A R B E I T S B E R I C H T

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes

Entwicklung einer neuen Verfahrenskette zur Derivatisierung von Chemiezellstoff auf der Basis des Monothanolamin-Extraktions-Verfahrens (MEA-Verfahren)

von
Othar Kordsachia und Iris Claus

Bundesforschungsanstalt
für Forst- und Holzwirtschaft

und

Zentrum Holzwirtschaft
der
Universität Hamburg

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Hamburg
Hausadresse: Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg
Postadresse: Postfach 80 02 09, 21002 Hamburg

Tel: 040 / 73962-501
Fax: 040 / 73962-599
E-Mail: holzchemie@holz.uni-hamburg.de
Internet: http://www.bfafh.de

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes

Entwicklung einer neuen Verfahrenskette zur Derivatisierung von Chemiezellstoff auf der Basis des Monothanolamin-Extraktions-Verfahrens (MEA-Verfahren)

von

Othar Kordsachia und Iris Claus

Arbeitsbericht des Instituts für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes 2005 / 2

Hamburg, Mai 2005

1 Ziele 5

1.1 Aufgabenstellung 5

1.1.1 Ergebnisse und Voraussetzungen 5

1.1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens 7

1.2 Stand der Technik 9

1.2.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand 9

1.2.2 Angaben zur Fachliteratur 11

1.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 14

2 Ergebnisse 15

2.1 Herstellung von Chemiezellstoffen 15

2.1.1 Vorhydrolyse-MEA-Aufschluss von Fichtenholz 15

2.1.1.1 Vorversuche 15

2.1.1.2 Versuche am Großkocher und Vergleich zu anderen Verfahren. 19

2.1.2 Vorhydrolyse-MEA-Aufschluss von Buchenholz 22

2.1.2.1 Vorversuche 22

2.1.2.1.1 Untersuchungen zur Vorhydrolyse 22

2.1.2.1.2 Einfluss der Aufschlusstemperatur 27

2.1.2.2 Versuche am Großkocher und Vergleich zu anderen Verfahren. 29

2.1.3 Sauerstoffvorbleiche 32

2.1.3.1 Fichtenzellstoffe 32

2.1.3.1.1 MEA als Bleichalkali 33

2.1.3.1.2 NaOH als Bleichalkali 35

2.1.3.1.3 Vergleich zu anderen sauerstoffgebleichten Zellstoffen 38

2.1.3.2 Buchenzellstoffe 39

2.1.3.2.1 MEA als Bleichalkali 39

2.1.3.2.2 NaOH als Bleichalkali 44

2.1.3.2.3 Vergleich zu anderen sauerstoffgebleichten Zellstoffen 49

2.1.3.3 Zusammenfassende Beurteilung der Substitution von NaOH durch MEA 51

2.1.4 Endbleiche der Fichtenzellstoffe 52

2.1.4.1 $ODP_{(O)}DP$-Sequenz 52

2.1.4.2 $OQ(P_O)DEDP$-Sequenz 56

2.1.5 Endbleiche der Buchenzellstoffe ... 61
2.1.5.1 OAZQP- und OAZDP-Bleiche ... 62
2.1.5.2 ODPDP-Bleiche ... 66
2.1.5.3 Bleiche eines VH-Soda-AQ-Zellstoffs aus Buchenholz als Referenz ... 73
2.1.6 Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz .. 77
2.1.7 Acetylierungs- und Derivatisierungstest ... 85
2.2 Herstellung von Papierzellstoffen ... 86
2.2.1 MEA-Aufschluss von Fichtenholz ... 86
2.2.2 MEA-Aufschluss von Buchenholz ... 89
2.2.3 Sauerstoffvorbleiche ... 95
2.2.3.1 Fichtenholz ... 95
2.2.3.2 Buchenholz ... 98
2.2.4 Festigkeitseigenschaften ... 102
2.2.4.1 Fichtenholzzellstoffe ... 102
2.2.4.2 Buchenholzzellstoffe ... 106
2.2.5 MEA-Aufschluss von Einjahrespflanzen ... 110
2.2.6 Bleiche und Festigkeitseigenschaften der Einjahrespflanzenzellstoffe ... 113
2.3 Bilanzierung der im (VH-) Aufschlussprozess auftretenden MEA-Verluste ... 116
2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse ... 125
2.5 Verwertung ... 127
2.6 Erkenntnisse von Dritten ... 129
2.7 Veröffentlichungen ... 129
3 Experimenteller Teil – Material und Methoden ... 130
3.1 Rohmaterial ... 130
3.2 Vorhydrolyse und Holzaufschluss ... 133
3.2.1 Verwendete Kochsysteme ... 133
3.2.2 Durchführung und Standardbedingungen der Vorhydrolyse ... 134
3.2.3 Durchführung und Standardbedingungen des Aufschlusses ... 134

3.3 Versuche zur Bilanzierung der MEA-Verluste 136

3.4 Bleiche 136

3.4.1 Allgemeine Durchführung 136

3.4.2 Standardbedingungen der verschiedenen Bleichstufen 137

3.4.3 Sauerstoffstufe (O) und sauerstoffverstärkte Peroxidbleiche (P_O) 137

3.4.4 Peroxidstufe (P) 138

3.4.5 Saure Wäsche (A) und Ozonstufe (Z) 138

3.4.6 Chlordioxidstufe (D) 139

3.4.7 Alkalische Extraktionsstufe (E) 140

3.5 Alkaliextraktion zur Veredelung von Chemiezellstoffen 140

3.6 Analyse von Holz und Zellstoffen 140

3.6.1 Standardmethoden 141

3.6.2 Kohlenhydratzusammensetzung (Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie) 142

4 Literaturliste 143

5 Anhang 157

1 Ziele

1.1 Aufgabenstellung

1.1.1 Ergebnisse und Voraussetzungen

Die Rohstoffversorgung stellt für die europäischen Verarbeiter von Chemiezellstoff zunehmend ein Problem dar. Durch zunehmende Konzentration auf der Lieferantenseite kommt es zu einer Einschränkung des Wettbewerbs und zu steigenden bzw. stark schwankenden Zellstoffpreisen. Zudem ist die Anzahl der Chemiezellstoff produzierenden Werke in den letzten Jahren stark rückläufig, verbunden mit der Entwicklung, dass die Produktionskapazität einzelner Werke erhöht wurde. Dies führt dazu, dass weniger Chemiezellstoffe speziell nach den Erfordernissen der Kunden produziert, sondern in steigendem Maße Standardqualitäten geliefert werden, die den spezifischen Anforderungen der Chemiezellstoffverarbeiter oftmals nicht genügen. In Europa existieren nur noch wenige Werke, die Marktzellstoff auf Basis von Holz als Rohstoff für chemisch-technische Umsetzungen produzieren. Die Verarbeiter von Chemiezellstoffen beziehen ihren Rohstoff überwiegend aus dem außereuropäischen Ausland (Westküste Nordamerikas, Südamerika, Südostasien und Südafrika).

Auch wenn heute ausschließlich der Sulfit- und der VH-Sulfatprozess in der industriellen Erzeugung von Chemiezellstoffen aus Holz eingesetzt werden, weisen diese Verfahren erhebliche Schwächen auf. Ein wesentlicher Nachteil ist, dass die anorganischen Aufschlusschemikalien nur durch eine aufwendige Technologie weitestgehend zurückgewonnen werden können. Während der Chemikalienrückgewinnung wird die Ablauge verbrannt und damit auch die in etwa zur Hälfte in Lösung gegangene organische Holzsubstanz rein thermisch verwertet. Das Sulfitverfahren auf Calciumbasis mit intensiver Ablaugenverwertung stellt dabei eine Ausnahme dar. Die bei der Ablaugenverbrennung freiwerdende Energie wird für den Prozess genutzt und ist für die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren unentbehrlich (Energieautarkie). Die aufwendige Rückgewinnung der Chemikalien beansprucht einen Großteil der Investitionskosten und macht eine Zellstoffproduktion nach den klassischen Verfahren erst in größerem Maßstab rentabel.

Ziel des Verbundprojektes war daher die Entwicklung eines Verfahrens, das eine rentable Produktion von Chemiezellstoffen aus einheimischen Laub- und Nadelhölzern in kleineren, dezentralen Anlagen erlaubt. Eine dezentrale Erzeugung maßgeschneiderter Chemiezellstoffqualitäten auf Basis einheimischer Rohstoffe reduziert Versorgungsrisiken und eröffnet der einheimischen

Forstwirtschaft eine zusätzliche Absatzquelle.

Die aktuelle Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet alternativer Holzaufschlussverfahren hat gezeigt, dass ein neues Zellstoffgewinnungsverfahren gegenüber den klassischen Prozessen nur dann konkurrenzfähig ist, wenn folgende Aspekte berücksichtigt werden:

- effiziente und einfache Chemikalienrückgewinnung,
- hohe Ausbeuten durch geringen Abbau der Kohlenhydrate (hohe Selektivität des Aufschlussmittels),
- geringe Umweltbelastung,
- Eignung für Papier- und Chemiezellstoffqualitäten,
- Aufschließbarkeit von Laub- und Nadelhölzern sowie Einjahrespflanzen,
- geringer Energie-, Zeit- und Investitionsbedarf (keine höheren Temperaturen, Drücke und Verweilzeiten als in herkömmlichen Verfahren),
- Produktqualität konkurrenzfähig zu Kraftzellstoffen,
- leichte Bleichbarkeit der Zellstoffe,
- Nutzung bestehender Anlagen und bewährter Technologie,
- Vermarktung höherwertiger Nebenprodukte.

Im Vorfeld des Projektes wurde unter der Federführung der Fa. Rhodia Acetow GmbH zwischen September 1997 und Mai 2000 in Zusammenarbeit mit dem Institut für Holzchemie der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH), Hamburg, dem Institut für Angewandte Forschung (IAF) der Fachhochschule Reutlingen und weiteren Industriepartnern (Fa. Acordis Research GmbH, Obernburg, Fa. Clariant GmbH, Wiesbaden, und Fa. Wolff Walsrode AG, Bomlitz) eine vom BML geförderte Machbarkeitsstudie „Entwicklung einer neuen Verfahrenskette zur Derivatisierung von Chemiezellstoff ausgehend von der steam-explosion von Holz“ (FKN 95NR166-F) durchgeführt, in der die prinzipielle Eignung des MEA-Verfahrens für die Herstellung von Chemiezellstoffen festgestellt wurde.

Hauptaufgabe des Teilprojektes der BFH war daher, die einzelnen Verfahrensschritte insbesondere im Bereich Aufschluss und Bleiche im Hinblick auf die oben genannten Aspekte zu prüfen. Zudem war es Aufgabe der BFH, das von den Projektpartnern hergestellte Versuchsmaterial qualitativ zu charakterisieren.

1.1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Phase 1 des Projektes erfolgte in enger Kooperation mit den Projektpartnern aus der Industrie (Fa. Rhodia Acetow GmbH, Freiburg und Fa. Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, Walsrode) und umfasste die Bearbeitung folgender Aufgabenstellungen:

Phase 1

- umfangreiche Literaturrecherche zum Thema „Holzaufschluss mit MEA“
- Untersuchung der Vorhydrolyse und des MEA-Aufschlusses von Fichten- und Buchenholz zur Herstellung von Chemiezellstoffen
  Ziel: weitreichende Entfernung der Hemicellulosen und des Lignins bei möglichst geringer Schädigung der Cellulose
- Bleiche von MEA-Chemiezellstoffen aus Fichten- und Buchenholz
  Ziel: Erreichung des geforderten Endweißgrades und Restligningehaltes unter Erhaltung einer möglichst hohen Zellstoffviskosität
- Veredelung von aus Buchenholz hergestellten MEA-Chemiezellstoffen durch eine zusätzliche Alkaliextraktionsstufe
  Ziel: Verbesserung der Zellstoffqualität durch Erhöhung des Cellulosegehaltes

Die Untersuchungen in Phase 1 zeigten, dass die Herstellung von Chemiezellstoffen nach dem MEA-Verfahren vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen möglicherweise kritisch ist. Vorläufige Berechnungen zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens der an dem Verbundprojekt beteiligten Industriepartner ergaben, dass das MEA-Verfahren in kleineren Anlagen ohne Verwertung der Nebenprodukte nicht rentabel betrieben werden kann. Aufgrund dieser ungünstigen Wirtschaftlichkeitsprognose sind die Industriepartner im März 2003 vorzeitig aus dem Projekt ausgeschieden. Die durch die Projektpartner vorgenommene Wirtschaftlichkeitsberechnung beruhte dabei überwiegend auf Annahmen und Schätzungen, da ausreichende Daten zu diesem Zeitpunkt dazu fehlten. Das Teilvorhaben wurde daher für die BFH zunächst kostenneutral

festgesetzt und anschließend bis Ende Dezember 2004 verlängert, verbunden mit dem Auftrag, verlässliche Daten zur Beurteilung des MEA-Verfahrens zu ermitteln.

In der zweiten Phase wurde der Arbeitsplan daraufhin wie folgt modifiziert:

Phase 2

- Bilanzierung der MEA-Verluste
  Entwicklung einer Methode zur Quantifizierung von MEA in Ablauge und Waschfiltraten
- Prozessoptimierung Aufschluss
  insbesondere Optimierung des Aufschlusses von Fichtenholz bei Temperaturen über dem Siedepunkt von MEA (Hochtemperaturaufschluss)
- Prozessoptimierung Bleiche
  insbesondere für bei höheren Temperaturen aufgeschlossene Fichtenzellstoffe
- Differenzierte Optimierung des Verfahrens im Hinblick auf verschiedene Anwendungsbereiche
  Herstellung von Papierzellstoffen nach dem MEA-Verfahren aus Fichten- und Buchenholz sowie Einjahrespflanzen
  Bleiche der Papierzellstoffe
- Orientierende Untersuchungen zur Ablaugen- und Nebenproduktcharakterisierung im Hinblick auf Verwertungsmöglichkeiten (thermisch oder stofflich)
- Möglichkeiten der Kreislaufschließung
  z.B. Schnittstelle Aufschluss-Bleiche
- Technische Verfahrensoptimierung
  z.B. Extraktions- und Waschtechnologie
- Wirtschaftlichkeitsbetrachtung
- Herstellung von Referenzzellstoffen nach dem (VH-) Soda-AQ-, (VH-) Sulfat- (Kraft-), (VH-) ASAM- und (VH-) ASA-Verfahren für eine vergleichende Bewertung des (VH-) MEA-Verfahrens

1.2 Stand der Technik

1.2.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Wissenschaftliche Ausgangsbasis für die Untersuchungen zum MEA-Verfahren bildeten, neben der bereits erwähnten Studie „Entwicklung einer neuen Verfahrenskette zur Derivatisierung von Chemiezellstoff ausgehend von der steam-explosion von Holz“ (FKN 95NR166-F), die aus der umfassenden Literaturrecherche gewonnenen Erkenntnisse.

Daraus ergaben sich für die Herstellung von Chemiezellstoffen nach dem MEA-Verfahren folgende Ausgangspunkte:

(a) Mögliche MEA-Verluste infolge Zersetzung bei Temperaturen oberhalb von 171°C

Bei Verwendung von MEA als delignifizierendes Agens muss berücksichtigt werden, dass nach Wallis (1978) eine Zersetzung von MEA an dessen Siedepunkt bei 171°C eintreten kann. Dabei entstehen Acetaldehyd und Ammoniak sowie Ethylenglycol in Gegenwart von Wasser. Anschließend kann es wieder zu einer Zusammenlagerung kommen, bei der sich das 1-Aminoethanol (Acetaldehyd-Ammoniak) bildet (Abbildung 1). Um die MEA-Verluste durch Zersetzung während des Aufschlusses gering zu halten, wurde daher angestrebt, den Siedepunkt des MEA im Aufschlussprozess möglichst nicht zu überschreiten.

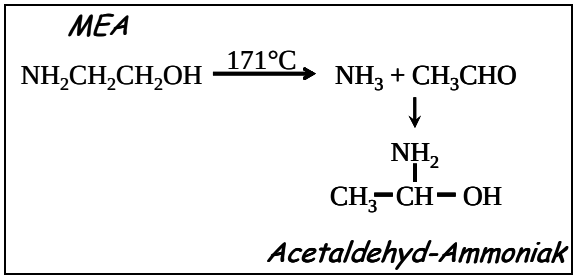

Abbildung 1: Zersetzung von MEA an dessen Siedepunkt

(b) Hohe Selektivität – Entfernung der Hemicellulosen

Im Vergleich zu herkömmlichen Aufschlusschemikalien ist MEA ein sehr selektives Delignifizierungsmittel, das die Kohlenhydrate des Holzes und damit auch die Hemicellulosen nur in geringem Ausmaß angreift und abbaut. Da Chemiezellstoffe einen möglichst hohen α-Cellulosegehalt (über 89-96 %) aufweisen sollten bzw. nur einen geringen Anteil an Hemicellulosen, Lignin oder

sonstigen Verunreinigungen enthalten dürfen, kommt der Entfernung der Hemicellulosen bei Anwendung des MEA-Verfahrens eine ganz besondere Bedeutung zu. In alkalischen Chemiezellstoffherstellungsprozessen werden die Hemicellulosen meist durch eine dem Aufschluss vorgeschaltete saure Vorhydrolyse abgebaut und zum großen Teil gelöst. Eine Übersicht der verschiedenen Stufen der Chemiezellstoffherstellung zeigt Tabelle 1.

Andererseits ist bekannt, dass bei einer weitgehenden Lösung der Hemicellulosen auch die Cellulose im starken Maße angegriffen wird, was zu einer Verringerung des Polymerisationsgerades und zu einem unerwünschten Abbau der Cellulose führt (Rydholm 1965). Bei einigen Chemiezellstoffqualitäten ist neben einem bestimmten α-Cellulosegehalt aber auch ein hoher Polymerisationsgrad erforderlich. Die Einstellung optimaler Bedingungen in der Vorhydrolyse (ausreichender Hemicellulosenabbau ohne zu starke Verringerung des Polymerisationsgrades der Cellulose) bildet daher, insbesondere bei Einsatz von MEA als Aufschlussmittel, eine entscheidende Voraussetzung für die Herstellung hochwertiger Chemiezellstoffe. Zudem ist es bei Einsatz von Nadelholz als Ausgangsmaterial wichtig, die Bildung schwerlöslicher Ligninkondensations-produkte während der Vorhydrolyse zu unterbinden, um die Delignifizierung im Aufschluss und der Bleiche nicht zu erschweren (Rydholm 1965).

Eine zusätzliche Möglichkeit die Hemicellulosen zu entfernen, bietet eine Nachbehandlung mit Natronlauge (Kaltalkaliveredelung) im Anschluss an den Holzaufschluss (Oltus 1968).

Tabelle 1: Herstellung von Chemiezellstoffen nach alkalischen Verfahren

Stufe	Ziel	Nebenreaktionen (zumeist unerwünscht)
Vorhydrolyse (sauer)	Entfernung der Hemicellulosen	DP-Abbau der Cellulose, Ligninkondensationen
Aufschluss (alkalisch)	Entfernung des Lignins	u. U. Angriff auf Kohlenhydrate (Ausbeuteverluste, DP-Abbau)
Alkaliveredelung	Entfernung der Resthemicellulosen	u. U. DP-Abbau
Bleiche	Entfernung des Restlignins, Weißgradanhebung	DP-Abbau der Cellulose

(c) Substitution von NaOH als Bleichalkali durch MEA

Das nach dem Aufschluss im Zellstoff verbliebene Restlignin muss durch eine möglichst schonende Bleiche entfernt werden, da es auch während der Bleiche zu einer Schädigung der Celluloseketten kommen kann. Die Zellstoffbleiche wird in einer Abfolge mehrerer Schritte durchgeführt, die sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich erfolgen. Ein spezielles Ziel besteht darin, Natronlauge durch MEA als Bleichalkali zu substituieren. Von besonderem Vorteil erweist sich dabei eine Substitution der Natronlauge durch MEA in einer Alkali/ Sauerstoffstufe als erster Bleichstufe, um eine Aufarbeitung der Bleichfiltrate gemeinsam mit den Abwässern aus der MEA-Extraktion zu ermöglichen.

(d) Vorteile gegenüber konventionellen Holzaufschlussprozessen

Insgesamt ergaben die Recherchen, dass der wesentliche Vorteil des MEA-Verfahrens gegenüber konventionellen Prozessen darin liegt, dass MEA nach dem Aufschlussprozess durch eine einfache Destillation zurückgewonnen werden kann. Ein aufwendiges Chemikalienrückgewinnungssystem, wie bei konventionellen Holzaufschlussprozessen, ist nicht erforderlich und macht eine wertstoffliche Nutzung anfallender Nebenprodukte (Lignin/ Kohlenhydrate) möglich. Zudem kann MEA nicht nur als Aufschlusschemikalie genutzt, sondern auch als Bleichalkali eingesetzt werden. Durch Verwendung von MEA als Bleichalkali in einer ersten Sauerstoffbleichstufe können die anfallenden Abwässer in das Recoverysystem der Aufschlussstufe eingebunden werden. Die CSB-Belastung aus nachfolgenden Bleichstufen kann so erheblich reduziert werden.

1.2.2 Angaben zur Fachliteratur

Die Literaturrecherche wurde über das ISI-Web of Knowledge (ISI-Web of Science und Cab Abstracts), den Informationsservice ZADI, die Internetsuchmaschine Google und über BFH interne Datenbanken durchgeführt und quartalsweise aktualisiert.

Bis heute sind nur wenige Arbeiten auf dem Gebiet der MEA-Delignifizierung erschienen. Die frühesten Arbeiten zur Behandlung von Holz mit MEA entstanden in den 30er und 40er Jahren und beschäftigen sich mit verschiedenen Methoden zur laboratoriumsmäßigen Isolierung und Bestimmung von Cellulose bzw. Holocellulose.

