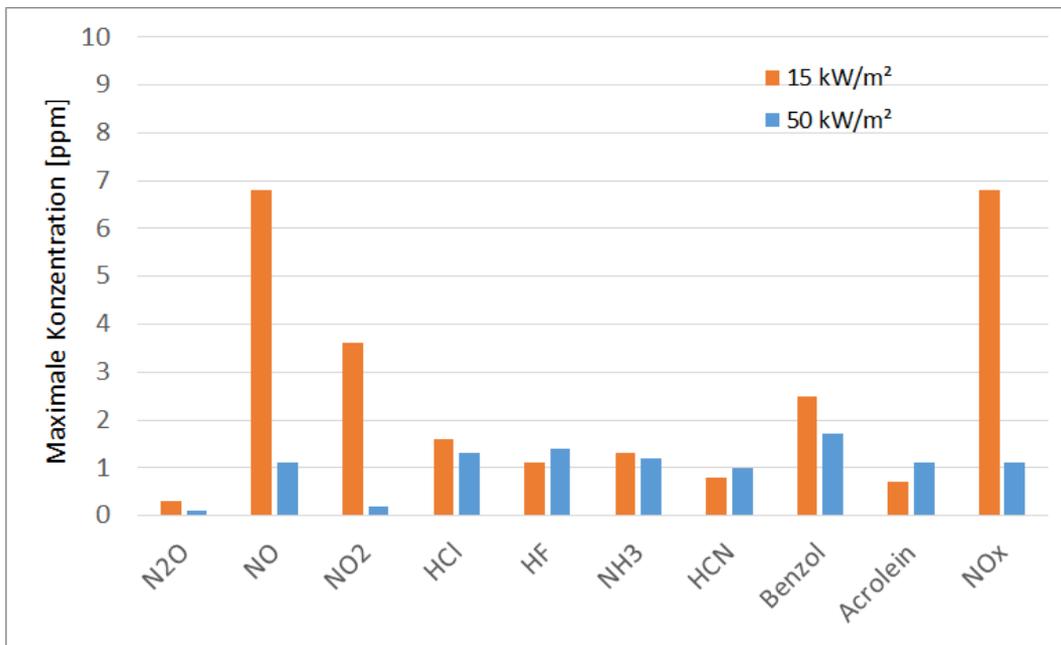


Abbildung A.5: Maximale Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase (< 10 ppm) beim Schwel- und Flammbrand von HFD-A

Tabelle A.1: Gemessene Konzentrationen detektierter Gase für HFD-A mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima

Spezies	Schwelbrand			Flammbrand		
	Max.	μ	σ	Max.	μ	σ
$\mu > 1\text{ppm}$						
CH ₄	53,3	17,8	0,5	22,8	5,5	1,6
SO ₂	81,9	10,8	0,7	10,1	0,7	0,5
Formaldehyd	36,7	5,14	0,3	7	0,2	0,1
Methanol	18,8	1,92	0,01	0,1	0,1	3,1
$\mu \leq 1\text{ppm}$						
Benzol	2,5	1,0	0,1	1,7	0,8	0,2
NOx	6,8	0,4	0,0	1,1	0,0	0,0
NO	6,8	0,3	0,0	1,1	0,0	0,0
NH ₃	1,3	0,2	0,0	1,2	0,2	0,0
HF	1,1	0,2	0,0	1,4	0,2	0,0
HCl	1,6	0,1	0,0	1,3	0,2	0,0
N ₂ O	0,3	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0