Die ersten Veröffentlichungen erschienen 1937 von Van Beckum und Ritter (1937a und 1937b) und beschreiben die Nachbehandlung von chlorgasdelignifiziertem Holzmehl mit 3 % MEA enthaltenden Ethylalkohol (95 %-ig). Der MEA-haltige Ethylalkohol dient als Lösungsmittel für das chlorierte Lignin und als Indikator für eine vollständige Delignifizierung, da sich das Lösungsmittel in Gegenwart des Lignins stark verfärbt. In ihren Untersuchungen zur Extraktion von Wurzeln des Adlerfarns mit reinem MEA und einer nachfolgenden Behandlung mit Chlor, Chlorwasser, Wasser, Schwefelsäure und Wasser stellten Harlow und Wise (1938) im folgenden Jahr fest, dass MEA bei Temperaturen um dessen Siedepunkt unter Atmosphärendruck innerhalb weniger Stunden sowohl weitgehend die Extraktstoffe in Lösung bringt als auch einen großen Teil des nativen Lignin zu lösen vermag. Die so gewonnene Holocellulose stimmt mit der nach der Methode von Cross und Bevan erhaltene Holocellulose überein. Anhand von mikroskopischen Untersuchungen an Nadelhölzern beobachteten Wise et al. (1939), dass unter Einwirkung von siedendem MEA innerhalb von 2 bis 6 Stunden zunächst das Lignin der Sekundärwand und anschließend der Mittellamelle/ Primärwand gelöst wird, gefolgt von einem Zerfall des Zellgefüges. Bloom und Jahn (1941) sowie Bloom et al. (1942) veröffentlichten eine Untersuchung zur Bestimmung von Cellulose mit MEA in Alkohol-Benzen extrahiertem Aspen- und Fichtenholz in einem Flottenverhältnis von 50:1 bei einer Kochtemperatur von 168 - 170°C. Ihre Untersuchungen bestätigten die von Reid et al. (1940) bereits veröffentlichten Ergebnisse, die einen wesentlichen Unterschied zwischen dem Aufschluss von Laub- und Nadelholz festgestellt hatten. Während Aspenholz sich innerhalb von 5 - 6 Stunden weitgehend mit reinem MEA aufschließen lässt, verbleiben unter denselben Bedingungen noch etwa 50 % des Lignins im Fichtenholz.

Erste Analysen zu den chemischen Reaktionen zwischen MEA und Lignin von Fisher und Bower (1941) sowie Reid et al. (1941) zeigen, dass MEA mit Lignin unter Bildung stickstoffhaltiger Produkte reagiert. Gleichzeitig wird das Lignin partiell demethyliert.

Die ersten Untersuchungen zur Herstellung von Zellstoff mit Aminen erschienen in zwei von Peterson und Wise (1940a, 1940b) veröffentlichten Patentschriften. Die Patente beschreiben die Möglichkeit der Verwendung von Alkylaminen (MEA, 1,3-Diamino-2-hydroxypropan) und aliphatischen Aminen (MEA, Dimethylamine, etc.) als alleinige Aufschlusschemikalien oder in Kombination mit Wasser, Natronlauge und/ oder Natriumsulfid (mindestens 70 % MEA). Der Holzaufschluss mit einer reinen Aminlösung erfolgt in Druckautoklaven bei Temperaturen zwischen 100°C und 180°C in 4 bis 20 Stunden bei einem Flottenverhältnis von 4:1 bis 5:1. Bei einer Ausbeute um 69 % werden α-Cellulosegehalte von 84 - 89 % und

Ligningehalte unter 1 % erreicht. Nach Peterson und Wise (1940a, 1940b) wird eine hochwertige α-Cellulose erhalten, die sich für die Weiterverarbeitung zu Celluloseethern und -estern eignet. Die Zellstoffe sollen höhere Festigkeiten (beating strength) und Viskositäten als mit herkömmlichen Verfahren hergestellte Zellstoffe aufweisen, wobei die Autoren nähere Angaben dazu vorenthalten. Die Ablauge lässt sich ohne Aufbereitung mehrmals wieder verwenden. Das Patent umfasst sowohl Methoden zur Herstellung von Alkylolaminen als auch ihre technische Rückgewinnung aus Ablaugen, wobei gelöstes Lignin als Nebenprodukt gewonnen werden kann.

Enkvist und Moilanen (1949) gelang es unter Zusatz von Hydrogensulfid bei Temperaturen um 100°C, den Hauptteil des Fichtenlignins in Lösung zu bringen. Pichler et al. (1969) verfassten eine Publikation zum Sulfitaufschluss mit MEA und anderen organischen Basen.

Nachdem Wise et al. (1939), Peterson und Wise (1940a,b), Bloom und Jahn (1942) und Bloom et al. (1942) nachgewiesen hatten, dass die Delignifizierungsrate von Laub- und Nadelhölzern im Sodaaufschluss durch den Zusatz von Aminen wesentlich gesteigert werden kann, erschien in den 70er und 80er Jahren im Rahmen der Entwicklung schwefelfreier Aufschlussprozesse eine Vielzahl von Arbeiten zu diesem Thema (Starr und Casebier 1970; Chuiko et al. 1972, 1973, 1974a und 1974b; Alsleben et al. 1973; Mackie 1977; Kubes et al. 1978; Kubes und Bolker 1978; Moskovtsev und Chupka 1978 und 1981; Julien und Sun 1979; Green und Sanyer 1982 sowie Kauppi 1984 und 1985).

Ogiyama et al. (1973) untersuchten die Eigenschaften von Papierzellstoffen nach einem Holzaufschluss mit MEA ohne weitere Zuätze. Umfangreiche Arbeiten zu einem reinen MEA-Aufschluss leistete Wallis (1976, 1978 und 1980), der sich intensiv mit dem Aufschluss von Laub- (Eukalyptus regnans) und Nadelholz (Pinus elliottii) zur Herstellung von Papierzellstoffen beschäftigte.

Die Wechselwirkung von MEA mit den Bestandteilen des Holzes wurde von Distler et al. (1971), Chuiko et al. (1973, 1974a und 1974b), Wallis (1976) Moskovtsev und Chupka (1978) sowie Obst und Sanyer (1980) detailliert untersucht.

Bis dahin wurde die Anwendung von MEA lediglich für die Herstellung von Papierzellstoffen geprüft. Nachdem Wallis (1978) aufgrund eines geschätzten hohen MEA-Verbrauchs während der Delignifizierungsstufe sowie einer fehlenden Nebenproduktverwertung seine Arbeiten im Jahre 1980 auf diesem Gebiet einstellte, erschienen keine weiteren Arbeiten zu diesem Thema mehr.

1.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes wurde neben den Projektpartnern Fa. Rhodia Acetow GmbH, Freiburg i. Br., Fa. Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, Walsrode und Fa. Verfahrenstechnische Anlagen GmbH (VTA), Deggendorf, mit dem Institut für Holzbiologie der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH), Hamburg zusammengearbeitet.

2 Ergebnisse

2.1 Herstellung von Chemiezellstoffen

Der VH-Aufschlussprozess wurde im Hinblick auf die Herstellung von möglichst reinen Zellstoffen mit einem α-Cellulosegehalt über 93-96% untersucht. Gleichzeitig wurde versucht, die Viskosität der Zellstoffe möglichst hoch zu halten, um eine Anwendung der Zellstoffe auch für Einsatzbereiche mit höherem Anforderungen an den Polymerisationsgrad der Cellulose zu ermöglichen.

Um die Reinheit von Zellstoffen mit unterschiedlichen Ligningehalten vergleichen zu können, wurde der vom Ligningehalt unabhängige, relative Celluloseanteil an der Gesamtkohlenhydratfraktion als Maß für den α-Cellulosegehalt der Zellstoffe verwendet. Zusätzlich wird die Alkaliresistenz der Zellstoffe (R_{10}- und R_{18}-Werte) als in der Industrie gebräuchliches Maß für die Reinheit angeben. Neben dem Polymerisationsgrad, ausgedrückt als Viskosität (Cuen), wurde der Aufschlussgrad als Kappazahl sowie der Weißgrad der Zellstoffe bestimmt. Um den Bleichaufwand in wirtschaftlich vertretbaren Grenzen zu halten, wurde nach dem Aufschluss eine Kappzahl von unter 25 bei Verwendung von Fichtenholz bzw. eine Kappazahl von unter 20 bei Einsatz des leichter delignifizierbaren Buchenholzes angestrebt.

2.1.1 Vorhydrolyse-MEA-Aufschluss von Fichtenholz

2.1.1.1 Vorversuche

Im Gegensatz zu Laubhölzern enthalten die Hemicellulosen der Nadelhölzer weniger hydrolysierbare Acetylgruppen, die die Vorhydrolyse durch Bildung von Essigsäure katalysieren. Bei Nadelhölzern ist für eine effektive Entfernung der Hemicellulosen daher ein Zusatz von Säure zur Absenkung des pH-Wertes erforderlich. In der Praxis erfolgt die Vorhydrolyse bei Temperaturen zwischen 90°C und 140°C, wobei etwa 0,1-1% Schwefelsäure eingesetzt werden.

Um den Einfluss unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse und die für eine ausreichende Delignifizierung notwendige Aufschlusstemperatur zu ermitteln, wurden zunächst zwei Versuchsreihen in kleineren Chargen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurde das Holz mit 0,5% H_2SO_4, in der zweiten Versuchsreihe mit 1% H_2SO_4 unter sonst konstanten Bedingungen einheitlich in einer Charge am MK-Kocher vorhydrolysiert. Die Vorhydrolysetemperatur lag bei 140°C, die Vorhydrolysedauer bei 120 Minuten und das Flottenverhältnis bei 4,5:1. Der anschließende MEA-Aufschluss wurde

bei unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen von 160°C, 170°C, 180°C und 190°C in kleineren Chargen am Drehkocher durchgeführt. Die übrigen Bedingungen der Aufschlussstufe wurden konstant gehalten. Die Aufschlussdauer lag bei 5 Stunden und das MEA:Holz-Verhältnis bei 4:1. Der Einfluss der Aufschlusstemperatur auf Kappazahl und Weißgrad der Zellstoffe ist in Abbildung 2, auf den Splitter- und Gutstoffgehalt in Abbildung 3 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass Fichtenholz bei Temperaturen zwischen 160°C und 170°C nicht ausreichend aufgeschlossen werden kann. Mit Kappazahlen zwischen 102 und 128 wurden lediglich ⅔ des ursprünglich im nativen Holz vorhandenen Lignins entfernt. Dies spiegelt sich auch in den in diesem Temperaturbereich erhaltenen hohen Splittergehalten und niedrigen Gutstoffanteilen wider. Bei einer Aufschlusstemperatur von 180°C werden zwar keine Splitter mehr erhalten, ein ausreichender Delignifizierungsgrad wird jedoch erst bei einer Aufschlusstemperatur von 190°C erreicht. Dieses Ergebnis stimmt mit den Angaben von Reid et al. (1940), Bloom und Jahn (1941), Bloom et al. (1942), Enkvist und Moilanen (1949), Ogiyama et al. (1973) sowie Wallis (1978a, 1978b und 1980) überein, nach denen Nadelholz erst bei höheren Temperaturen ausreichend aufgeschlossen werden kann. In den Untersuchungen von Wallis (1978a, 1978b und 1980) ließ sich Kiefernholz bei einer Aufschlusstemperatur von 200°C und einer Aufschlussdauer von 3 Stunden auf Kappazahlen unter 30 delignifizieren, während die Zellstoffe nach einer 10-stündigen MEA-Kochung bei 170°C immer noch eine Kappazahl von 38 aufwiesen.

Durch Erhöhung der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse wird der Delignifizierungsgrad im anschließenden MEA-Aufschluss erhöht. Die verstärkte Ligninentfernung nach verschärfter Vorhydrolyse ist auf die bessere Zugänglichkeit des Lignins durch Herauslösung der Hemicellulosen sowie auf die partielle Spaltung von Lignin-Kohlenhydrat- und Lignin-Ligninbindungen während der Vorhydrolyse zurückzuführen (Freudenberg 1966 sowie Nimz 1966 und 1967). Wie die Ergebnisse zeigen, wird der Einfluss der Säuremenge mit ansteigender Aufschlusstemperatur von 170°C auf 190°C und Intensivierung der Delignifizierungsreaktionen zunehmend abgeschwächt. Die Kohlenhydrate werden bei verschärfter Vorhydrolyse stärker geschädigt, was am Viskositätsverlust der bei einer Reaktionstemperatur von 190°C aufgeschlossenen Zellstoffe von 1042ml/g auf 874ml/g deutlich wird. An den bei niedrigerer Aufschlusstemperatur hergestellten Zellstoffen konnte aufgrund des geringen Delignifizierungsgrades keine Viskositätsbestimmung vorgenommen werden, da höhere Ligningehalte (Kappazahlen >50) die Viskositätsanalyse verfälschen.

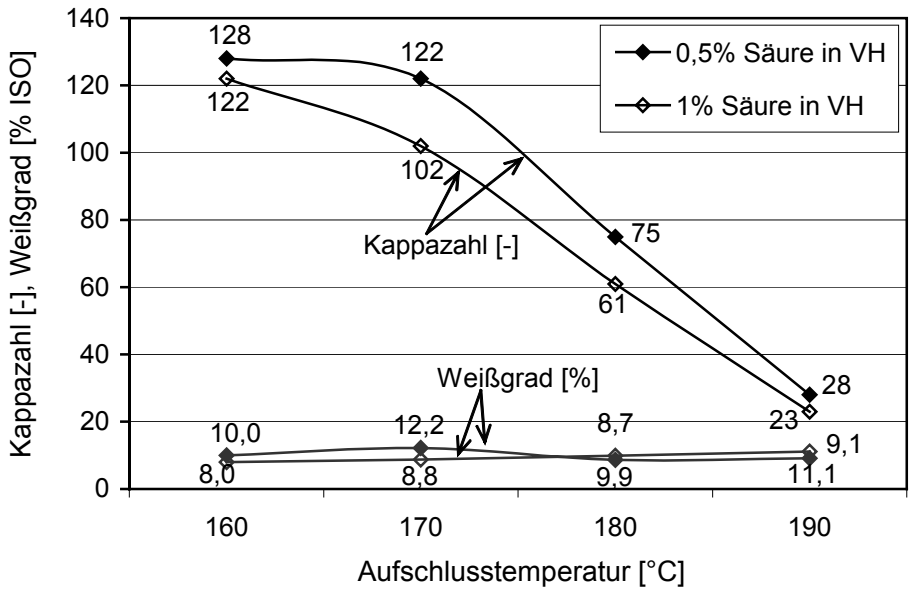

Abbildung 2: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf die Kappazahl und den Weißgrad von MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse

Vorhydrolyse: Aufheizen 90min, MK-Kocher; Aufschluss: Aufheizen 87min (160°C), 76min (170°C), 85min (180°C), 92min (190°C), Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 50 im Anhang

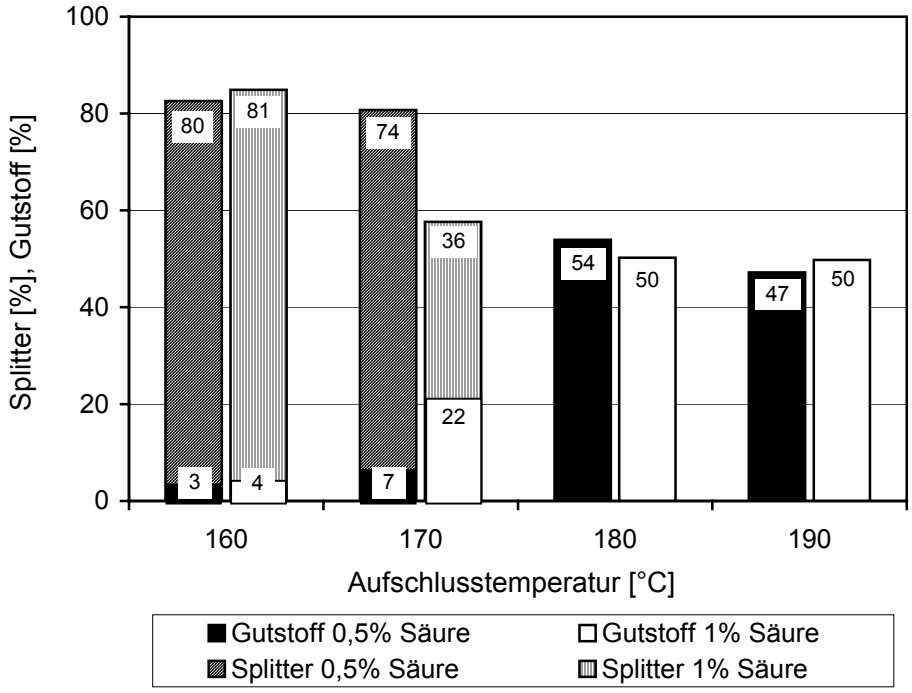

Abbildung 3: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf die Splitter- und Gutstoffmenge von MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse

Vorhydrolyse: Aufheizen 90min, MK-Kocher; Aufschluss: Aufheizen 87min (160°C), 76min (170°C), 85min (180°C), 92min (190°C), Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 50 im Anhang

Die nach dem MEA-Verfahren hergestellten Zellstoffe weisen ungewöhnlich

niedrige Weißgrade auf. Zudem ist eine Erhöhung des Aufschlussgrades nicht mit einem Anstieg des Weißgrades der Zellstoffe verbunden, wie dies bei anderen Aufschlussverfahren gewöhnlich der Fall ist.

Aus Abbildung 4 geht hervor, dass der relative Cellulosegehalt der Zellstoffe durch ansteigende Aufschlusstemperaturen nicht maßgeblich beeinflusst wird, sondern nahezu konstant bleibt. Bei Verwendung von 1% Schwefelsäure in der Vorhydrolyse ist der relative Cellulosegehalt mit 90-91% gegenüber einer Vorhydrolyse mit nur 0,5% Schwefelsäure um ca. 3-4% Prozente höher. Angesichts der verhältnismäßig scharfen Vorhydrolysebedingungen weisen die Zellstoffe relativ geringe Reinheiten auf. Bei weiterer Steigerung der Säurekonzentration zur Erhöhung des Cellulosegehaltes ist aufgrund der bereits nach 1% Säureeinsatz stark reduzierten Viskosität ein starker Abfall des Polymerisationsgrades der Zellstoffe zu erwarten.

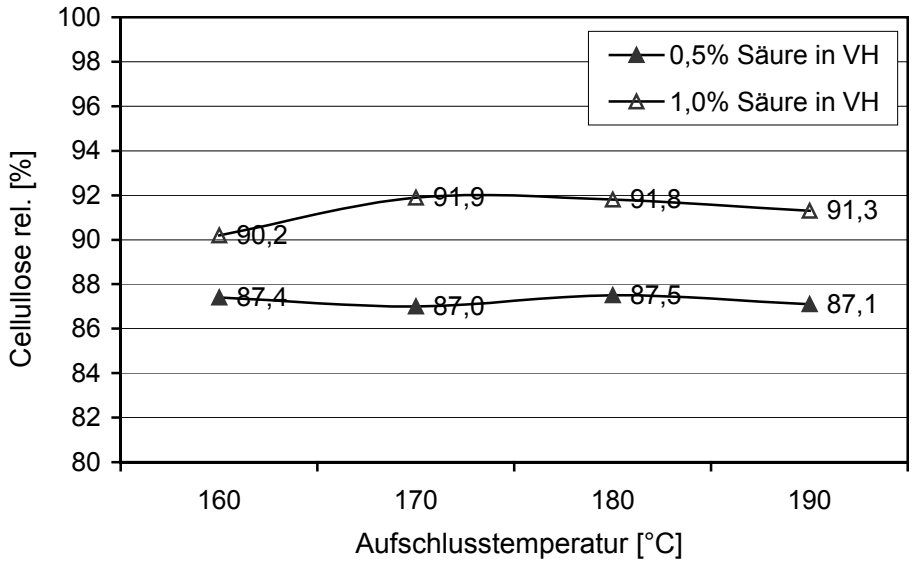

Abbildung 4: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf den relativen Cellulosegehalt von MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse

Vorhydrolyse: Aufheizen 90min, MK-Kocher; Aufschluss: Aufheizen 87min (160°C), 76min (170°C), 85min (180°C), 92min (190°C), Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 50 im Anhang

2.1.1.2

Versuche am Großkocher und Vergleich zu anderen Verfahren

Um den Einfluss der Aufschlussdauer zu untersuchen und darüber hinaus die im Drehkocher ohne Laugenumwälzung erhaltenen Aufschlussergebnisse zu überprüfen, wurde der VH-MEA-Aufschluss am Großkocher mit Laugenumwälzung in größerer Charge durchgeführt. Dazu wurden die Fichtenhackschnitzel mit jeweils 0,5% und 1% Schwefelsäure vorhydrolysiert und anschließend bei einer Temperatur von 185°C mit MEA delignifiziert. Die gewählte Aufschlusstemperatur ergab sich aus der technisch maximal erreichbaren Temperatur im Großkocher. Die Aufschlussdauer wurde im Bereich zwischen 3 Stunden und 7 Stunden variiert. Das Flottenverhältnis von MEA zu Holz wurde in den Versuchen am Großkocher technisch bedingt auf 6:1 erhöht. Die übrigen Parameter der Vorhydrolyse- und Aufschlussstufe wurden wie oben beschrieben eingestellt.

Wie aus Abbildung 5 hervorgeht, verläuft die Delignifizierung trotz der um 5°C verringerten Maximaltemperatur aufgrund der Umwälzung der Aufschlusslösung im Großkocher im Vergleich zu den im Drehkocher durchgeführten Versuchen effektiver. Die bei einer Aufschlussdauer von 4 Stunden hergestellten Zellstoffe weisen mit Kappazahlen zwischen 11-17 einen höheren Aufschlussgrad als die am Drehkocher bei einer Aufschlussdauer von 5 Stunden aufgeschlossenen Zellstoffe auf. Gleichzeitig liegt die Viskosität der Zellstoffe höher und der relative Cellulosegehalt niedriger. Dies ist auf die gegenüber den Vorversuchen kürzere Aufheizzeit in der Vorhydrolyse zurückzuführen.

Mit Verlängerung der Aufschlussdauer von 3 auf 7 Stunden wird der Delignifizierungsgrad exponentiell erhöht und die Kappazahl von 25,2 auf 11,1 verringert. Splitter wurden nicht erhalten. Fichtenholz kann damit bereits bei einer Aufschlussdauer von 3 Stunden ausreichend delignifiziert werden. Im Vergleich zu den in Tabelle 2 dargestellten VH-Kraft-, VH-ASAM-, VH-ASA- und VH-Soda-AQ-Verfahren ist im VH-MEA-Prozess dazu allerdings eine deutlich höhere Aufschlusstemperatur notwendig.

Im Vergleich zu den anderen Prozessen, in denen Weißgrade zwischen 25% und 40% erreicht werden, liegt der Weißgrad der MEA-Zellstoffe mit Werten zwischen 10,4% und 11,7% extrem niedrig und wird durch eine Verlängerung der Aufschlussdauer trotz sinkendem Ligningehalt kaum beeinflusst.

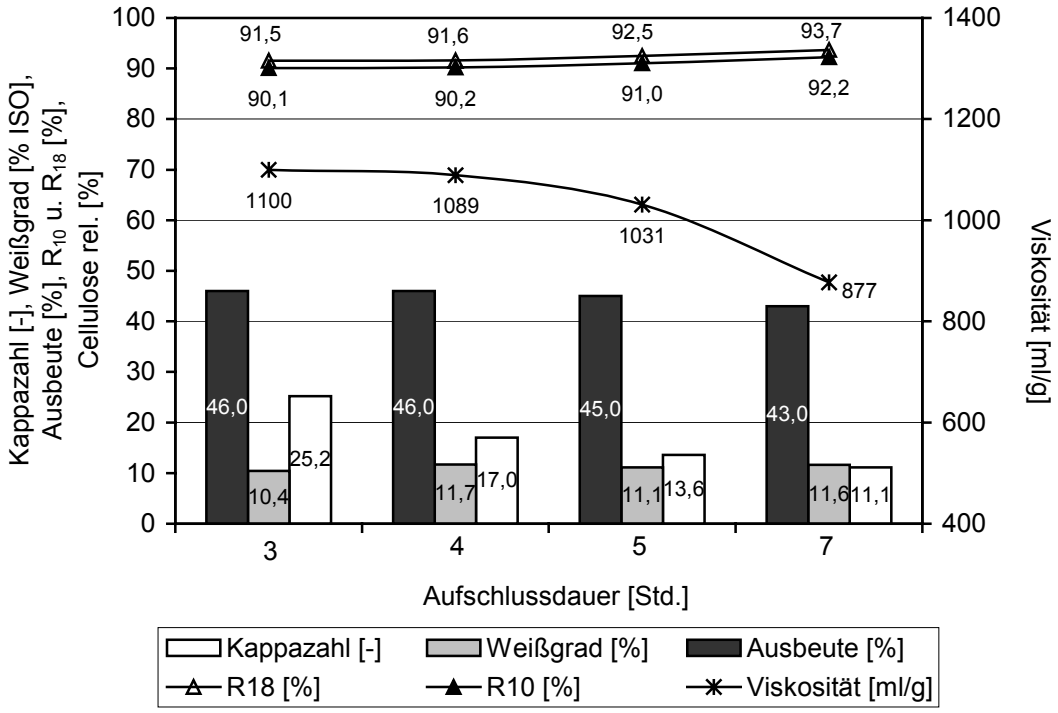

Abbildung 5: Einfluss der Aufschlussdauer auf den VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz bei einer Aufschlusstemperatur von 185°C

0% Splittergehalt; Vorhydrolyse: Aufheizen 15min, Flotte 6:1; Aufschluss: Aufheizen 60min, MEA:Holz 6:1; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 51 im Anhang

Tabelle 2: Vergleichsdaten anderer Verfahren

Verfahren	Säure in VH [%]	T_{max} im Auf-schluss [°C]	Gut-stoff [%]	Kappa-zahl [%]	Visko-sität [%]	Weiß grad [%]	Cellu-lose rel. [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	Cellulose-abbau b.a.R.*[1] [%]	Hemic.-abbau b.a.R.*[1] [%]	Quelle
VH-Kraft	0,3	170	39,8	24,5	840	24,5	93,5	94,3	95,3	18,9	90,2	Roßkopf 2003
VH-Soda-AQ	0,3	165	38,6	19,4	557	25,4	93,1	92,8	95,1	19,8	89,7	
VH-ASAM	0,3	180	39	18,3	1147	40,1	96,1	95,3	95,6	17,1	94,1	
VH-ASA	0,3	170	39,3	18,8	1164	32,6	95,1	95,2	96	17,7	92,7	

*[1]: b.a.R. = bezogen auf nativen Gehalt im Rohstoff

Mit zunehmender Aufschlusszeit werden die Kohlenhydrate des Holzes vermehrt angegriffen, wobei eine stärkere Schädigung der Cellulose erst bei Verlängerung der Aufschlussdauer von 5 auf 7 Stunden eintritt. Mit Erhöhung der Aufschlussdauer von 3 auf 5 Stunden wird die Zellstoffviskosität lediglich um 70ml/g auf 1031ml/g reduziert, während eine weitere Verlängerung auf 7 Stunden einen Viskositätsabfall um 154ml/g zur Folge hat.

Trotz der verhältnismäßig hohen Säureeinsatzmenge von 1% in der Vorhydrolyse liegt die Viskosität auf einem relativ hohen Niveau, wie der Vergleich zu den in Tabelle 2 dargestellten und unter Zusatz von 0,3% Schwefelsäure vorhydrolysierten Kraft- (840ml/g) und Soda-AQ-Zellstoffen (557ml/g) zeigt. Die nach dem VH-ASAM- und VH-ASA-Verfahren hergestellten Zellstoffe weisen mit Werten über 1100ml/g hingegen höhere Viskositätswerte auf. Im Verhältnis zur Reinheit ist die Viskosität der VH-MEA-Zellstoffe jedoch sehr niedrig. Mit R_{10}- und R_{18}-Werten zwischen 90% und 94% erfüllen die Zellstoffe lediglich die unterste Grenze der Reinheitsanforderungen. Die geringe Reinheit der Zellstoffe ist auf die hohe Selektivität von MEA zurückzuführen. Während in den in Tabelle 2 aufgeführten Verfahren etwa 17-20% der Cellulose abgebaut werden, beträgt der Celluloseabbau im VH-MEA-Prozess nur zwischen 9% und 12% (Tabelle 3). Allerdings werden gleichzeitig auch die Hemicellulosen trotz schärferer Vorhydrolysebedingungen nur bis zu 88% entfernt, während diese im VH-Kraft- und VH-ASAM-Verfahren um bis zu 94-95% gelöst werden. Die Xylane werden dabei weniger stark angegriffen als die alkalilabileren Mannane. Aus dem Erhalt eines höheren Hemicellulosenanteils resultieren neben den geringeren Reinheiten der MEA-Zellstoffe auch die im Vergleich zu anderen Verfahren höheren Zellstoffausbeuten.

Nicht nur im Hinblick auf die Reinheit zeigen diese Untersuchungen ein unbefriedigendes Ergebnis. Der niedrige Weißgrad lässt eine schwierige Bleichbarkeit erwarten. Darüber hinaus ist unter Berücksichtigung der von Wallis (1978b) beschriebenen, bei 171°C eintretenden Zersetzung von MEA mit verstärkten MEA-Verlusten bei höheren Aufschlusstemperaturen zu rechnen.

Tabelle 3: Abbau der Kohlenhydrate bezogen auf natives Holz im VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz

Säure in VH [%]	Aufschluss [Std.]	Celluloseabbau b.a.R.*[1] [%]	Xylanabbau b.a.R.*[1] [%]	Mannanabbau b.a.R.*[1] [%]	Hemicel.abbau b.a.R.*[1] [%]	Versuchs-nummer
1	3	9,0	74,3	82,9	81,2	36
	4	10,0	71,4	81,8	79,7	42
	5	11,3	77,2	85,4	83,7	35
	7	11,6	81,8	89,5	87,8	34
0,5	4	5,8	64,2	70,8	70,0	45

b.a.R.*[1]= bezogen auf nativen Gehalt im Rohstoff

2.1.2 Vorhydrolyse-MEA-Aufschluss von Buchenholz

2.1.2.1 Vorversuche

2.1.2.1.1 Untersuchungen zur Vorhydrolyse

Bei Laubhölzern kann bereits eine Wasservorhydrolyse ohne Säurezusatz für eine effektive Hemicellulosenentfernung ausreichend sein, da die für die Spaltung der glycosidischen Bindungen erforderliche Acidität durch Freisetzung organischer Säuren (Essig-, Ameisen- und Glucuronsäure) aus den Seitengruppen der Pentosane (4-O-Methylglucoronsäure- und Acetylgruppen) in situ entsteht (autokatalytische saure Hydrolyse). Vor allem der hohe Acetylgruppengehalt des Glucuronoxylans ist bereits in der Anfangsphase der Vorhydrolyse für einen ausreichenden Säuregehalt verantwortlich (Meller 1950). In der Praxis wird die Wasservorhydrolyse in der Dampf- oder Flüssigphase bei Temperaturen zwischen 160°C und 175°C und einer Flotte zwischen 3:1 und 4:1 durchgeführt.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde daher zunächst eine Wasservorhydrolyse ohne jegliche Zusätze bei Temperaturen von jeweils 165°C und 170°C geprüft. Die MEA-Delignifizierung erfolgte unter einheitlichen Bedingungen bei einer Aufschlusstemperatur von 160°C über 3 Stunden bei einer Flotte von 5:1. Versuchsbedingungen und Analysedaten sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Einfluss unterschiedlicher Temperaturen in der Wasservorhydrolyse auf den VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz

T_{max} Vorhydrolyse [°C]	Gutstoff [%]	Kappazahl [%]	Viskosität [%]	Weißgrad [% ISO]	Cellulose rel. [%]	Versuchsnr.
165	44	14,8	612	17,5	93,0	21*[1]
170	42	13,4	451	16,9	95,5	Rhocell1*[2]

Vorhydrolyse: 120+120min, Flotte 4,8:1; Aufschluss: 160°C, 120+180min, MEA:Holz 5:1; x[1]: VH und Aufschluss im MK-Kocher; x[2]: VH und Aufschluss im Großkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard;

Im Gegensatz zu Fichtenholz kann vorhydrolysiertes Buchenholz bereits bei einer Aufschlusstemperatur von 170°C innerhalb von 3 Stunden auf Kappazahlen um 14 ausreichend delignifiziert werden. Im Hinblick auf den hohen Aufschlussgrad ist der Weißgrad der Zellstoffe mit Werten um 17%, wie bei den aus Fichtenholz hergestellten Zellstoffen, außergewöhnlich niedrig.

Unter den gewählten Bedingungen können die Hemicellulosen weitreichend

entfernt werden und die Zellstoffe weisen einen relativen Cellulosegehalt von 93,0% und 95,5% auf. Dies ist jedoch gleichzeitig mit einer drastischen Abnahme des Polymerisationsgrades der Cellulose auf Viskositätswerte von 612ml/g und 451ml/g verbunden. Nach dem Kraft- oder Soda-AQ-Verfahren aufgeschlossene und in reinem Wasser vorhydrolysierte Buchenchemiezellstoffe weisen bei ähnlichen Viskositäten hingegen höhere Cellulosegehalte bis zu 97% auf (Mašura 1987).

Angesichts des im Verhältnis zur Reinheit drastischen DP-Verlusts ist die Wasservorhydrolyse zur Herstellung hochwertiger Chemiezellstoffe bei Anwendung des MEA-Verfahrens daher weniger gut geeignet. Zudem muss in nachfolgenden Bleichstufen mit einer weiteren Reduktion der Zellstoffviskosität gerechnet werden. Um eine effektive und gleichzeitig schonendere Lösung der Hemicellulosen zu erzielen, wurde daher eine Vorhydrolyse unter Zusatz von Schwefelsäure bei niedrigeren Temperaturen untersucht. Die Untersuchungen zur Säurevorhydrolyse erfolgten im Drehkocher. Dabei wurde eine Säureeinsatzmenge von je 0,5%, 1% und 1,5% mit einer Vorhydrolysetemperatur von jeweils 120°C und 155°C kombiniert. Bei einer Vorhydrolysetemperatur von 120°C wurde das Holz jeweils 60min, bei einer Temperatur von155°C sowohl jeweils 30 Minuten als auch 60 Minuten lang vorhydrolysiert. Das Flottenverhältnis wurde konstant auf 3:1 eingestellt. Die MEA-Delignifizierung wurde unter einheitlichen Bedingungen bei einer Aufschlusstemperatur von 170°C über 3 Stunden bei einer Flotte von 4:1 durchgeführt.

Die Entwicklung des Cellulosegehaltes und der Viskosität der Zellstoffe ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Ergebnisse machen deutlich, dass hohe Zellstoffreinheiten nur unter Anwendung drastischer Bedingungen erzielt werden können. Erst mit einem Säurezusatz von 1,5% wird bei einer Vorhydrolysetemperatur von 155°C und einer Reaktionszeit von 60min ein relativer Cellulosegehalt von knapp 95% erreicht. Weniger reine Chemiezellstoffe lassen sich bei einer Vorhydrolysetemperatur von 155°C in Abhängigkeit der Vorhydrolysedauer unter Zusatz von 0,5% bzw. 1% Schwefelsäure herstellen. Eine Vorhydrolysetemperatur von 120°C ist zur Erzielung des geforderten Mindestcellulosegehaltes von 89-92% vollkommen unzureichend und die Zellstoffe weisen hohe Hemicellulosengehalte zwischen 20-30% auf. Höhere Cellulosegehalte sind nur auf Kosten der Zellstoffviskosität zu verwirklichen, die auf Werte zwischen 931ml/g und 685ml/g reduziert wird. Gegenüber einer reinen Vorhydrolyse mit Wasser werden die Hemicellulosen jedoch schonender entfernt und die Zellstoffe besitzen bei vergleichbarem Cellulosegehalt höhere Viskositätswerte. Der Vergleich der beiden unter Zusatz von Säure vorhydrolysierten Zellstoffe mit einem Cellulosegehalt von 92,7% zeigt, dass die

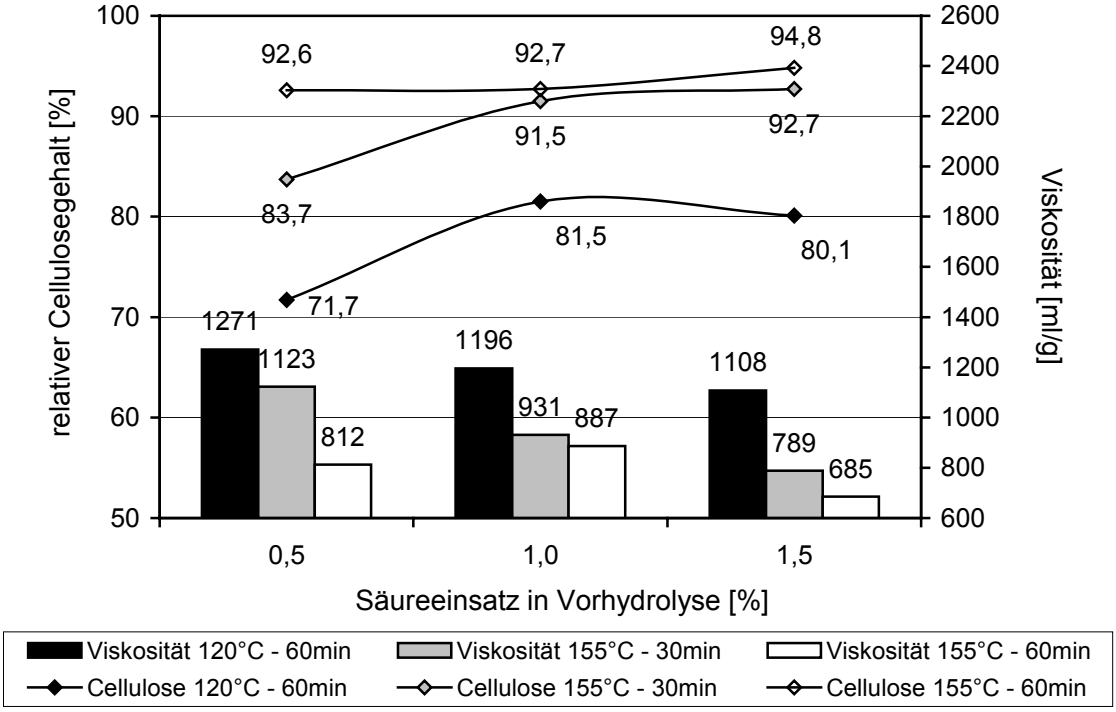

Abbildung 6: Einfluss unterschiedlicher Vorhydrolysebedingungen auf den relativen Cellulosegehalt und die Viskosität von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Vorhydrolyse: Aufheizen 80min, Drehkocher; Aufschluss: Aufheizen 90min, Drehkocher;
übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 52 im Anhang

Reinheit der Zellstoffe über die Verlängerung der Vorhydrolysedauer schonender erhöht werden kann als über eine Steigerung der Säureeinsatzmenge.

Den Einfluss unterschiedlicher Vorhydrolysebedingungen auf die Entwicklung von Kappazahl und Weißgrad der Zellstoffe zeigt Abbildung 7. Durch Verschärfung der Vorhydrolysebedingungen wird die Delignifizierung im anschließenden Aufschluss erleichtert, da das Lignin aufgrund der zunehmenden Entfernung der Hemicellulosen für die Aufschlusslösung leichter zugänglich wird. Nach Freudenberg (1966) und Nimz (1966 und 1967) kommt es bereits in der Vorhydrolyse zur Aufspaltung einiger Lignin-Kohlenhydratbindungen und eines geringen Teils der α- und β-Aryletherbindungen im Lignin. Die Kappazahl der Zellstoffe nimmt mit ansteigender Vorhydrolysetemperatur und –dauer entsprechend ab. Mit ansteigender Säureeinsatzmenge von 0,5% auf 1% nimmt die Kappazahl ebenso ab, steigt jedoch bei Einsatz von 1,5% Säure wieder an bzw. bleibt nahezu konstant. Dies ist auf die bei schärferen

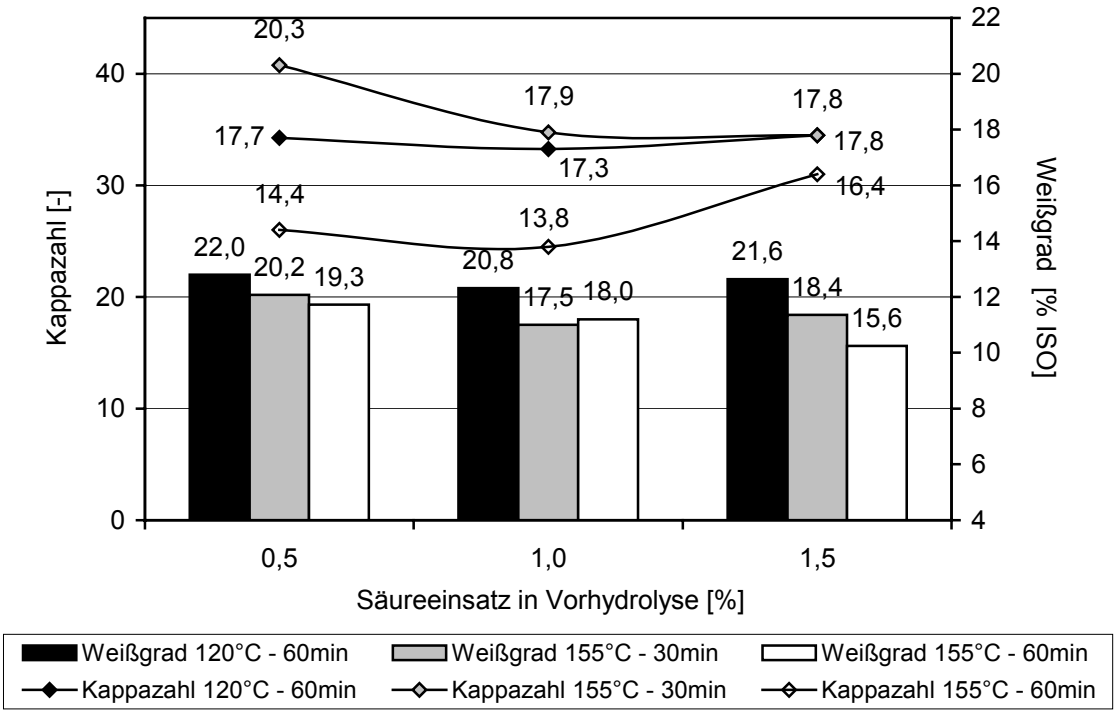

Abbildung 7: Einfluss unterschiedlicher Vorhydrolysebedingungen auf die Kappazahl und den Weißgrad von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Vorhydrolyse: Aufheizen 80min, Drehkocher; Aufschluss: Aufheizen 90min, Drehkocher;
übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 52 im Anhang

Vorhydrolysebedingungen eintretenden, zu den Depolymerisationsreaktionen in Konkurrenz stehenden, Kondensationsreaktionen des Lignins zurückzuführen (Brasch 1975 und 1977).

Der Weißgrad der Zellstoffe zeigt mit ansteigender Hydrolyseschärfe eine ambivalente Entwicklung und wird in Abhängigkeit der unterschiedlichen Vorhydrolysebedingungen nur vergleichsweise gering beeinflusst. Im Hinblick auf den hohen Aufschlussgrad der Zellstoffe ist der Weißgrad wie in den Vorversuchen mit Werten zwischen 22% und 16% extrem niedrig. Die Ausbeute korreliert mit sinkendem Lignin- und Hemicellulosengehalt und nimmt auf Werte zwischen 49,6% und 32,8% ab.