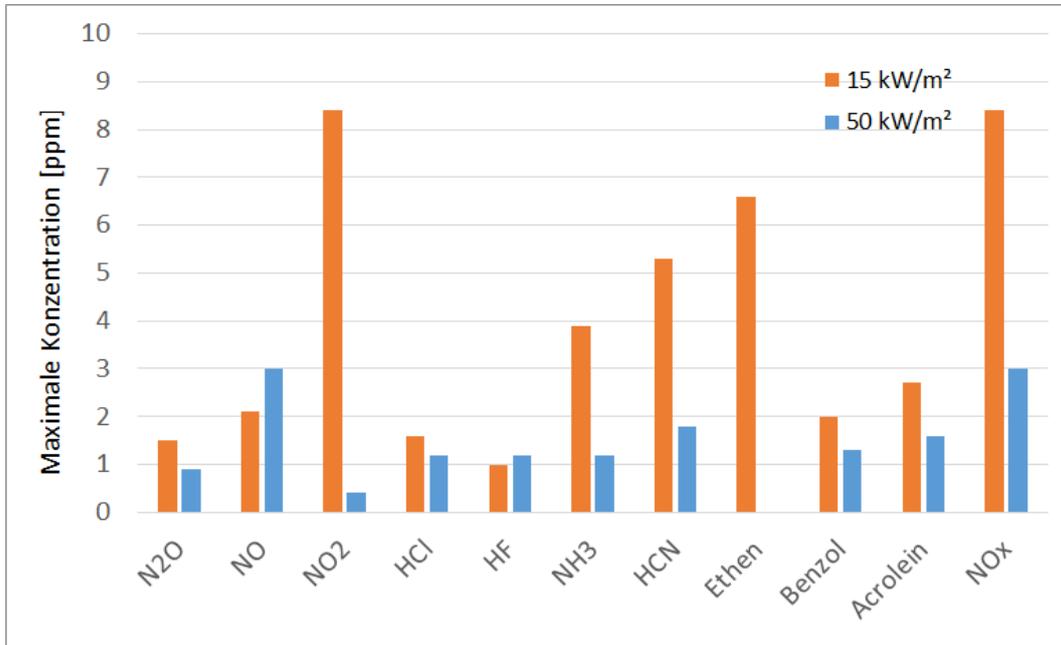


Abbildung A.6: Maximale Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase (< 10 ppm) beim Schwel- und Flammbrand von HFD-FR1

Tabelle A.2: Gemessene Konzentrationen detektierter Gase für HFD-FR1 mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima

Spezies	Schwelbrand			Flammbrand		
	Max.	μ	σ	Max.	μ	σ
$\mu > 1\text{ppm}$						
CH ₄	38,3	10,9	0,5	6,3	3,7	0,3
SO ₂	64,2	7,6	0,6	38,7	3,1	0,7
Methanol	22,6	5,1	0,1	0,7	0,1	0,1
HCN	5,3	2,4	0,1	1,8	0,4	0,0
Formaldehyd	16,7	1,3	0,1	3,6	0,1	0,1
$\mu \leq 1\text{ppm}$						
NH ₃	3,9	0,8	0,1	1,2	0,2	0,1
NO _x	8,4	0,7	0,1	3	0,1	0,1
Benzol	2	0,4	0,1	1,3	0,9	0,1
N ₂ O	1,5	0,3	0,1	0,9	0,2	0,1
HCl	1,6	0,3	0,1	1,2	0,2	0,1
Ethen	6,6	0,1	0,1	0	0	0
HF	1	0,1	0,1	1,2	0,2	0,1
NO	2,1	0,1	0,1	3,0	0,1	0,1
Acrolein	2,7	0,1	0,1	1,6	0,2	0,2

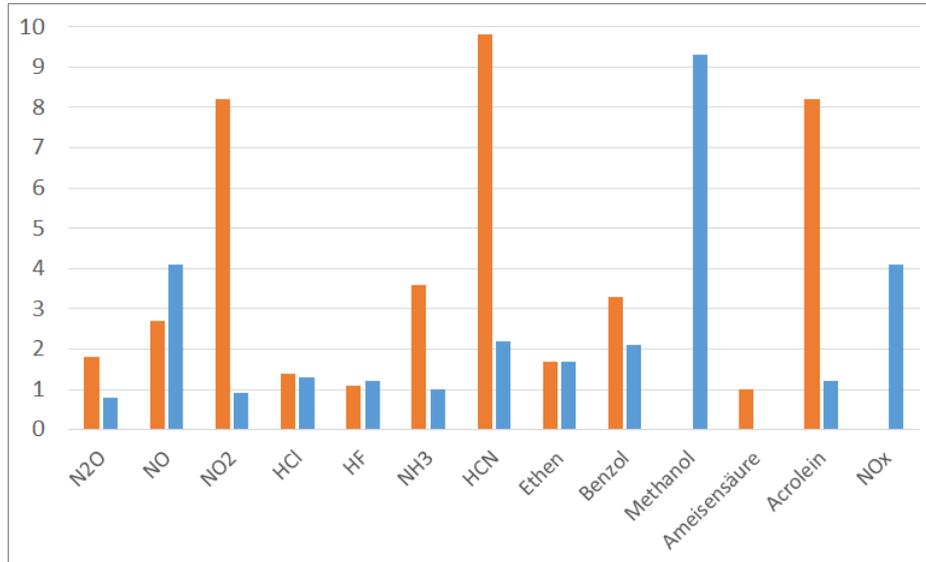


Abbildung A.7: Maximale Konzentrationen der im FTIR detektierten Gase (< 10 ppm) beim Schwel- und Flammbrand von HFD-FR2