Abbildung 8 veranschaulicht den Abbau der einzelnen Holzkomponenten im VH-MEA-Aufschluss bezogen auf den ursprünglichen Gehalt im nativen Holz. In Abhängigkeit der Säureeinsatzmenge gehen während der Vorhydrolyse zwischen 68% und 88% der Hemicellulosen in Lösung. Entsprechend dem resistenteren Verhalten gegenüber Säure wird das Glucomannan in der Vorhydrolyse weniger effektiv entfernt als das Glucuronoxylan. Da die Hemicellulosen der Laubhölzer überwiegend aus Glucoronoxylan bestehen und das Glucomannan nur etwa 3-5% am gesamten Holz ausmacht, ist die Hydrolyse der Glucomannane nur von

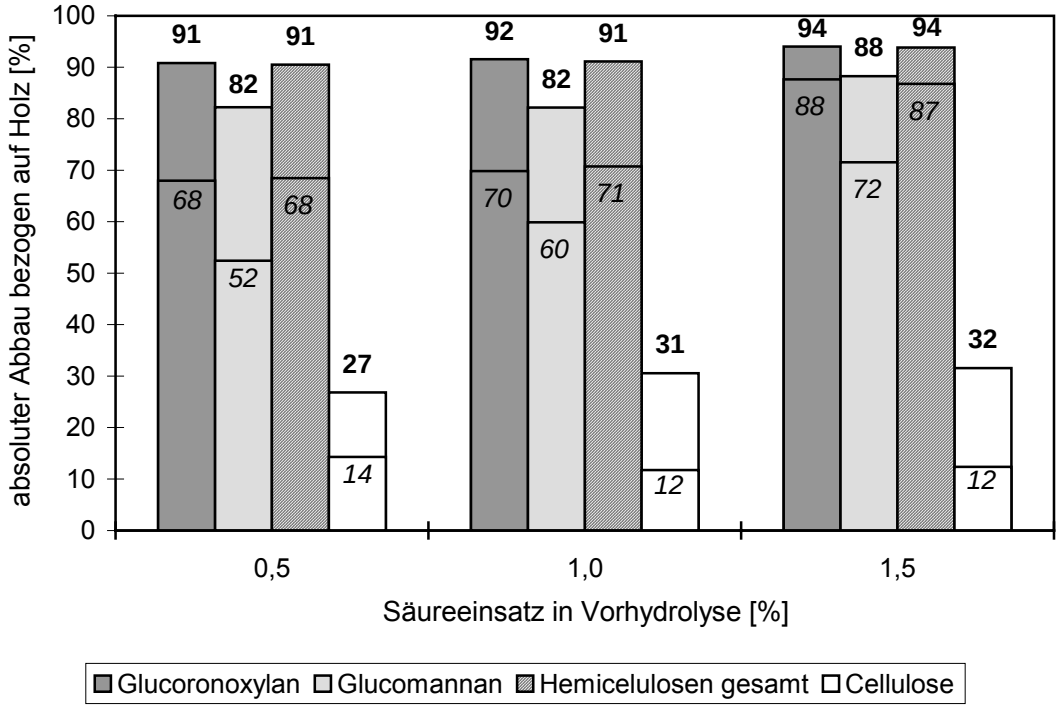

Abbildung 8: Abbau der unterschiedlichen Holzkomponenten bezogen auf nativen Gehalt im Rohstoff während des VH-MEA-Aufschlusses von Buchenholz

fett gedruckte Werte = Gesamtabbau nach VH-MEA-Aufschluss;
kursiv gedruckte Werte = Abbau in Vorhydrolyse
Vorhydrolyse: Aufheizen 80min, Drehkocher; Aufschluss: Aufheizen 90min, Drehkocher;
übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 52 im Anhang

geringem Einfluss auf die Gesamtmenge entfernter Hemicellulosen. Nach Angaben von Richter (1955) und Hamilton et al. (1958) gehen im Kraftaufschluss von Buchenholz etwa 33% der Pentosane in Lösung, wenn in der vorausgehenden Vorhydrolyse ca. 63% Pentosane abgebaut wurden. Wurden in der Vorhydrolyse bereits etwa 78% der Pentosane entfernt, gehen nach ihren Angaben im anschließenden Kraftaufschluss ca. 20% in Lösung. Im Vergleich dazu werden im MEA-Prozess nach Entfernung von 68-70% Xylan in der Vorhydrolyse nur etwa weitere 22-23% Xylan im anschließenden Aufschluss gelöst. Dieser Vergleich macht den Nachteil des MEA-Verfahrens für die Herstellung von hochreinen Chemiezellstoffen deutlich. Die gegenüber dem Kraftprozess geringere Entfernung der Hemicellulosen während der Aufschlussstufe macht eine drastische Verschärfung der Vorhydrolysebedingungen notwendig, die infolge der damit verbundenen Celluloseschädigung mit einem entsprechenden DP-Abbau einhergeht.

Aufgrund der Bildung des schwer hydrolysierbaren Carbenium-Ions wird die Cellulose in der Vorhydrolyse im Allgemeinen weniger stark angegriffen (Timell

1964). Im Vergleich zu einem VH-Kraftaufschluss, in dem nach Stancîu (1974) bei Einsatz von Buchenholz etwa 5-9% Cellulose in der Vorhydrolyse und weitere 10% während des Aufschlusses abgebaut wird, werden im MEA-Verfahren infolge der schärferen Vorhydrolysebedingungen insgesamt etwa ¼ bis ⅓ der Cellulose entfernt. Dieser verstärkte Celluloseabbau wirkt sich ebenfalls ungünstig auf die Reinheit der Zellstoffe aus.

2.1.2.1.2 Einfluss der Aufschlusstemperatur

Um die nach einer Vorhydrolysestufe für eine optimale Delignifizierung von Buchenholz erforderliche Aufschlusstemperatur zu ermitteln, wurden zunächst Vorversuche am Drehkocher in kleinen Chargen bei einer Aufschlusstemperatur von jeweils 165°C, 175°C und 185°C, einer Aufschlussdauer von 3 Stunden und einer Flotte von 4:1 durchgeführt. Zuvor wurde das Holz bei einer Temperatur von 155°C über 60 Minuten und unter Zusatz von 1% Schwefelsäure vorhydrolysiert. Diese Versuche dienten gleichzeitig der Erstellung einer MEA-Bilanz bei unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen. Den Einfluss der Aufschlusstemperatur auf die Qualität der Zellstoffe zeigt Abbildung 9.

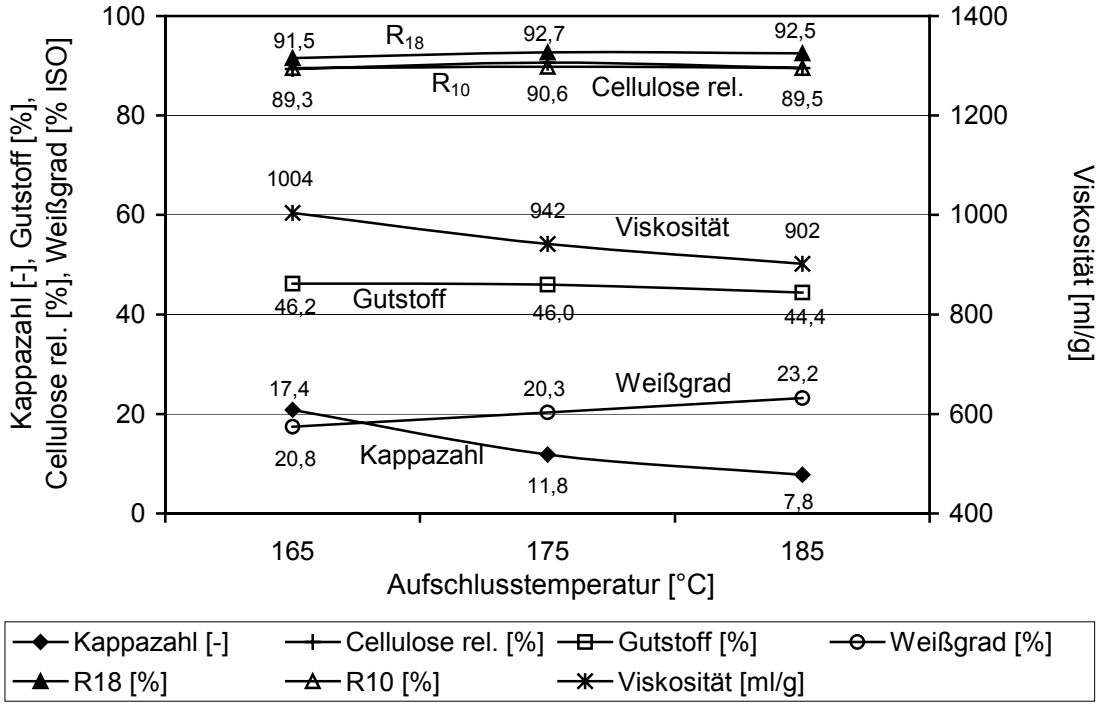

Abbildung 9: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf den VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz

Vorhydrolyse: Aufheizen 60min, Drehkocher; Aufschluss: Aufheizen 60min (165°C), 80min (175 u. 185°C), Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 53 im Anhang

Mit ansteigender Aufschlusstemperatur kann die Kappazahl von 18 bis auf einen Wert von 8 verringert werden, ohne dass die Viskosität des Zellstoffs in einem Umfang abnimmt, wie dies bei herkömmlichen Prozessen bei entsprechender Steigerung des Aufschlussgrades der Fall wäre. Die Viskosität sinkt mit zunehmender Aufschlusstemperatur lediglich um 100ml/g auf 902ml/g. Gleichzeitig steigt der Weißgrad von 19% auf 23% leicht an.

Die Reinheit der Zellstoffe bleibt mit ansteigender Aufschlusstemperatur konstant. Der Cellulosegehalt der Zellstoffe kann demnach, wie bei den MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz, nur über die Bedingungen in der Vorhydrolyse eingestellt werden. Mit einem relativen Cellulosegehalt und R_{10}-Wert um 90 % sowie einem R_{18}-Wert um 92% erfüllen die MEA-Zellstoffe nur knapp die an Chemiezellstoffe gestellten Mindestanforderungen an die Reinheit.

Die Ausbeute sinkt mit zunehmenden Aufschlussgrad von 46% auf 44%, wobei beachtet werden muss, dass die im Drehkochersystem erhaltenen Ausbeuten generell höher sind als in Systemen mit Laugenumwälzung, da der Aufschluss weniger intensiv verläuft. Der Splittergehalt ist in allen Versuchen gleich Null.

2.1.2.2

Versuche am Großkocher und Vergleich zu anderen Verfahren

Um die in den Vorversuchen im Drehkocher erhaltenen Ergebnisse zu prüfen, wurde der Einfluss unterschiedlicher Vorhydrolysebedingungen und Aufschlusstemperaturen im Großkocher mit Laugenumwälzung untersucht. Dazu wurden die Buchenhackschnitzel nach unterschiedlicher Vorhydrolyse mit jeweils 0,5% und 1% Säureeinsatz (155°C Vorhydrolysetemperatur, 60min Vorhydrolysedauer) bei einer Aufschlusstemperatur von je 160°C und 185°C über 3 Stunden (Flotte 4:1) mit MEA delignifiziert.

Abbildung 10 zeigt, dass der relative Cellulosegehalt bei einem Säureeinsatz von 0,5% durch Anheben der Aufschlusstemperatur von 76,2% auf 86,9% gesteigert werden kann, eine Zugabe von 0,5% Schwefelsäure aber auch bei höheren Aufschlusstemperaturen nicht ausreicht, um den geforderten Mindestcellulosegehalt von 89-92% zu erreichen. Bei einem Säureeinsatz von 1%

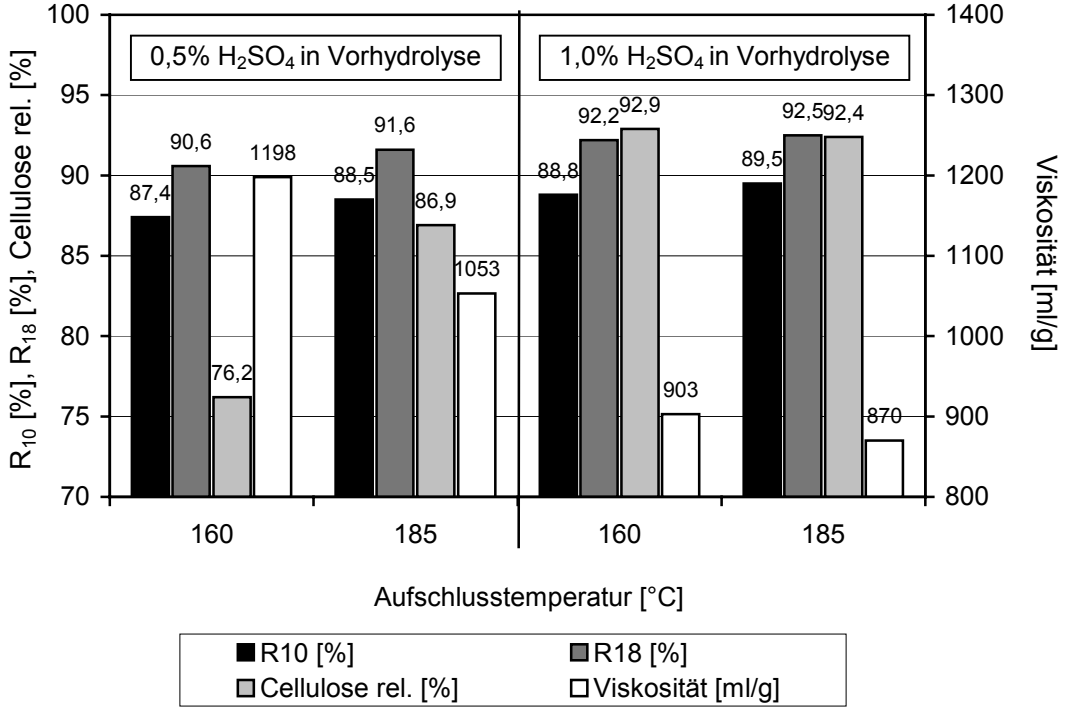

Abbildung 10: Einfluss unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse auf die Reinheit und Zellstoffviskosität nach der MEA-Delignifizierung von Buchenholz bei unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen

Vorhydrolyse: 155°C, Aufheizen 19min, Großkocher; Aufschluss: Aufheizen 36min (160°C), 60min (185°C), Großkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 54 im Anhang

kann die Reinheit durch eine Erhöhung der Aufschlusstemperatur hingegen nicht gesteigert werden. Nach beiden Versuchen liegt der relative Cellulosegehalt bei 92,9% bzw. 92,4%, wobei die Zellstoffviskosität nur in geringem Maße mit ansteigender Aufschlusstemperatur reduziert wird. Eine erhöhte Aufschlusstemperatur macht sich, entsprechend den Versuchen im Drehkochersystem, lediglich in einer Reduzierung der Kappazahl und der Ausbeute bemerkbar, wie aus Abbildung 11 deutlich wird.

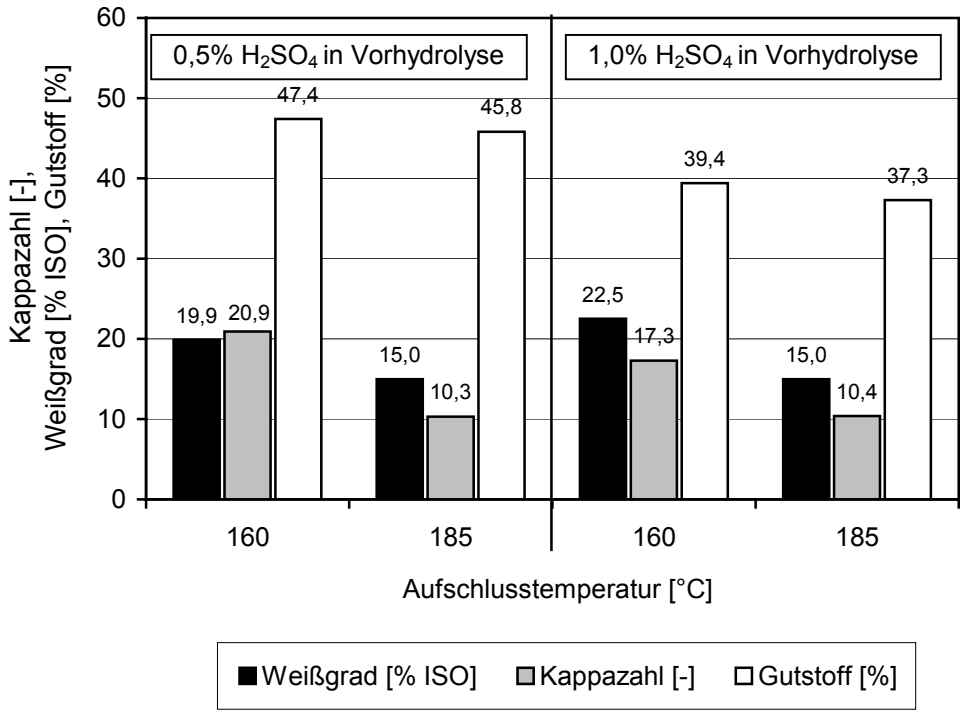

Abbildung 11: Einfluss unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse auf den Weißgrad, die Kappazahl und Zellstoffausbeute von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit unterschiedlicher Aufschlusstemperaturen

Vorhydrolyse: 155°C, Aufheizen 19min, Großkocher; Aufschluss: Aufheizen 36min (160°C), 60min (185°C), Großkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 54 im Anhang

Der Weißgrad zeigt eine ungewöhnliche Entwicklung. Während dieser in herkömmlichen Holzaufschlussverfahren mit abnehmendem Ligningehalt ansteigt, zeigt der Weißgrad in den bisherigen Versuchen zum MEA-Aufschluss eine ambivalente, in einem verhältnismäßig engen Bereich schwankende Entwicklung. Bei den hier dargestellten Versuchen nimmt der Weißgrad mit ansteigender Aufschlusstemperatur von 19,9% bzw. 22,5% auf 15% jedoch deutlich ab. Als mögliche Ursache kommen die bei ansteigender Temperatur vermehrten Reaktionen zwischen MEA und den Holzkomponenten infrage, die infolge der verstärkten Einbindung von MEA in den Zellstoff zur Bildung chromophorer

Gruppen führen, die möglicherweise für den Weißgradabfall verantwortlich sind. Untersuchungen, in denen ein erhöhter Stickstoffanteil in MEA-Zellstoffen nachgewiesen werden konnte, bestätigen diese Vermutung.

Die nach dem VH-MEA-Verfahren hergestellten Zellstoffe weisen im Vergleich zu den in Tabelle 5 als Referenz dargestellten VH-Sulfat- und VH-ASAM-Chemiezellstoffen eine deutlich schlechtere Qualität auf. Aufgrund der stabilisierenden Wirkung von MEA auf die Kohlenhydrate des Holzes und den dadurch erforderlichen schärferen Vorhydrolysebedingungen besitzen die MEA-Zellstoffe niedrigere Reinheiten bei geringerem DP-Werten. Zudem ist der Weißgrad extrem niedrig. Die Ausbeuten liegen aufgrund des höheren Hemicellulosengehaltes der MEA-Zellstoffe höher als bei anderen Verfahren.

Tabelle 5: Vergleichsdaten von nach dem VH-ASAM-, VH-Sulfat- und VH-Soda-AQ-Verfahren hergestellten Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Verfahren	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	α-Cellulose [%]	Gutstoff [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	Quelle
VH-ASAM	6-10	1000-1600	33-40	95	34	95-96	95-96	Patt et al. 1994, Patt et al. 1997, Kordsachia et al. 1999
VH-Sulfat	2-7	600-800	34	-	35	92,6	-	Saake et al. 1989
VH-Soda-AQ	12,7	1281	28,0	-	35,2	95,0	97,4	eigene Referenzkochung

2.1.3 Sauerstoffvorbleiche

Nach dem VH-MEA-Aufschluss wurden die Zellstoffe zunächst mit Sauerstoff vorgebleicht. Wie in der Praxis üblich, wurde dabei eine weitgehende Entfernung des nach dem Aufschluss im Zellstoff verbliebenen Restlignins um weitere 50%-60% bzw. eine Kappazahl unter 10 angestrebt. Höhere Ligningehalte sind im Hinblick auf eine wirtschaftliche Bleiche in den nachfolgenden Stufen nicht tolerierbar. Aufgrund der geringen Selektivität des Sauerstoffs ist eine darüber hinausgehende Delignifizierung mit einem unverhältnismäßig hohen Abbau der Zellstoffviskosität durch β-Alkoxy-Eliminierungsreaktionen verbunden (Samuelson 1970, Gratzl 1987 und Gierer 1997). Um den Einsatz von MEA-Chemiezellstoffen auch für mittel- bis hochviskose Qualitäten zu ermöglichen, wurde versucht, eine möglichst hohe Zellstoffviskosität zu erhalten.

Im Hinblick auf die Einbindung der Bleichfiltrate in das Recovery-System der Aufschlussstufe wurde geprüft, inwieweit MEA für den Einsatz als Bleichalkali geeignet ist und die dazu herkömmlich verwendete Natronlauge ersetzten kann. Der Alkalieinsatz spielt für die Delignifizierung eine wesentliche Rolle, da der elektrophile Angriff des molekularen Sauerstoffs auf phenolische Ligninstrukturen als Initialschritt der Sauerstoffdelignifizierung durch die alkalikatalysierte Bildung von Phenolaten aus Phenolen begünstigt wird (Gratzl 1987). Die Effektivität einer Sauerstoffbleiche wurde daher sowohl unter Anwendung von MEA als auch von NaOH getestet.

2.1.3.1 Fichtenzellstoffe

Als Ausgangsmaterial für die Bleichuntersuchungen wurden folgende, am Großkocher hergestellte und in Tabelle 6 aufgeführte Fichtenzellstoffe ausgewählt:

Tabelle 6: Ausgangsmaterial für die Untersuchungen der Sauerstoffstufe von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs-zellstoff	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Ausbeute*[1] [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	Cellulose abs. [%]	Cellulose rel. [%]	Klason-Lignin [%]	lösl. Lignin [%]	DCM-Extrakt [%]
Fi 35	13,6	877	11,1	45,2	91,0	92,5	85,4	90,6	0,14	0,94	0,18
Fi 43	16,7	1010	12,7	47,4	90,6	91,9	86,5	89,5	-	-	-
Fi 34	11,1	877	11,6	43,0	92,1	93,7	89,4	92,8	0,10	0,96	0,19

x*[1]: 0% Splitter

2.1.3.1.1 MEA als Bleichalkali

Für die Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche unter Einsatz von MEA als Bleichalkali wurde in erster Linie der Zellstoff Nr. 35 mit einer Kappazahl von 13,6 und einer Viskosität von 877ml/g verwendet. Daneben wurde der Zellstoff Fi 43 mit höherer Ausgangskappazahl und höherer Ausgangsviskosität getestet. Es wurden unterschiedliche MEA-Zugabemengen zwischen 10% und 100% bei einer Reaktionstemperatur von 90°C, einer Reaktionsdauer von 90 Minuten, einer Stoffdichte von 20% und einem Sauerstoffdruck von 6bar geprüft. Einen Überblick über die Untersuchungen gibt Tabelle 7.

Tabelle 7: Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz unter Verwendung von MEA als Bleichalkali

Temperatur [°C]	Ausgangs-zellstoff	MEA [%]	Kappazahl [-]	Delignfz.grad [%]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	pH_A [-]	pHE [-]
90	35	10	4,6	66	822	20,3	45,0	10,9	10,7
		20	4,7	65	834	22,4	45,2	11,0	10,9
		30	4,8	65	825	23,1	43,6	11,1	10,9
		40	4,7	65	794	23,4	44,7	11,2	10,8
		60	4,6	66	780	25,3	44,8	11,5	10,9
		80	4,3	68	754	25,9	42,4	11,9	11,2
		100	4,2	69	741	28,4	43,8	12,0	11,4
90	43	10	8,2	51	813	18,7	47,0	11,1	10,0
		60	7,5	55	809	23,7	47,0	11,0	10,4

Versuchsbedingungen: 20% Stoffdichte; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Abbildung 12 zeigt den Verlauf der Sauerstoffstufe in Abhängigkeit unterschiedlicher MEA-Einsatzmengen. Mit einer MEA-Zugabe von 10% kann das nach dem Aufschluss im Zellstoff verbliebene Restlignin zu 66% effektiv entfernt werden. Bei einem MEA-Einsatz bis 60% bleibt die Kappazahl mit Werten um 4,7 annähernd konstant und wird erst ab einer MEA-Einsatzmenge von 80% in geringem Maße verbessert.

Der Weißgrad steigt mit zunehmendem MEA-Einsatz deutlich an. Bei erhöhter MEA-Zugabe werden offensichtlich verstärkt chromophore Gruppen im Zellstoff entfernt, ohne dass der Abbau des Lignins wesentlich voranschreitet. Nachdem bereits die ungebleichten Ausgangszellstoffe niedrige Weißgrade aufweisen, liegt der Weißgrad mit Werten zwischen 22% und 28% auch nach der Sauerstoffstufe auf einem extrem niedrigen Niveau.

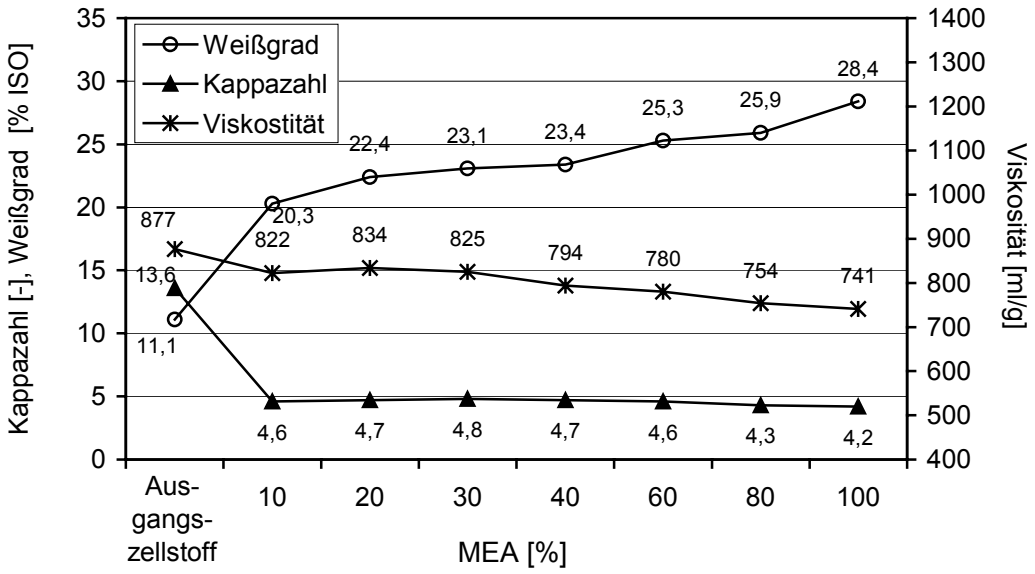

Abbildung 12: Einfluss der Alkalieinsatzmenge in der O_{MEA}-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

siehe Tabelle 7

Die Selektivität nimmt mit ansteigendem MEA-Einsatz ab, was bei kaum veränderter Kappazahl in einer Reduktion der Zellstoffviskosität deutlich wird. Allerdings ist ein steigender Alkalieinsatz bis zu etwa 30% MEA nur mit einem mäßigen Verlust der Zellstoffviskosität um etwa 50ml/g verbunden. Üblicherweise kommt es ohne Additive in der Sauerstoffstufe herkömmlicher Zellstoffe, insbesondere alkaliempfindlicher Sulfitzellstoffe, durch die Entstehung unselektiv wirkender Hydroxylradikale zu einem drastischeren DP-Verlust (Gause 1994, Zimmermann 1996).

Um den Einfluss einer unterschiedlichen Qualität der ungebleichten Ausgangszellstoffe auf den Verlauf der Sauerstoffbleiche zu untersuchen, wurde zusätzlich der Fichtenzellstoff Nr. 43 mit höherer Ausgangskappazahl und höherer Ausgangsviskosität unter den gleichen Bedingungen mit einem Zusatz von jeweils 10% und 60% MEA gebleicht. Aus Abbildung 13 geht hervor, dass die Delignifizierungsrate in der Sauerstoffstufe bei höherer Ausgangskappazahl der Zellstoffe verringert wird. Der Ausgangszellstoff mit höherem Restligningehalt weist nach der Sauerstoffstufe mit Werten um 8 deutlich höhere Kappazahlen (Delignifizierungsrate 51-55%) auf als der sauerstoffgebleichte Zellstoff mit niedrigerer Ausgangskappazahl. Gleichzeitig geht der Vorteil einer höheren Ausgangsviskosität während der Sauerstoffstufe verloren und die Viskositätswerte beider Zellstoffe liegen nach der Bleiche auf einem ähnlich hohen Niveau.

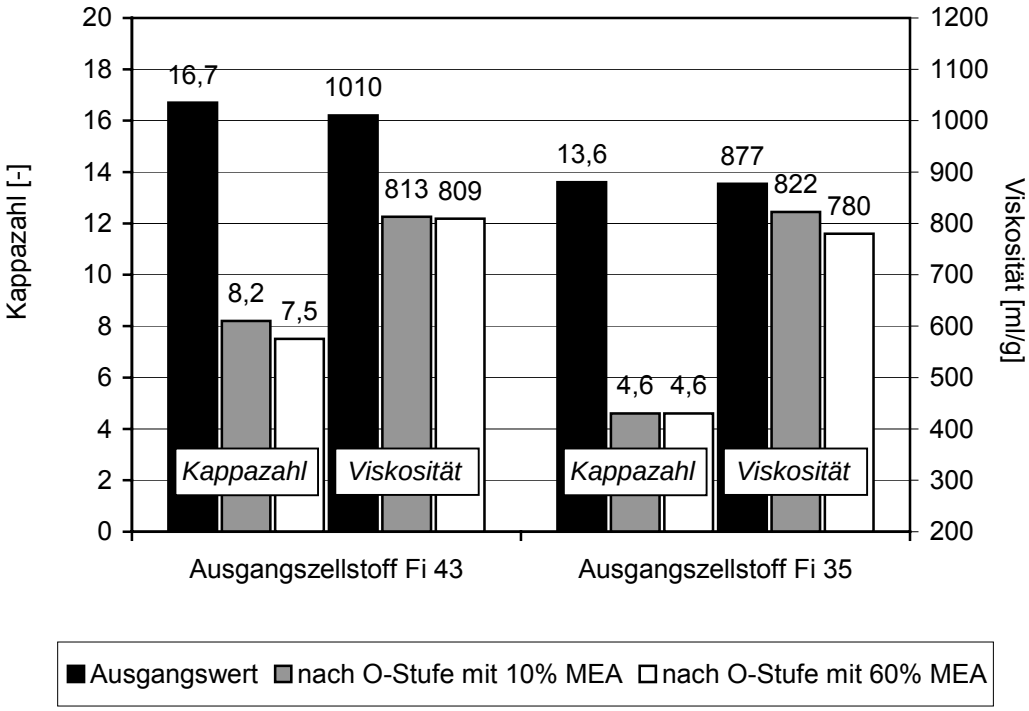

Abbildung 13: Einfluss unterschiedlicher Ausgangszellstoffqualitäten auf die O_{MEA}-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

siehe Tabelle 7

Zu dem gleichen Ergebnis kommt Roßkopf (2003) in ihren Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche von VH-ASA-Zellstoffen aus Fichtenholz. Steigende Restligningehalte bei höherem Ausgangspolymerisationsgrad der Zellstoffe führten nach einer Sauerstoffbleiche ebenso zu sinkenden Delignifizierungsraten und zunehmenden Viskositätsverlusten.

2.1.3.1.2 NaOH als Bleichalkali

Als Ausgangsmaterial zur Untersuchung der Sauerstoffstufe unter Zusatz von NaOH als Bleichalkali diente der Zellstoff Fi 34 mit den in Tabelle 6 dargestellten Ausgangsparametern. In der O_{NaOH}-Stufe wurde eine variierende NaOH-Einsatzmenge, eine unterschiedliche Reaktionstemperatur (80°C und 90°C) sowie ein Zusatz von $MgSO_4$ als Stabilisierungsmittel untersucht. Die Untersuchungsdaten zur Sauerstoffstufe mit NaOH sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz unter Verwendung von NaOH als Bleichalkali

Temperatur [°C]	NaOH [%]	$MgSO_4$ [%]	Kappazahl [-]	Delignfz.grad [%]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
90	1,5	-	4,2	62	851	23,1	40,3	12,0	11,6
	2,0	-	4,1	63	841	24,5	40,9	12,2	12,0
	2,5	-	3,6	68	851	26,3	40,7	12,3	12,2
	3,0	-	3,7	67	838	25,8	40,8	12,4	12,3
80	2,0	-	4,5	59	857	21,5	41,8	12,5	13,4
	2,0	1,0	5,5	50	864	20,9	40,2	12,3	12,0
	2,0	0,3	4,5	59	857	22,4	41,5	12,4	12,3
	1,5	0,3	4,5	59	869	19,6	42,8	12,1	11,7

Ausgangszellstoff Fi 34; Versuchsbedingungen: 12% Stoffdichte; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Aus Abbildung 14, die den Verlauf der Sauerstoffstufe bei einer Stoffdichte von 12% in Abhängigkeit der NaOH-Zugabemenge zeigt, geht hervor, dass das nach dem Aufschluss im Holz verbliebene Restlignin zu etwa 62-68% entfernt wird, wobei der wesentliche Teil des Lignins bereits bei einer Alkalimenge von 1,5% NaOH in Lösung geht. Da der für die Untersuchungen des O_{NaOH}-Systems verwendete ungebleichte Zellstoff eine niedrigere Ausgangskappazahl besaß, weisen die unter Zusatz von NaOH gebleichten Zellstoffe niedrigere Kappazahlen auf als nach der Sauerstoffstufe mit MEA. Insgesamt liegt der

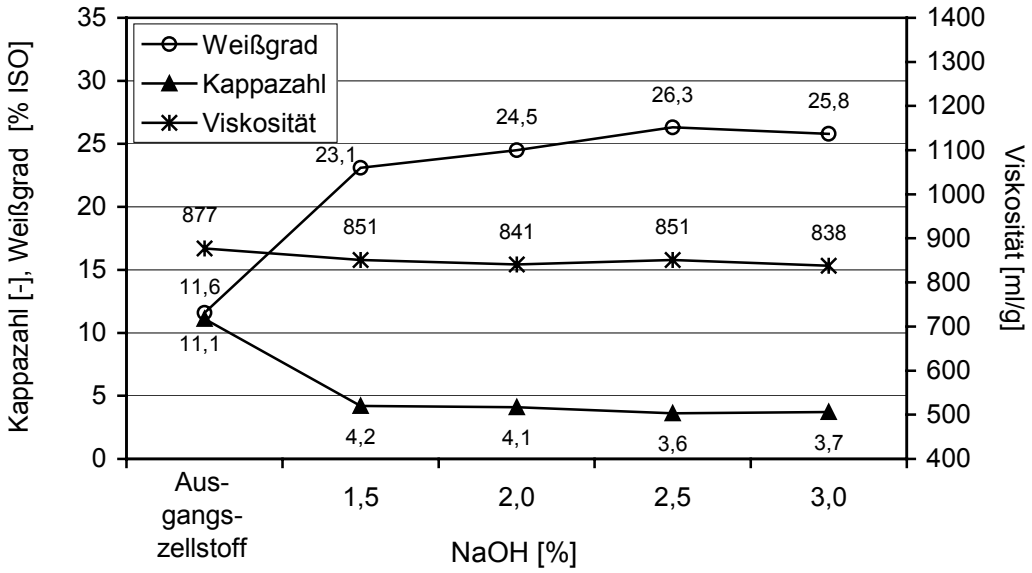

Abbildung 14: Einfluss der Alkalieinsatzmenge in der O_{NaOH}-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

siehe Tabelle 8

Delignifizierungsgrad jedoch nicht höher als bei Verwendung von MEA als Bleichalkali. Im Gegensatz zur O_{NaOH}-Bleiche, die bei einer Stoffdichte von 12% durchgeführt wurde, sind zur Erzielung eines ähnlichen Delignifizierungsgrades in der O_{MEA}-Stufe Stoffdichten von 20%, d.h. schärfere Bleichbedingungen, erforderlich. Wie in den Sauerstoffbleichversuchen unter Einsatz von MEA als Bleichalkali wird die Viskosität der Zellstoffe mit ansteigender NaOH-Zugabe hingegen kaum reduziert. Bei Verwendung von NaOH ist diese Besonderheit sogar noch deutlicher. Der DP-Abbau ist mit maximal 40 Einheiten nicht nur geringer als im O_{MEA}-System, sondern bleibt mit zunehmender Alkalimenge annähernd konstant. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ausgangskappazahlen ist die Selektivität in der O_{NaOH}-Bleiche insgesamt nur geringfügig höher als in der O_{MEA}-Bleiche. Auch der Weißgrad wird durch den Einsatz von NaOH anstelle von MEA nicht verbessert.

Aufgrund der bereits ohne Zusätze hohen Selektivität der Sauerstoffstufe zeigen die in Abbildung 15 dargestellten Versuche mit Magnesiumsulfat als Stabilisierungsmittel keine wesentlich selektivitätssteigernde Wirkung. Gegenüber einer Sauerstoffbleiche ohne $MgSO_4$ verschlechtern sich die Delignifizierung und der Weißgrad unter Zusatz von 1% $MgSO_4$. Bei Einsatz von 0,3% $MgSO_4$ und 2%

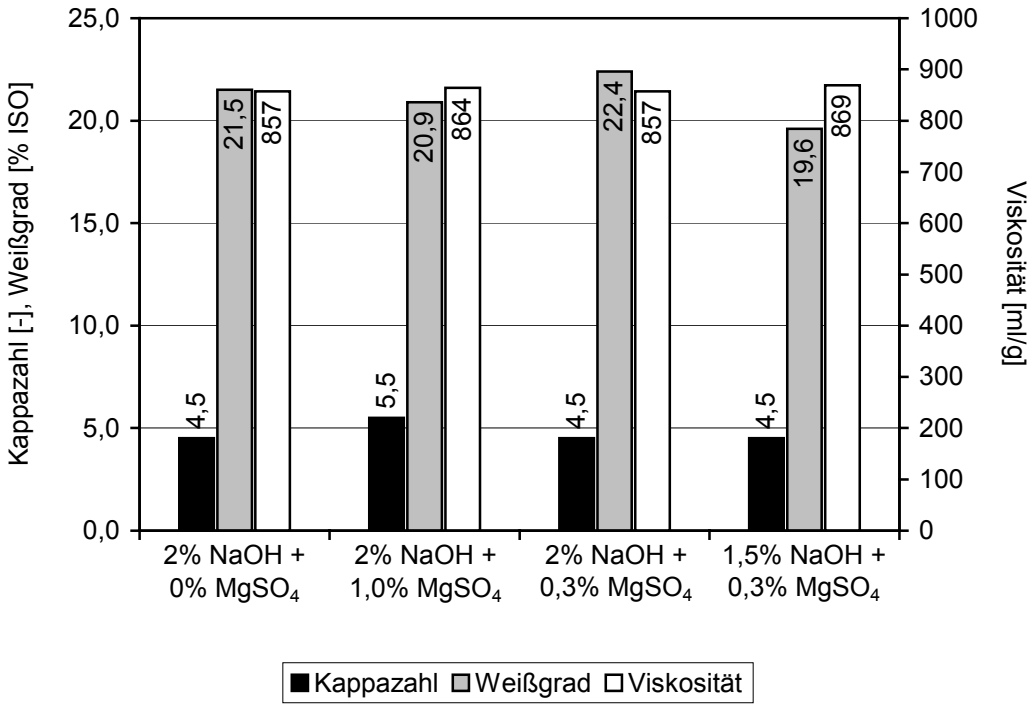

Abbildung 15: Einfluss unterschiedlicher $MgSO_4$-Einsatzmengen in der O_{NaOH}-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

siehe Tabelle 8

NaOH bleiben Kappazahl und Viskosität im Vergleich zur Sauerstoffstufe ohne $MgSO_4$ unverändert. Lediglich der Weißgrad erhöht sich um etwa einen Prozentpunkt. Eine Reduzierung des NaOH-Einsatzes von 2% auf 1,5% bei einem $MgSO_4$-Einsatz von 0,3% führt bei konstanter Kappazahl neben einer leichten Erhöhung der Viskosität in erster Linie zu einem Weißgradabfall. Ein zusätzlicher Einsatz von Stabilisierungsmitteln ist in der O_{NaOH}-Bleiche von MEA-Zellstoffen demnach nicht erforderlich.

2.1.3.1.3 Vergleich zu anderen sauerstoffgebleichten Zellstoffen

Im Vergleich zu VH-ASAM- und VH-ASA-Zellstoffen sind VH-MEA-Zellstoffe schwer bleichbar. Aus Tabelle 9, in der die Qualität sauerstoffgebleichter ASAM- und ASA-Chemiezellstoffe aus Fichtenholz dargestellt ist, wird deutlich, dass sich in der Sauerstoffbleiche dieser Zellstoffe wesentlich höhere Delignifizierungsraten erzielen lassen. Aufgrund des vor der Bleiche deutlich höheren Polymerisationsgrades besitzen sauerstoffgebleichte VH-ASAM- und VH-ASA-Zellstoffe vergleichbarer Kappazahl trotz eines starken DP-Verlusts höhere Viskositätswerte. Darüber hinaus weisen diese Zellstoffe einen etwa doppelt so hohen Weißgrad auf.

Tabelle 9: Qualität sauerstoffgebleichter VH-ASAM- und VH-ASA-Zellstoffe zum Vergleich, Daten entnommen aus Gause (1994) und Rosskopf (2003)

Referenz	Besonderheiten	Kappazahl vor/ nach O-Stufe [-]	Delignfz.-grad [%]	Viskosität vor/ nach O-Stufe [ml/g]	Weißgrad vor/ nach O-Stufe [% ISO]	Quelle
VH-ASAM	Komplexbildn.-Vorbehandl.	23,4/ 5,8	75	1518/ 919	37,5/ 61,0	Gause 1994
VH-ASAM	Komplexbildn.-Vorbehandl..	23,4/ 4,6	81	1518/ 1062	37,5/ 63,4	Gause 1994
VH-ASAM	Komplexbildn.-Vorbehandl.	23,4/ 3,7	85	1518/ 845	37,5/ 68,7	Gause 1994
VH-ASA	Mit $MgSO_4$	19,4/ 5,7	71	1195/ 939	31,7/ 44,7	Roßkopf 2003
VH-ASA	Ohne Additive	20,9/ 4,9	77	1141/ 816	33,6/ 51,8	Roßkopf 2003

2.1.3.2

Buchenzellstoffe

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung der Sauerstoffbleiche von MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz diente der VH-MEA-Buchenzellstoff 1 mit folgenden Ausgangsparametern (Tabelle 10):

Tabelle 10: Charakterisierung des ungebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Bleiche

Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute*[1] [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	Cellulose abs. [%]	Cellulose rel. [%]	Klason-Lignin [%]	lösl. Lignin [%]	DCM-Extrakt [%]
17,8	1134	18,3	45,5	87,19	90,05	86,3	89,9	1,73	1,02	0,29

x[1]: incl. 0,3% Splitter;
Ausgangszellstoff: VH-MEA-Bu 1

2.1.3.2.1 MEA als Bleichalkali

In der ersten Versuchsreihe wurde eine in einem weiten Bereich zwischen 20% und 800% variierende MEA-Einsatzmenge mit unterschiedlicher Stoffdichte (12% und 20%) und Reaktionstemperatur (90°C und 105°C) kombiniert. Zur Selektivitäts- bzw. Weißgradsteigerung wurde zusätzlich eine Peroxid verstärkte MEA-Sauerstoffstufe gestestet. Versuchsbedingungen und Analysendaten der Sauerstoffstufe unter Verwendung von MEA als Bleichalkali sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Der Einfluss einer unterschiedlichen MEA-Einsatzmenge bei einer Stoffdichte von 12% und einer Reaktionstemperatur von 90°C auf die Sauerstoffbleiche von VH-MEA-Buchenzellstoffen ist in Abbildung 16 dargestellt. Kappazahl und Weißgrad der Zellstoffe zeigen einen ambivalenten Verlauf. Während die Delignifizierungsrate mit zunehmendem MEA-Einsatz bis 80% von 50% auf 56% ansteigt, fällt diese bei weiterer Erhöhung des Alkalieinsatzes wieder auf 30% ab. Der Weißgrad entwickelt sich in Korrelation zur Kappazahl und steigt mit zunehmendem MEA-Einsatz zunächst an. Nach Überschreitung einer MEA-Einsatzmenge von 80% nimmt der Weißgrad mit sinkendem Delignifizierungsgrad wieder ab.