Tabelle A.3: Gemessene Konzentrationen detektierter Gase für HFD-FR2 mit Angabe der Mittelwerte μ , Standardabweichungen σ und Maxima

Spezies	Schwelbrand			Flammbrand		
	Max.	μ	σ	Max.	μ	σ
$\mu > 1\text{ppm}$						
SO ₂	84,4	10,5	0,8	79	6,5	0,1
CH ₄	44,2	9,9	0,6	12,9	4,1	0,2
HCN	9,8	4,1	0,3	2,2	0,7	0,1
Methanol	19,8	3,6	0,9	9,3	0,1	0,1
NH ₃	3,6	1,2	0,2	1	0,2	0,1
$\mu \leq 1\text{ppm}$						
Formaldehyd	10,9	0,8	0,1	20,1	0,3	0,1
Benzol	3,3	0,7	0,1	2,1	0,8	0,1
N ₂ O	1,8	0,4	0,1	0,8	0,4	0,1
NO _x	8,2	0,4	0,1	4,1	0,1	0,1
NO ₂	8,2	0,3	0,1	0,9	0,1	0,1
HCl	1,4	0,2	0,1	1,3	0,2	0,1
HF	1,1	0,2	0,1	1,2	0,2	0,1
Ethen	1,7	0,1	0,1	1,7	0,1	0,1
NO	2,7	0,1	0,1	4,1	0,1	0,1
Acrolein	1	0,1	0,1	1,2	0,1	0,1

A.5 FDS-Materialparameter HFD-A

```
&SURF ID          = 'SAMPLE'
EXTERNAL_FLUX    = 15
COLOR            = 'RED'
THICKNESS        = 0.02
MATL_ID(1,1)     = 'component1'
MATL_ID(1,2)     = 'component2'
MATL_ID(1,3)     = 'water'
MATL_MASS_FRACTION(1,1) = 0.550
MATL_MASS_FRACTION(1,2) = 0.345
MATL_MASS_FRACTION(1,3) = 0.105
BACKING          = 'EXPOSED' /

&MATL ID          = 'component1'
EMISSIVITY        = 1
DENSITY           = 153.8
REFERENCE_TEMPERATURE = 331
HEATING_RATE      = 10
REFERENCE_RATE     = 0.004165
ALLOW_SHRINKING   = .FALSE.
ALLOW_SWELLING    = .FALSE.
HEAT_OF_REACTION  = -600
CONDUCTIVITY      = 0.04
SPECIFIC_HEAT     = 2.1
N_REACTIONS       = 1

NU_SPEC           = 0.97
SPEC_ID           = 'PYROLYZATE'
NU_MATL           = 0.03
MATL_ID           = 'residuum'
HEAT_OF_COMBUSTION = 16969 /

&RAMP ID='c_water' T=20, F=4.185 /
&RAMP ID='c_water' T=90, F=4.205 /
&RAMP ID='c_water' T=200, F=4.494/
&RAMP ID='k_water' T=20, F=0.598 /
&RAMP ID='k_water' T=90, F=0.673 /
&RAMP ID='k_water' T=200, F=0.660/
```

```
&MATL ID = 'component2'
  EMISSIVITY = 1
  DENSITY = 153.8
  REFERENCE_TEMPERATURE = 462
  HEATING_RATE = 10
  REFERENCE_RATE = 0.002061
  ALLOW_SHRINKING = .FALSE.
  ALLOW_SWELLING = .FALSE.
  HEAT_OF_REACTION = -500
  CONDUCTIVITY = 0.04
  SPECIFIC_HEAT = 2.1
  N_REACTIONS = 1

  NU_SPEC = 0.97
  SPEC_ID = 'PYROLYZATE'
  NU_MATL = 0.03
  MATL_ID = 'residuum'
  HEAT_OF_COMBUSTION = 16969 /

&MATL ID = 'water'
  DENSITY = 1000
  CONDUCTIVITY_RAMP = 'c_water'
  SPECIFIC_HEAT_RAMP = 'k_water'
  N_REACTIONS = 1
  REFERENCE_TEMPERATURE = 74
  REFERENCE_RATE = 0.002850
  HEATING_RATE = 10
  NU_SPEC = 1.0
  SPEC_ID = 'WATER VAPOR'
  HEAT_OF_REACTION = 2440 /

&MATL ID = 'residuum'
  EMISSIVITY = 1
  DENSITY = 10
  CONDUCTIVITY = 0.035
  SPECIFIC_HEAT = 1 /
```