Auch die Viskosität der Zellstoffe zeigt einen unüblichen Verlauf. Mit Ausnahme der nach einer MEA-Einsatzmenge von 80% und 100% analysierten Zellstoffviskosität nimmt diese mit zunehmendem Alkalieinsatz zu und erreicht bei einer MEA-Zugabe von 800% nahezu wieder das ursprüngliche Niveau des ungebleichten Zellstoffes vor der Sauerstoffstufe.

Tabelle 11: Sauerstoffstufe mit MEA als Bleichalkali

Stoffdichte Bleiche [%]	Temperatur [°C]	MEA [%]	Kappazahl [-]	Delignfz.grad [%]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	pH_A [-]	pH_E [-]
12	90	20	8,9	50	981	30,0	11,3	10,6
		40	8,5	52	1000	31,1	11,6	10,9
		60	8,1	54	1014	31,1	11,7	11,1
		80	7,9	56	1012	32,0	11,8	11,1
		100	8,0	55	989	28,4	11,9	11,4
		200	8,7	51	1029	27,9	12,1	11,7
		400	9,6	46	1053	26,9	12,6	12,5
		800	12,4	30	1123	23,3	13,4	13,1
20	90	20	6,7	62	957	30,8	11,3	10,3
		40	5,6	69	929	32,9	11,6	10,6
		60	5,4	70	900	36,0	11,7	10,7
		80	5,2	71	875	36,5	11,9	10,7
20	105	40	3,8	79	577	39,7	11,5	10,3
		80	4,0	78	499	38,4	11,8	10,5
		100	4,3	76	514	38,4	11,9	10,6
20	90	80	6,6	63	864	31,5	11,8	11,2
		80*[1]	6,4	64	903	32,8	11,7	11,2

x*[1]: plus 0,5% H_2O_2; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

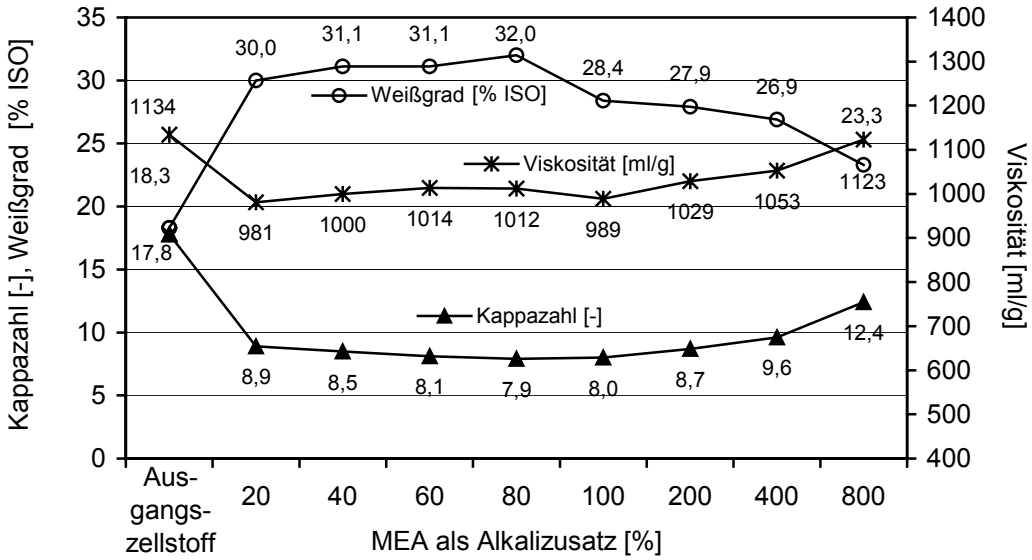

Abbildung 16: Einfluss der Alkalieinsatzmenge in der O_{MEA}-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

siehe Tabelle 11

Die beschriebene Entwicklung der Zellstoffviskosität hängt möglicherweise mit der stabilisierenden Wirkung von MEA auf die Kohlenhydrate zusammen, infolgedessen der Kohlenhydratabbau mit ansteigender MEA-Einsatzmenge abnimmt und die Viskosität ansteigt, wie in der Literatur von Green und Sanyer (1982) für die Delignifizierung mit MEA beschrieben. In diesem Fall wäre die Abnahme der Viskosität bei Einsatz von 80% und 100% MEA auf versuchsbedingte Schwankungen zurückzuführen. In den Untersuchungen zur Sauerstoffstufe von Chemiezellstoffen aus Fichtenholz konnte eine Viskositätssteigerung mit ansteigender MEA-Einsatzmenge hingegen nicht festgestellt werden. Mit ansteigendem MEA-Einsatz zwischen 10-100% fällt die Viskosität hier konstant ab. Möglicherweise tritt dieses Phänomen bei Fichtenzellstoffen erst bei höheren MEA-Einsatzmengen über 100% auf, die in diesem Fall nicht untersucht wurden.

Die kohlenhydratstabilisierende Wirkungsweise von MEA ist möglicherweise ebenso für den in der Sauerstoffstufe von Buchenzellstoffen auftretenden ambivalenten Delignifizierungsverlauf verantwortlich. Die der Stabilisierung zugrunde liegenden Mechanismen sind nicht endgültig geklärt und werden in der Literatur unterschiedlich beschrieben. Während Meltsner et al. (1935), Green und Sanyer (1982), Reid et al. (1940) sowie Wallis (1978b) die Stabilisierung der Kohlenhydrate auf direkte Reaktionen zwischen MEA und den aldehydischen Endgruppen zurückführen (Bildung stabiler reduzierter Endgruppen), basiert dies nach Chuiko et al. (1973) sowie Moskovtsev und Chupka (1981) auf der antioxidative Wirkung von MEA, in deren Folge der oxidative Abbau der Kohlenhydrate inhibiert wird. Nach dieser Theorie wird in Gegenwart von MEA die Konzentration kohlenhydratangreifender Radikale verringert. Die antioxidative Wirkung beruht vermutlich auf der Fähigkeit von MEA, mit Übergangsmetallionen wie Chrom, Kupfer, Nickel, Cobalt und Eisen teilweise wasserlösliche Komplexe zu bilden (Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002). Diese Übergangsmetallionen, insbesondere Eisen, Mangan und Kupfer katalysieren den Zerfall des stets im Alkali-Sauerstoff-System enthaltenen Peroxids zu unselektiv wirkenden Radikalen, die über die Bildung alkaliempfindlicher Carbonylgruppen an den Kohlenhydraten unerwünschte β-Eliminierungsreaktionen begünstigten. Gleichzeitig sind diese Radikale aber auch für den Abbau nicht-phenolischer Lignineinheiten verantwortlich, die für das Sauerstoffmolekül nicht zugänglich sind. Die verstärkte Inaktivierung dieser ambivalent wirkenden Radikale durch Komplexbildung mit ansteigender MEA-Einsatzmenge könnte erklären, warum der extreme Anstieg der Zellstoffviskosität bei Überschreiten einer gewissen MEA-Einsatzmenge mit einer Verminderung des Delignifizierungsgrades und Weißgrades einhergeht. Untersuchungen zum Metallionengehalt von MEA-

Chemiezellstoffen aus Buchenholz, in denen nach der Sauerstoffbleiche ein Rückgang des Kupferionengehalts in den Zellstoffen um etwa 70% festgestellt werden konnte, unterstützen diese Theorie.

Die kohlenhydratstabilisierende Eigenschaft von MEA wäre demnach der Wirkungsweise des in der Industrie üblicherweise in der Sauerstoffstufe als Stabilisator eingesetzten $MgSO_4$ vergleichbar, die ebenso auf der Komplexierung von Übergangsmetallen beruht. Ähnliches gilt für Triethanolamin (TEA), das sich lediglich durch Ersatz der beiden Stickstoffwasserstoffatome durch Ethanol von MEA unterscheidet. Nach Sjöström und Välttilä (1972) sowie Gause (1994) zeigt ein additiver Zusatz von TEA in Mengen von ca. 1% einen ähnlich positiven Effekt auf die Viskosität von VH-Sulfat- und VH-ASAM-Zellstoffen wie Magnesiumsulfat. Die Selektivitätssteigerung beruht hier ebenfalls auf einer Komplexbildung zwischen TEA und die Radikalbildung katalysierenden Übergangsmetallen. Während für $MgSO_4$ gleichzeitig ein retardierender Effekt auf die Delignifizierung bekannt ist (Robert et al. 1964, Gustavson und Swan 1975, Ericsson et al. 1971, Sjöström und Välttilä 1972), wurde dies bei den von Sjöström und Välttilä (1972) sowie Gause (1994) verwendeten TEA-Einsatzmengen nicht beobachtet.

Der Verlauf der Sauerstoffbleiche bei einer Stoffdichte von 20% im Vergleich zu einer Stoffdichte von 12% in Abhängigkeit unterschiedlicher MEA-Einsatzmengen zwischen 20-80% ist in Abbildung 17 dargestellt. Eine Erhöhung der Stoffdichte von 12% auf 20% hat eine Verschärfung der Bleichbedingungen zur Folge, da neben dem Anstieg der Chemikalienkonzentration in der Bleichflotte der die Fasern wie eine Schutzhülle umgebende Feuchtigkeitsfilm verringert wird. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser wird dadurch die Zugänglichkeit der Fasern für Sauerstoff erhöht (Iribarne und Schroeder 1997). Demgemäß kann die Delignifizierungsrate bei einem Anstieg der Stoffdichte auf 20% auf Werte zwischen 62% und 71% gesteigert werden. Gleichzeitig wird der Weißgrad erhöht und der Kohlenhydratabbau verstärkt.

Gegenüber unter vergleichbaren Bedingungen gebleichten MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz mit ähnlichem Ligningehalt ist der Delignifizierungsgrad geringfügig erhöht. Die geringeren Delignifizierungsraten von Nadelholzzellstoffen werden auf schwer bleichbare kondensierte Ligninstrukturen zurückgeführt, da das Lignin der Nadelhölzer aufgrund seines geringeren Gehalts an Syringylgruppen während des Holzaufschlusses verstärkt zu Kondensationsreaktionen neigt (Tuominen 1968).

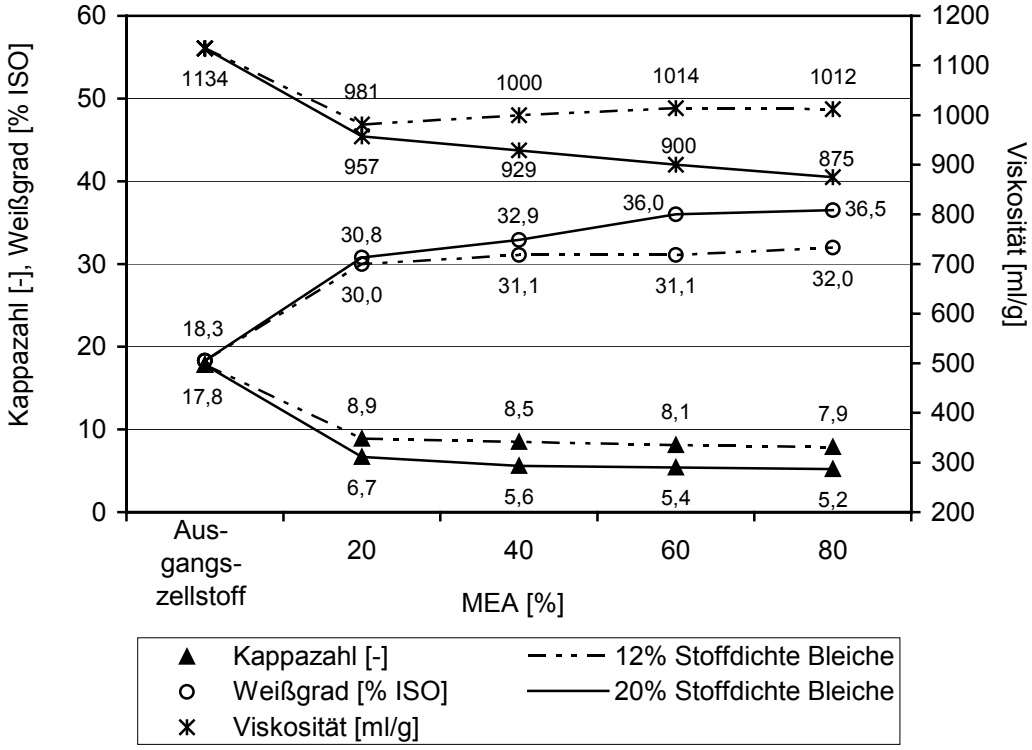

Abbildung 17: Einfluss der Stoffdichte in der O_{MEA}-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit der Alkalieinsatzmenge
siehe Tabelle 11

Nach Chang et al. (1973), und (1974), Jiang et al. (1992), Parsard et al. (1993), Malinen und Pekkala (1993), Sjödin et al. (1994), Sixta et al (1994), Partasaraty et al. (1990), Klein et al. (1990) und Gratzl (1992) kann ein Zusatz von Peroxid in der Sauerstoffbleiche die Selektivität durch Intensivierung der Delignifizierung und Inhibierung des Kohlenhydratabbaus erhöhen (Deaktivierung von Hydroxylradikalen durch Reaktion mit dem Peroxid). Aus Abbildung 18 geht hervor, dass mit Hilfe einer 0,5%igen H_2O_2-Zugabe zur Sauerstoffstufe mit MEA die Selektivität nur mäßig gesteigert werden kann. Die Selektivitätsteigerung beruht dabei hauptsächlich auf einer Steigerung der Viskosität um knapp 40 Einheiten, während die Delignifizierung um 0,2 Kappzahlen verstärkt wird. Der Weißgrad erhöht sich dabei um lediglich ca. ein Prozent auf 32,8%.

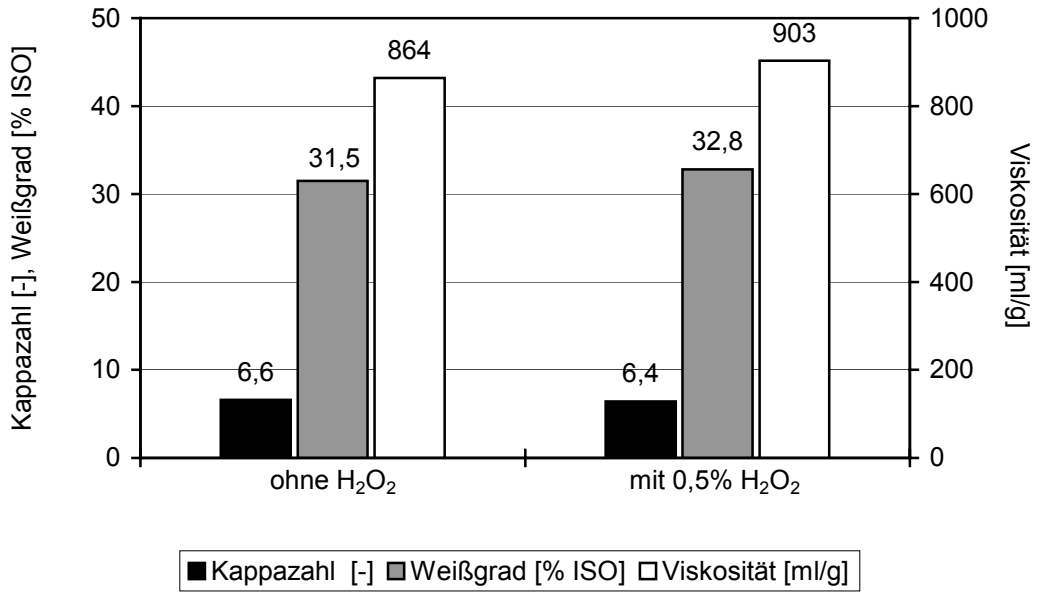

Abbildung 18: O_{MEA}-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit und ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid

siehe Tabelle 11 und Tabelle 12

2.1.3.2.2 NaOH als Bleichalkali

Um die Eignung von MEA im Vergleich zu NaOH als Bleichalkali zu untersuchen, wurde in einer zweiten Untersuchungssreihe ein variabler Natronlaugenzusatz von je 1%, 2%, 3% und 4% in der Sauerstoffstufe unter sonst gleichen Bedingungen getestet. Die Ergebnisse der O_{NaOH}-Stufe sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Sauerstoffstufe mit NaOH als Bleichalkali

Stoffdichte Bleiche [%]	Temperatur [°C]	NaOH [%]	Kappazahl [-]	Delignfz.grad [%]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	pH_A [-]	pH_E [-]
12	90	1	6,8	62	1018	32,6	12,3	9,7
		2	5,6	69	956	37,9	12,8	11,4
		3	5,3	70	911	40,1	12,9	12,1
		4	5,1	71	887	43,0	13,1	12,4
20	90	1	6,1	66	1008	33,5	12,4	9,5
		2	4,9	72	920	38,4	12,7	10,1
		3	4,3	76	845	42,5	12,8	11,3
		4	4,1	77	807	46,1	13,0	11,7
20	105	2	3,8	79	804	40,9	12,6	9,6

übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Abbildung 19 zeigt den Einfluss einer unterschiedlichen Stoffdichte auf den Delignifizierungs- und Viskositätsverlauf in einer Sauerstoffstufe mit NaOH als Bleichalkali. Erwartungsgemäß führt die Verschärfung der Reaktionsbedingungen auch bei Einsatz von NaOH zu einer intensiveren Bleichreaktion. Gegenüber der O_{MEA}-Stufe fällt die Steigerung der Delignifizierungsrate allerdings wesentlich geringer aus. Gleichzeitig werden auch die Kohlenhydrate weniger stark angegriffen. Werden bei einer Stoffdichte von 12% in Abhängigkeit des NaOH-Einsatzes zwischen 62-71% des Restlignins entfernt, gehen bei einer Stoffdichte von 20% zwischen 66-77% des Restlignins in Lösung. Die Ergebnisse machen deutlich, dass bereits sehr geringe Alkalimengen von 1-2% NaOH für eine weitgehende Delignifizierung über 60% ausreichen. Eine darüber hinausgehende Steigerung des Alkalieinsatzes kann die Delignifizierung nicht wesentlich verbessern. Gause (1994), Zimmermann (1996) sowie Hartler und Lindström (1987) kommen in ihren Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche von VH-ASAM-Chemiezellstoffen aus Buchenholz bzw. VH-Sulfat-Chemiezellstoffen aus Birkenholz zu einem ähnlichen Ergebnis und konnten ebenfalls mit Alkalieinsatzmengen von 1-2% eine weitgehende Delignifizierung erreichten.

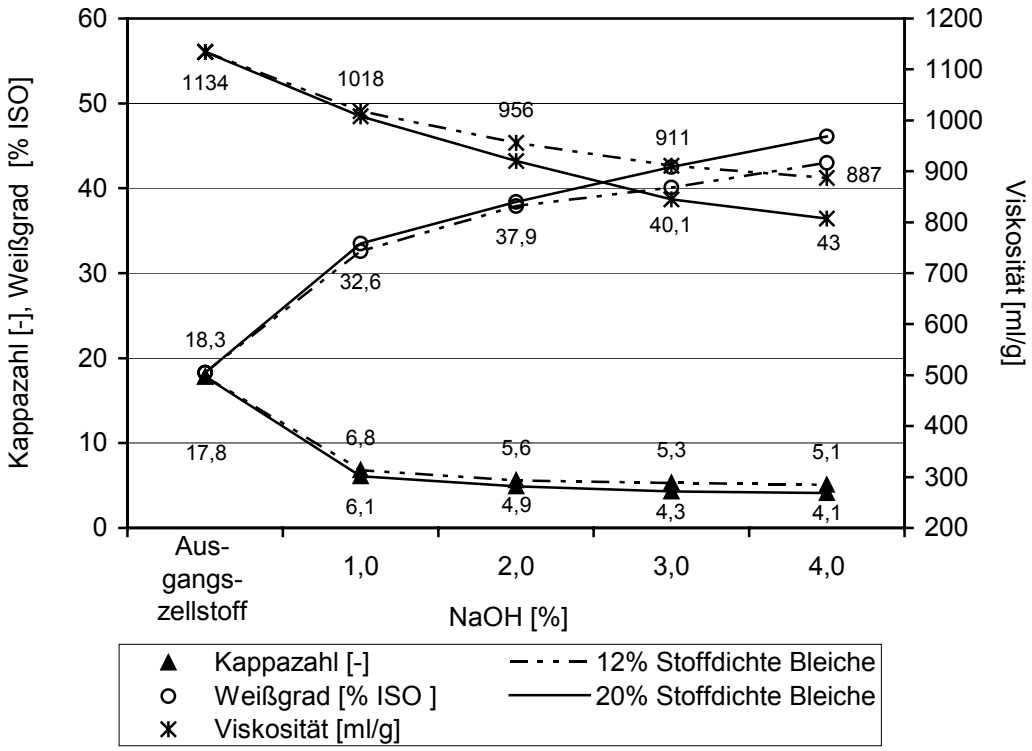

Abbildung 19: Einfluss der Stoffdichte in der O_{NaOH}-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit der Alkalieinsatzmenge

siehe Tabelle 12

Unabhängig vom verwendeten Bleichalkali ist der Einfluss der Stoffdichte auf die Kappazahl und die Viskosität umso deutlicher, je höher die Alkalinität der Bleichflotte eingestellt wird, da die an den Kohlenhydraten ablaufenden β-Eliminierungsreaktionen durch hohe Alkalimengen forciert werden (Samuelson 1970).

Abbildung 20, in der das Verhältnis zwischen Kappazahl und Viskosität der Sauerstoffbleiche mit MEA und NaOH dargestellt ist, macht deutlich, dass die Sauerstoffbleiche unter Anwendung von NaOH als Bleichalkali geringfügig selektiver verläuft als mit MEA. Dies kommt bei gleicher Kappazahl in der höheren Viskosität der O_{NaOH}-gebleichten Zellstoffe zum Ausdruck. Der wesentliche Unterschied eines Zusatzes von MEA anstelle von NaOH besteht darin, dass in der O_{NaOH}-Bleiche bei gleicher Stoffdichte eine weitreichendere Delignifizierung erreicht werden kann. Die Delignifizierungsraten bei MEA-Einsatzmengen von jeweils 20%, 40%, 60% und 80% kombiniert mit einer Stoffdichte von 20% sind nahezu identisch mit denen unter Anwendung von 1%, 2%, 3% und 4% NaOH bei einer Stoffdichte von 12% erzielten Delignifizierungsraten. Die in der O_{NaOH}-Bleiche bei einer Stoffdichte von 20% erzielten Delignifizierungsraten können

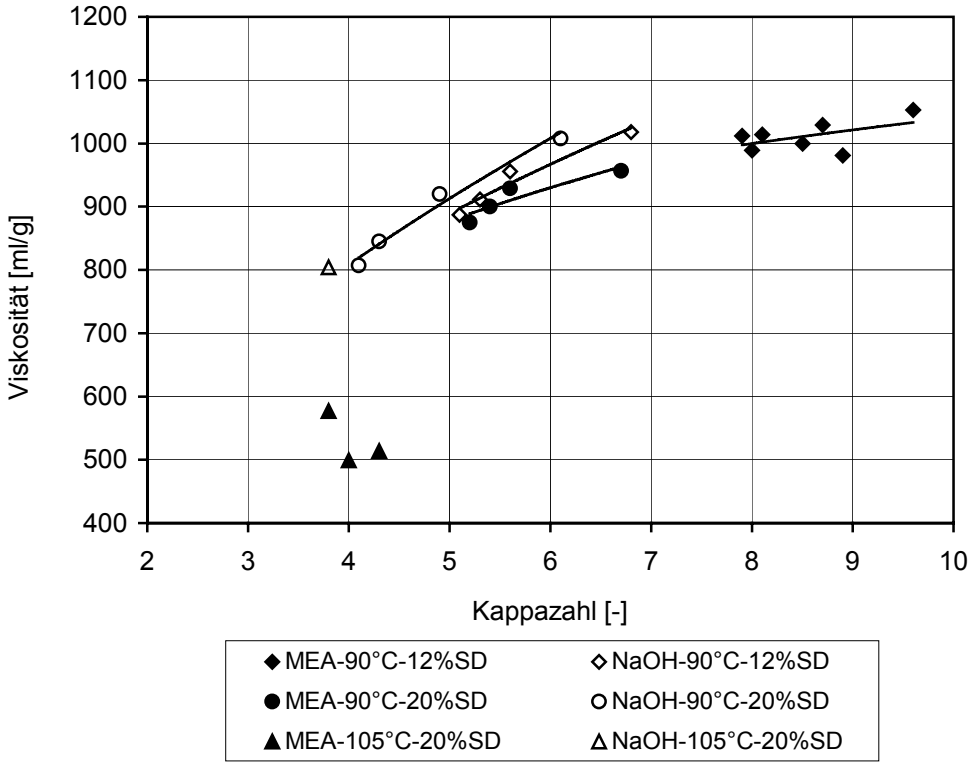

Abbildung 20: Selektivität der O_{MEA}- und O_{NaOH}-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz im Vergleich

siehe Tabelle 11 und Tabelle 12

unter Anwendung von MEA nicht erreicht werden, da eine weitere Erhöhung der Stoffdichte von 20% erzielten Delignifizierungsraten können Stoffdichte technisch nicht praktikabel ist. Andererseits ist dies auch nicht erforderlich, da die in der O_{MEA}-Bleiche bei einer Stoffdichte von 20% erzielten Delignifizierungsraten bereits ausreichend sind.

Unabhängig vom verwendeten Bleichalkali kann der Delignifizierungsgrad durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 90°C auf 105 °C gesteigert werden. Bei Einsatz von 40% MEA wird ein ähnlicher Delignifizierungsgrad erzielt wie unter Zusatz von 2% NaOH. Gleichzeitig wird bei dieser Temperatur der Polymerisationsgrad der Cellulose durch thermische Aktivierung der im Bleichsystem ablaufenden Reaktionen verstärkt reduziert. Dabei werden die Kohlenhydrate bei Verwendung von MEA als Bleichalkali erheblich stärker geschädigt als bei Einsatz von NaOH. Eine Verschärfung der Bleichbedingungen, insbesondere eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, kann somit für eine kontrollierte Einstellung der Viskosität auf ein der Weiterverarbeitung angepasstes Niveau genutzt werden.

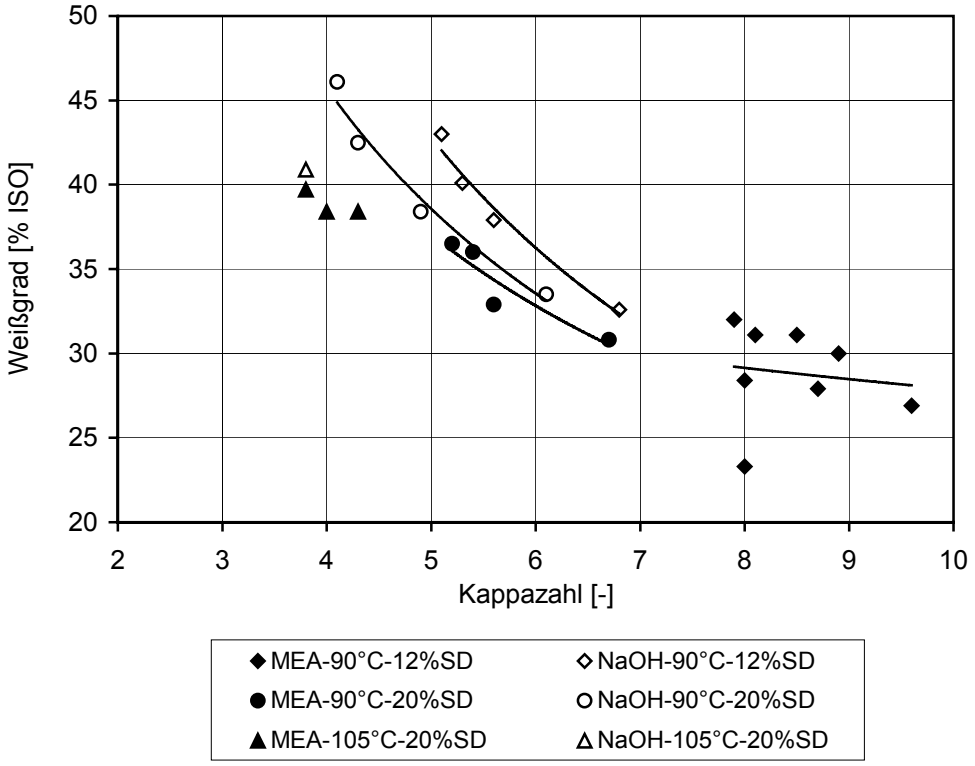

Abbildung 21: Verhältnis zwischen Weißgrad und Kappazahl in der O_{MEA}- und O_{NaOH}-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz im Vergleich

siehe Tabelle 11 und Tabelle 12

Aus Abbildung 21, die den Weißgrad in Abhängigkeit von der Kappazahl nach einer Sauerstoffstufe mit MEA und NaOH zeigt, geht hervor, dass der Weißgrad in der O_{MEA}-Bleiche bei fast identischer Kappazahl um bis zu 7 Prozentpunkte niedriger liegt. Demnach werden mit Hilfe von NaOH entweder chromophore Gruppen in den Zellstoffen leichter entfernt oder es werden im Verlauf der Sauerstoffbleiche unter Zusatz von MEA neue Chromophore gebildet.

2.1.3.2.3 Vergleich zu anderen sauerstoffgebleichten Zellstoffen

Um die Sauerstoffvorbleiche von VH-MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Zellstoffen anderer Verfahren beurteilen zu können, wurde ein Chemiezellstoff aus Buchenholz mit Hilfe des VH-Soda-AQ-Verfahrens als Referenz hergestellt. Die Ausgangsdaten dieses ungebleichten Zellstoffs sind in Tabelle 13 dargestellt. Detaillierte Angaben zur Bleiche dieses Referenzzellstoffs finden sich in Tabelle 55 im Anhang. Vergleichsdaten zur Sauerstoffbleiche eines VH-ASAM-Zellstoffs aus Buchenholz wurden aus Gause (1994) entnommen.

Tabelle 13: Charakterisierung des nach dem VH-Soda-AQ-Verfahren hergestellten Buchenausgangszellstoffs als Referenz

Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute*[1] [%]	Splitter [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	Klason-Lignin [%]	Lösl. Lignin [%]	DCM-Extrakt [%]
12,7	1281	28,0	35,5	0,3	95,0	97,4	1,67	0,54	0,34

x[1]: incl. 0,3% Splitter
Vorhydrolysebedingungen: 170°C, 40+60min, Flotte 5:1, ohne Säure, Großkocher
Aufschlussbedingungen: 150°C, 20% NaOH, 0,1% AQ, 20+60min, Flotte 3,5:1, Großkocher

Wie aus Abbildung 22 hervorgeht, weisen VH-MEA-Zellstoffe angesichts des bereits im ungebleichten Ausgangszellstoff ungünstigeren Verhältnisses von Kappazahl zu Viskosität auch nach der Sauerstoffstufe eine wesentlich schlechtere Qualität als VH-Soda-AQ- und VH-ASAM-Zellstoffe auf. Im Vergleich zu dem VH-Soda-AQ-Referenzzellstoff mit deutlich niedrigerem Ausgangsligningehalt zeigen die VH-MEA-Zellstoffe nach der Sauerstoffbleiche bei ähnlichen bzw. höheren Restligningehalten eine wesentlich geringere Viskosität. Gegenüber Buchen-VH-ASAM-Chemiezellstoffen ist die Kappazahl bei vergleichbarer Viskosität deutlich niedriger.

Zudem besitzen die VH-MEA-Zellstoffe einen extrem niedrigen Weißgrad. Unabhängig von dem bereits nach dem VH-MEA-Aufschluss sehr geringen Weißgrad nimmt dieser in der Sauerstoffbleiche lediglich um 14% bis 28% auf Werte zwischen 33-46% zu. In seinen Untersuchungen zur Sauerstoffvorbleiche von Buchen-VH-ASAM-Chemiezellstoffen konnte Gause (1994) eine

Weißgradsteigerung um bis zu 43%-Punkte auf Werte über 60-70% erreichen. Der sauerstoffgebleichte VH-Soda-AQ-Referenzzellstoff zeigt bei ähnlicher Kappazahl ebenfalls höhere Weißgrade zwischen 46-56% (Abbildung 23).

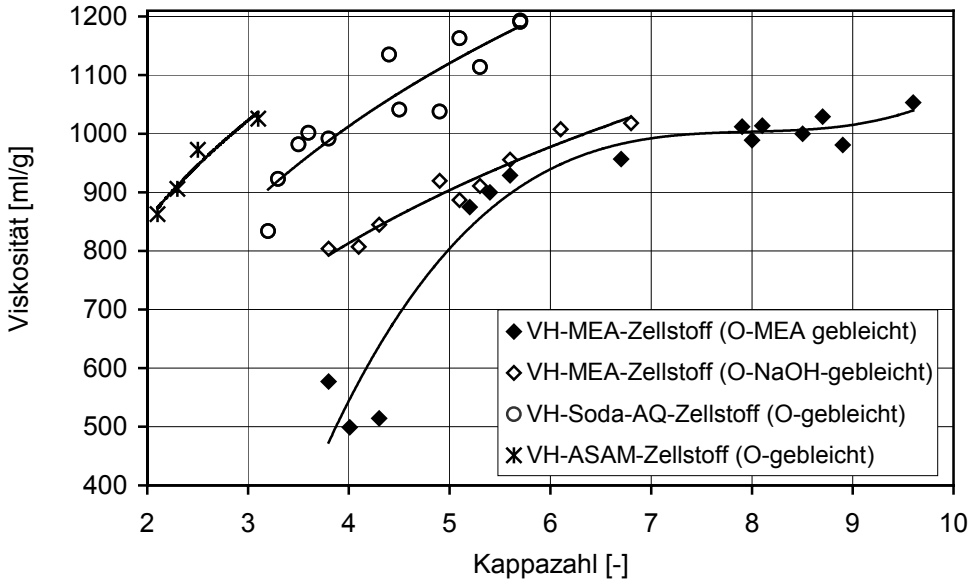

Abbildung 22: Verhältnis von Viskosität zu Kappazahl sauerstoffgebleichter VH-MEA-, VH-Soda-AQ- und VH-ASAM-Chemiezellstoffe aus Buchenholz

siehe Tabelle 7, Tabelle 8, Tabelle 55 und Tabelle 56

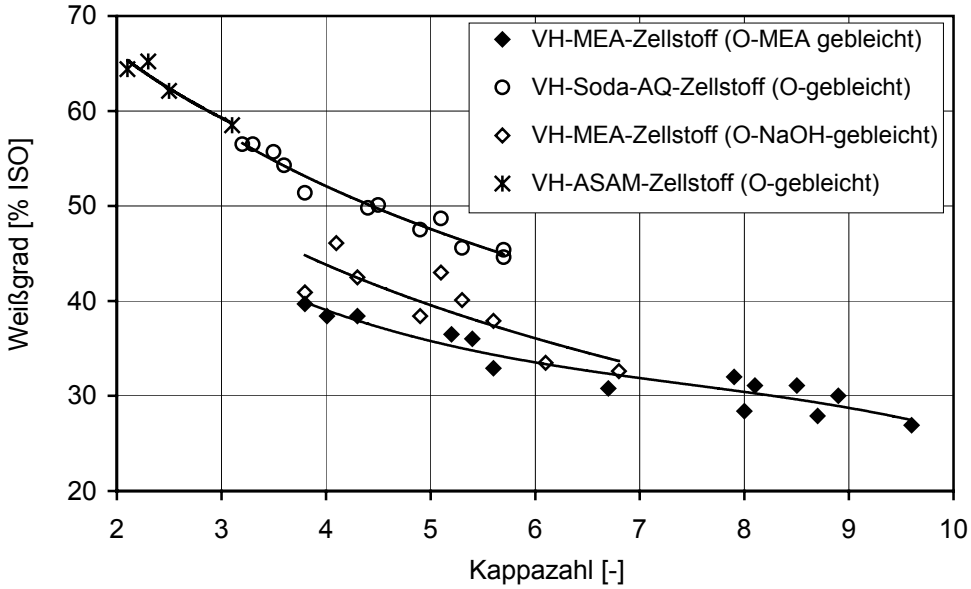

Abbildung 23: Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl sauerstoffgebleichter VH-MEA-, VH-Soda-AQ- und VH-ASAM-Chemiezellstoffe aus Buchenholz

siehe Tabelle 7, Tabelle 8, Tabelle 55 und Tabelle 56

2.1.3.3 Zusammenfassende Beurteilung der Substitution von NaOH durch MEA

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass MEA die üblicherweise verwendete Natronlauge als Bleichalkali in einer Sauerstoffstufe ohne wesentlichen Qualitätsverlust der Zellstoffe ersetzen kann. Der Vorteil einer gemeinsamen Aufarbeitung der Bleichfiltrate aus einer ersten Sauerstoffstufe mit den Abwässern aus der Aufschlussstufe kann daher auch im MEA-Verfahren genutzt werden. Die Sauerstoffstufe unter Anwendung von MEA anstelle von NaOH als Bleichalkali weist folgende Unterschiede auf:

- Bei gleicher Stoffdichte ist die Delignifizierung in der O_{MEA}-Bleiche geringer als in der O_{NaOH}-Bleiche; bei einer Stoffdichte von 20% kann das Lignin im O_{MEA}-System jedoch ausreichend entfernt werden, wobei sich ähnliche Delignifizierungsraten wie im O_{NaOH}-System bei einer Stoffdichte von 12% ergeben; dabei ist ein MEA-Zusatz von 10% (Fichtenzellstoffe) bzw. 40% (Buchenzellstoffe) für eine weitreichende Delignifizierung der Fichtenzellstoffe ausreichend.
- Im Hinblick auf die Selektivität weist die Sauerstoffstufe nur geringfügige Unterschiede auf, wobei die O_{NaOH}-Bleiche geringfügig selektiver verläuft als die O_{MEA}-Bleiche (Differenz etwa 10-30 Viskositätseinheiten bei gleicher Delignifizierungsrate).
- im Vergleich zu nach anderen Verfahren hergestellten Chemiezellstoffen weisen die VH-MEA-Zellstoffe nach der Sauerstoffstufe höhere Kappazahlen bei niedrigeren Viskositäten auf, wobei der DP-Abbau sowohl bei Anwendung von MEA als auch von NaOH während der Sauerstoffstufe geringer ist
- Der Weißgrad der Zellstoffe ist im Vergleich zu nach anderen Verfahren aufgeschlossenen Zellstoffen ähnlicher Kappazahl extrem niedrig, wobei die O_{NaOH} gebleichten Zellstoffe einen geringfügig höheren Weißgrad als die O_{MEA} gebleichten Zellstoffe aufweisen (Differenz etwa 3-7%-Punkte).
- Bei Verschärfung der Bleichbedingungen durch Erhöhung der Reaktionstemperatur kann die Ligninentfernung unabhängig vom verwendeten Bleichalkali gesteigert werden. Dies ist bei Einsatz von MEA mit einem drastischen Abfall der Zellstoffviskosität verbunden, der für die kontrollierte Einstellung der Viskosität auf das für die Weiterverarbeitung gewünschte Niveau genutzt werden kann (Buchenzellstoffe).

- In der O_{MEA}-Bleiche von Zellstoffe mit niedrigerem Ausgangsligningehalt und niedrigerer Ausgangsviskosität werden im Vergleich zu weniger weit aufgeschlossenen Zellstoffen höhere Delignifizierungsraten bei ähnlicher Viskosität erzielt (Fichtenzellstoffe).

2.1.4 Endbleiche der Fichtenzellstoffe

Die Endbleichbarkeit von Fichtenholz wurde anhand einer $ODP_{(O)}DP$- und $OQ(P_O)DEDP$-Sequenz getestet.

Als Ausgangsmaterial wurden zwei unter Zusatz von jeweils 10% und 60% MEA sauerstoffvorgebleichte Fichtenzellstoffe ausgewählt. Die Qualität der Ausgangszellstoffe ist in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Sauerstoffgebleichte VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Fichtenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen

MEA in O-Stufe [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Bezeichnung
10	8,2	813	18,7	47,35	VH-Fi 43-$O_{10\%MEA}$5
60	7,5	809	23,7	46,12	VH-Fi 43-$O_{60\%MEA}$9

Reaktionsbedingungen O-Stufe: 20% Stoffdichte; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

2.1.4.1 <u>$ODP_{(O)}DP$-Sequenz</u>

<u>D_1-Stufe</u>

Als Ausgangszellstoff für die Untersuchung der $ODP_{(O)}DP$-Sequenz diente der mit 60% MEA in der Sauerstoffstufe behandelte Zellstoff.

Um die erforderliche Chlordioxidmenge in der ersten D-Stufe zu ermitteln, wurde die ClO_2-Einsatzmenge im Bereich zwischen 0,6% und 1,4% in 0,2%-Schritten unter konstanten Standardbedingungen variiert. Aus Abbildung 24 wird deutlich, dass die Cellulose aufgrund der hohen Selektivität des Chlordioxids wie erwartet kaum angegriffen wird. Im Vergleich zur Viskosität der Zellstoffe nach der Sauerstoffstufe steigt der Polymerisationsgrad der Cellulose sogar leicht an, da während der Sauerstoffbleiche gebildete niedermolekulare Kohlenhydrate entfernt werden, was insgesamt zu einem Anstieg der Viskositätswerte nach der Chlordioxidbehandlung führt. Mit zunehmender ClO_2-Zugabe kann die Kappazahl von 2,2 auf 1,2 effektiv gesenkt werden. Der Weißgrad erhöht sich gleichzeitig deutlich von 36,2% auf 49,3%.

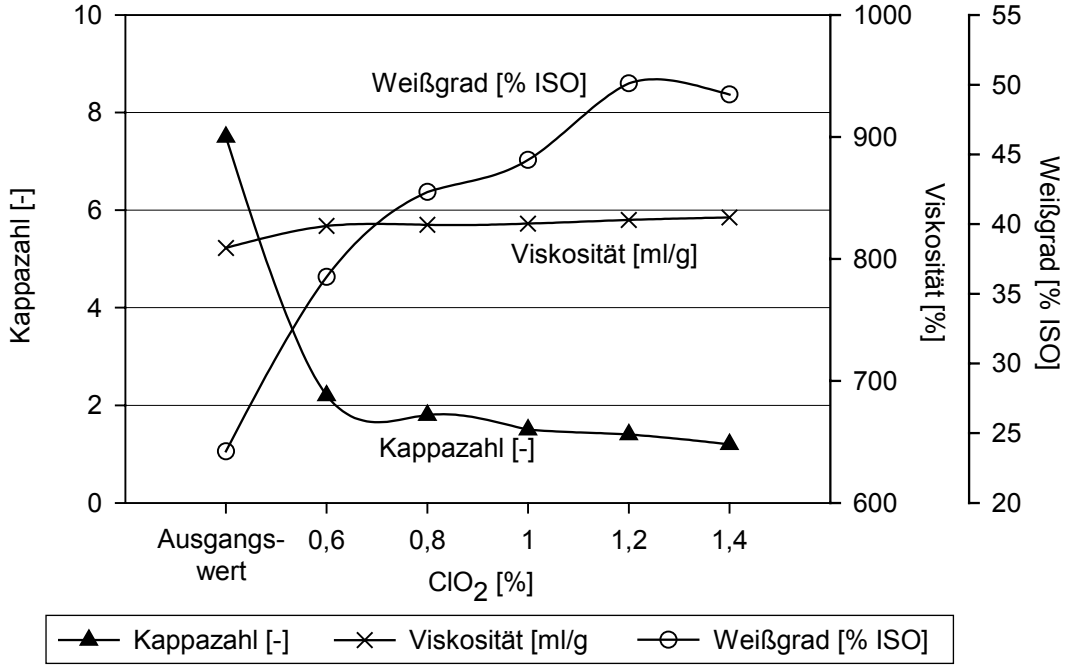

Abbildung 24: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die OD-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 57 im Anhang

$P_{(O)}$-Stufe

Zur Bestimmung der geeigneten Peroxidkonzentration in der darauf folgenden P-Stufe wurde die D-Stufe in größerer Charge unter Zusatz von 1% ClO_2 durchgeführt und der Zellstoff anschließend mit variablen Peroxidmengen von 0,5%, 1,0%, 1,5% und 2% gebleicht. Wie aus Abbildung 25 ersichtlich, hat eine Peroxideinsatzmenge über 1,5% keine wesentliche Steigerung der Delignifizierung und des Weißgrades zur Folge. Gleichzeitig wird die Zellstoffviskosität mit steigender Peroxideinsatzmenge nur mäßig reduziert. In den folgenden Untersuchungen zur P-Stufe wurde daher eine Peroxideinsatzmenge von 1,5% verwendet.

Da die Zellstoffe angesichts niedriger Kappazahlen verhältnismäßig geringe Weißgrade aufweisen, wurde sowohl eine einfache P-Stufe als auch eine mit Sauerstoff verstärkte P_O-Stufe untersucht. Die Qualität der Zellstoffe nach der P- und P_O-Stufe ist in Abbildung 26 dargestellt.

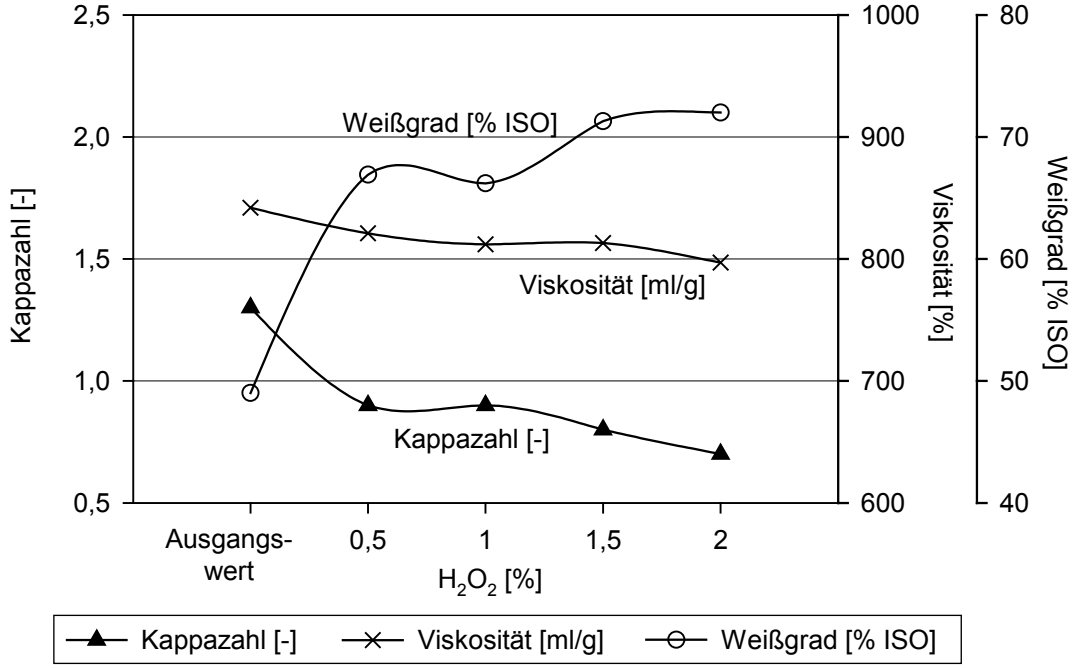

Abbildung 25: Einfluss der Wasserstoffperoxideinsatzmenge in der P-Stufe auf die ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 58 im Anhang

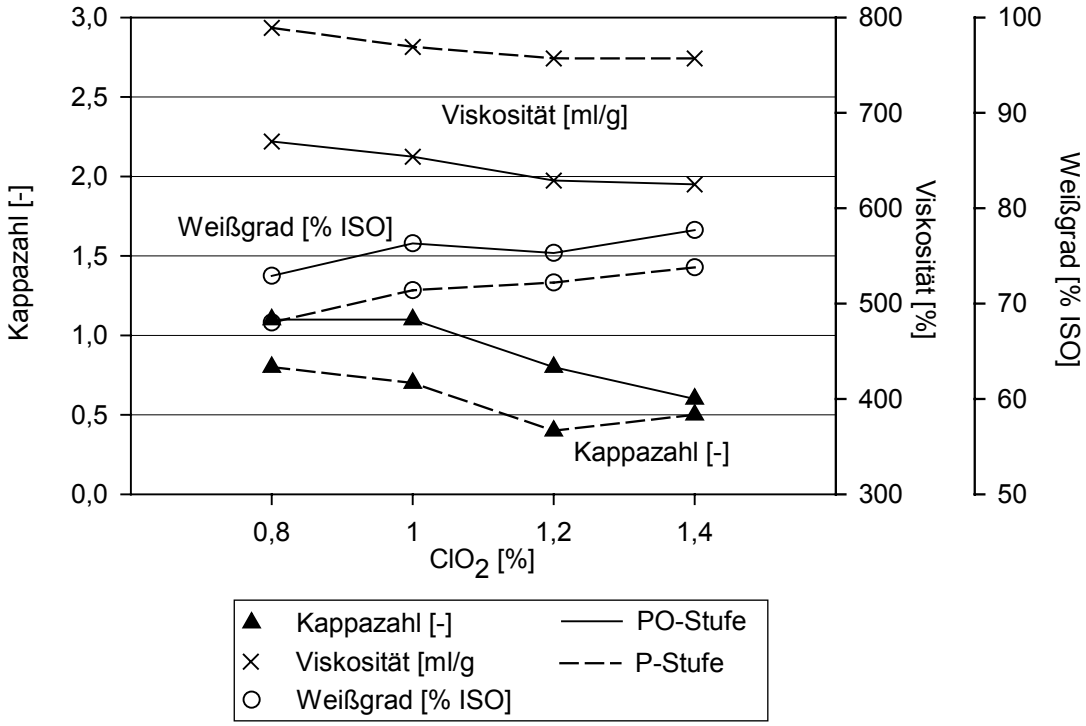

Abbildung 26: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die ODP- und OD(P_O)-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

P-Stufe: 1,5% H_2O_2; P_O-Stufe: 1,5% H_2O_2,14% Stoffdichte; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 58 im Anhang

Mit Hilfe einer sauerstoffverstärkten P_O-Stufe kann der Weißgrad gegenüber einer einfachen P-Stufe um 3-4%-Punkte angehoben werden. Gleichzeitig kommt es aufgrund der vermehrten Bildung von Radikalen im Sauerstoff-Peroxid-System jedoch zu einer erheblichen Schädigung der Kohlenhydrate, die zu einem unverhältnismäßig starken Abfall der Zellstoffviskosität um bis zu 130ml/g führt. Im Vergleich zur P_O-Stufe ist die Delignifizierung in der P-Stufe aufgrund der geringeren Peroxidzersetzung besser (siehe Peroxidverbrauch in Tabelle 58 im Anhang). Angesichts des drastischen DP-Abfalls ist der Weißgradgewinn gering.

D_2- und P_2-Stufe

Für die Untersuchung einer weiteren D- und P-Stufe wurde eine größere Zellstoffcharge mit 1% Chlordioxid und 1,5% Peroxid gebleicht. Um Viskositätsverluste zu minimieren, wurde die Reaktionstemperatur in der zweiten D-Stufe auf 60°C abgesenkt. Ansonsten wurden die auf Seite 137 beschriebenen Standardbedingungen gewählt. Der Chlordioxideinsatz in der D_2-Stufe wurde im Bereich zwischen 0,2% und 1,6% variiert, wobei die Zellstoffe nach Einsatz von 0,2%, 0,6% und 1% ClO_2 in der letzten Stufe jeweils mit 2% Peroxid gebleicht wurden.

Während der Restligningehalt bei einer Einsatzmenge über 0,6% bzw. 1% ClO_2 auf das geforderte Niveau von 0,3 gesenkt werden kann, gelingt es auch in Kombination mit einer nachfolgenden P-Stufe nicht, den Weißgrad auf das für Chemiezellstoffe geforderte Niveau von über 90% anzuheben (Abbildung 27). Vielmehr wird in der D-Stufe mit zunehmender Chlordioxidapplikation ein Weißgradlimit erreicht, das auch in Kombination mit einer Peroxidstufe nur bis auf Werte von 86% gesteigert werden kann. Insgesamt können niedrigere Kappazahlen und höhere Weißgrade nur unter hohem Bleichaufwand verwirklicht werden, der mit einem Viskositätsabbau auf Werte unter 800ml/g verbunden ist. Die hergestellten Zellstoffe eignen sich daher nur für niedrig- bis mittelviskose Anwendungen, die keine hohen Ansprüche an die Reinheit und den Weißgrad der Zellstoffe stellen.

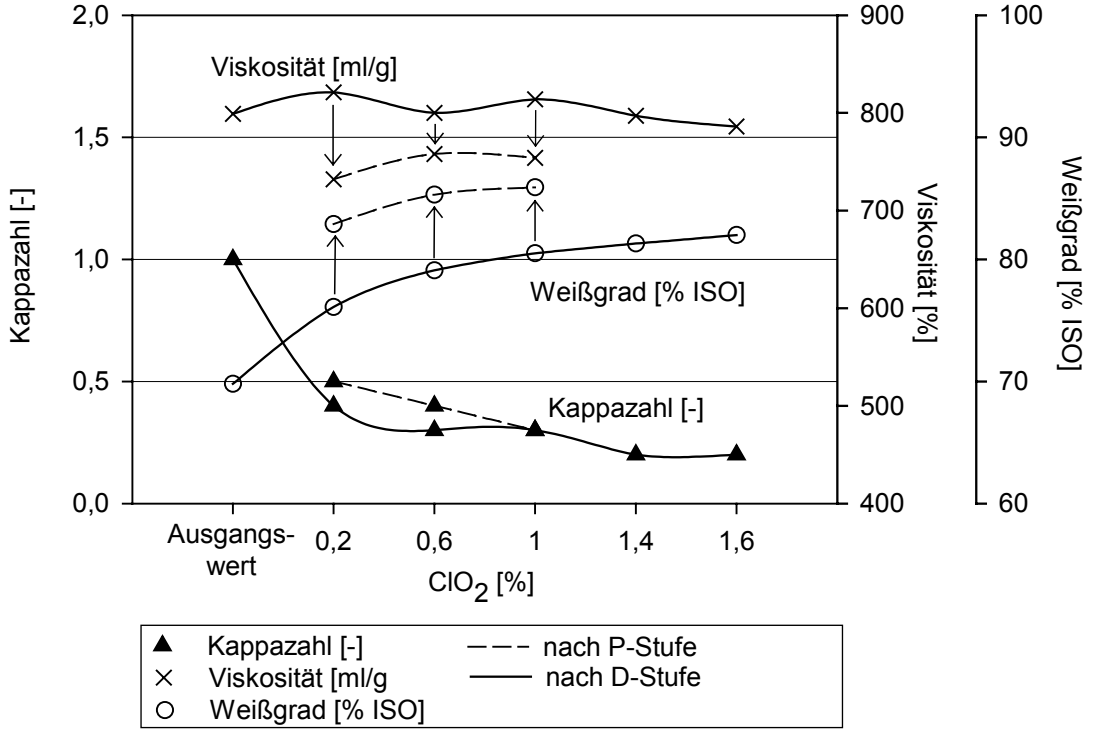

Abbildung 27: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D_2-Stufe auf die ODPDP- Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

D_1-Stufe: 60°C; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 59 und Tabelle 60 im Anhang

2.1.4.2 OQ(P_O)DEDP-Sequenz

Q- und $P_{(O)}$-Stufe

Mit Hilfe der untersuchten ODPDP-Sequenz konnte die geforderte Qualität von Chemiezellstoffen im Hinblick auf den Weißgrad nicht erreicht werden. Da eine sauerstoffverstärkte P_O-Stufe erfahrungsgemäß einen starken Weißgradanstieg bewirkt, wurde die Qualität der Zellstoffe unter Anwendung einer OQ(P_O)DEDP-Sequenz untersucht. Zunächst wurde geprüft, wie sich unterschiedliche MEA-Einsatzmengen in der Sauerstoffstufe in einer darauf folgenden sauerstoffverstärkten Peroxidstufe auf die Qualität der Zellstoffe auswirken. Dazu wurden die unter Zusatz von jeweils 10% und 60% MEA mit Sauerstoff gebleichten Ausgangszellstoffe unter einheitlichen Bedingungen in einer mit Sauerstoff verstärkten Peroxidstufe gebleicht. Um das Peroxid zu stabilisieren und die Bildung unselektiv wirkender Radikale zu beschränken, wurde nach der Sauerstoffstufe eine Komplexbildnerstufe mit 0,2% DTPA durchgeführt. Die P_O-Stufe erfolgte bei einer Temperatur von 98°C, einer Stoffdichte von 14% und unter Zusatz von 1% H_2O_2. Der Einfluss unterschiedlicher MEA-Einsatzmengen in der

O-Stufe auf die Qualität der Zellstoffe nach der Q- und P_O-Stufe ist in Abbildung 28 dargestellt.

Während der $O_{10\%MEA}$-vorgebleichte Zellstoff nach der Q-Stufe zunächst eine höhere Kappazahl aufweist, wird in der P_O-Stufe überproportional mehr Lignin entfernt, so dass beide Zellstoffe nach der OQ(P_O)-Bleiche eine ähnliche Kappazahl aufweisen. Auch die Viskositäten der beiden Zellstoffe liegen auf ungefähr dem gleichen Niveau. Nachdem der $O_{60\%MEA}$-vorgebleichte MEA-Zellstoff bereits nach der O-Stufe einen höheren Weißgrad aufwies, wird der Weißgrad in der nachfolgenden Bleiche deutlicher angehoben als in dem unter Zusatz von 10% MEA vorgebleichten Zellstoff. Angesichts des höheren Weißgrades wurde für weitere Bleichuntersuchungen daher der mit 60% MEA in der O-Stufe behandelte Zellstoff ausgewählt.

Da die Viskosität der Zellstoffe in der P_O-Stufe aufgrund der entstehenden unselektiv wirkenden Radikale stark reduziert wird, wurde der Einfluss von Stabilisierungsmitteln bei einer Einsatzmenge von 2% Peroxid und einer Temperatur von 90°C untersucht. Der unter Verwendung von 60% MEA

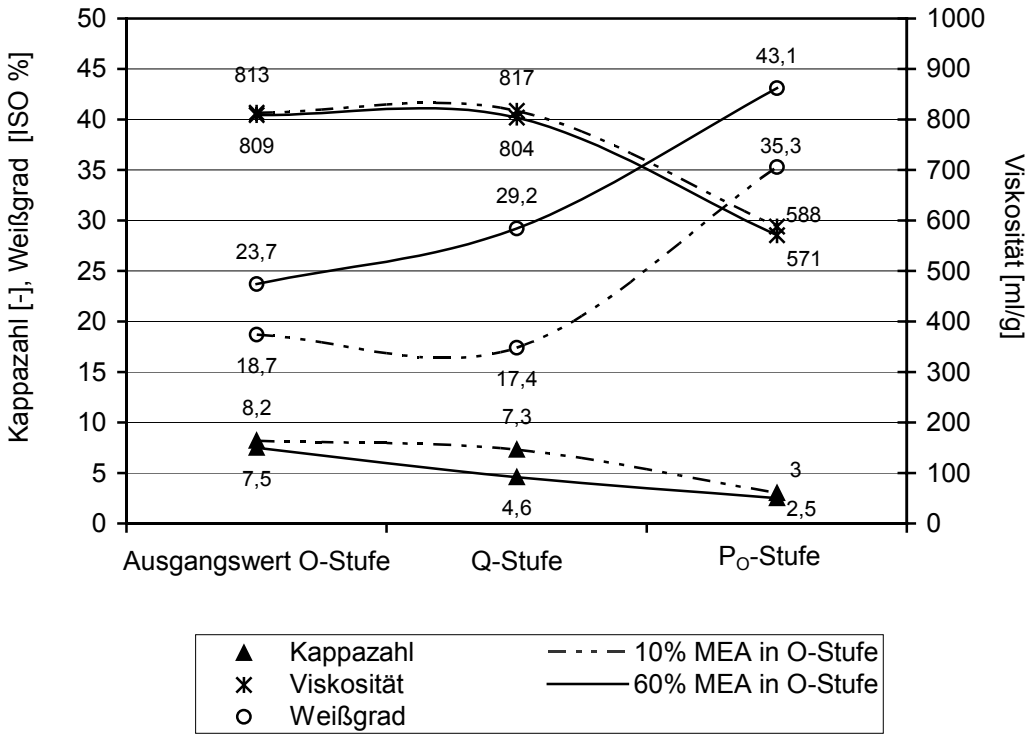

Abbildung 28: Einfluss der MEA-Einsatzmenge in der Sauerstoffvorbleiche auf die OQ(P_O)-Sequenz von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Q-Stufe: 0,2% DTPA; P_O-Stufe: 98°C, 14% Stoffdichte; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 61 im Anhang

sauerstoffgebleichte Zellstoff wurde dazu in einer sauerstoffverstärkten P-Stufe mit unterschiedlichen Mengen $MgSO_4$ und DTPMPA versetzt. Als Referenz wurde die P_O-Stufe unter diesen Bedingungen zusätzlich ohne Additive durchgeführt. Wie aus Abbildung 29 ersichtlich, bewirkt der Zusatz von Stabilisierungsmitteln einen Anstieg der Zellstoffviskosität um mindestens 100 Einheiten auf über 600ml/g. Zusätzlich kann der Weißgrad um etwa 10-13% gesteigert und die Kappazahl um maximal 0,5 Einheiten reduziert werden. Der Verbrauch des Peroxids sinkt dabei von fast 100% auf knapp 90%. Während die Viskosität bei einem kombinierten Zusatz von $MgSO_4$ und DTPMPA am höchsten ist, ergeben die nur unter Zusatz von $MgSO_4$ durchgeführten Versuche in Bezug auf Weißgrad und Kappazahl die besten Resultate. Im Vergleich zu einer ersten D-Stufe im Anschluss an die Sauerstoffvorbleiche (Abbildung 24) wird ein höherer Weißgrad erzielt, wobei die Zellstoffe jedoch niedrigere Viskositäten bei höheren Kappazahlen aufweisen. Die Untersuchungen der weiteren Bleichstufen erfolgten anhand eines in großer Charge unter Zusatz von $MgSO_4$ und DTPMPA unter entsprechenden Bedingungen peroxidgebleichten Zellstoffs.

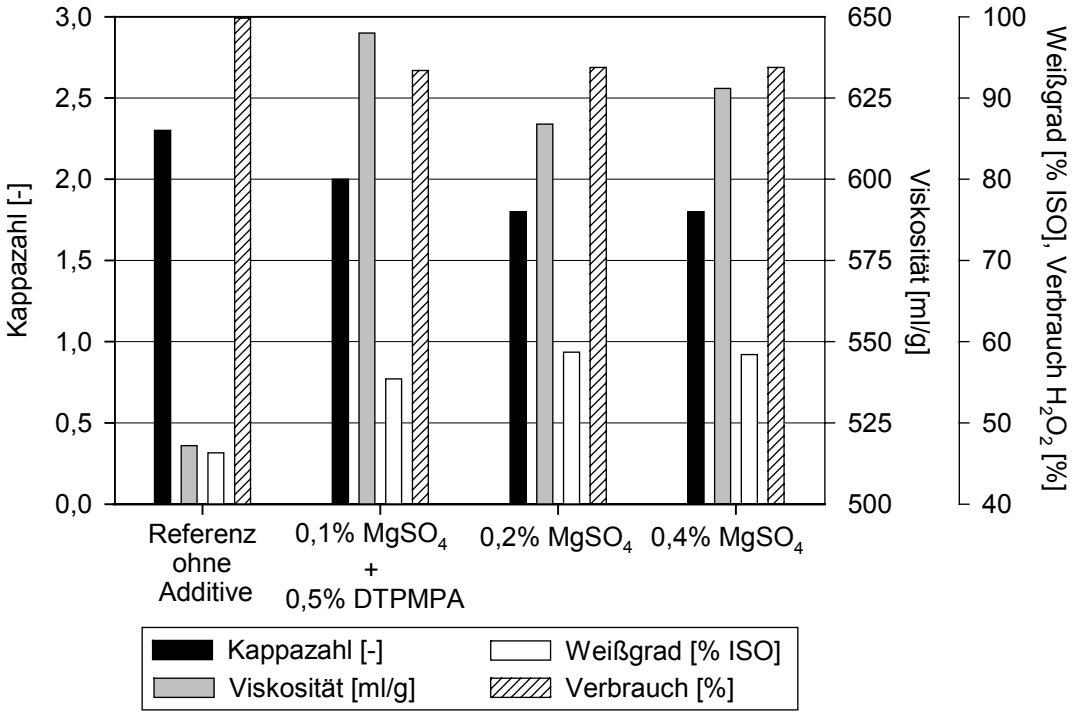

Abbildung 29: Einfluss eines Zusatzes von $MgSO_4$ und DTPMPA in der P_O-Stufe auf die OQ(P_O)-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

P_O-Stufe: 98°C; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 62 im Anhang

D_1-Stufe

Aufgrund der niedrigen Viskosität der Zellstoffe nach der P_O-Stufe wurde in der nachfolgende Bleiche das sehr selektiv wirkende Chlordioxid eingesetzt. Dabei wurden variable Chlordioxid-Einsatzmengen in 0,5%-Schritten zwischen 0,5% und 2,5% unter sonst konstanten Standardbedingungen getestet. Aus Abbildung 30 geht hervor, dass die Kappazahl mit Hilfe von Chlordioxid wie erwartet weiter gesenkt werden kann, ohne dass der Polymerisationsgrad der Cellulose stark vermindert wird. Mit zunehmender Chlordioxideinsatzmenge verringert sich die Kappazahl von 0,9 auf 0,5, wobei die Zellstoffviskosität um maximal 40ml/g reduziert wird. Gleichzeitig kann der Weißgrad von 53% auf Werte zwischen 70-80% deutlich erhöht werden. Da die Chemikalieneinsatzmenge aus wirtschaftlichen Gründen gering gehalten werden sollte, wurde eine Großcharge mit 0,5% ClO_2 hergestellt, an der weitere Bleichstufen getestet wurden.

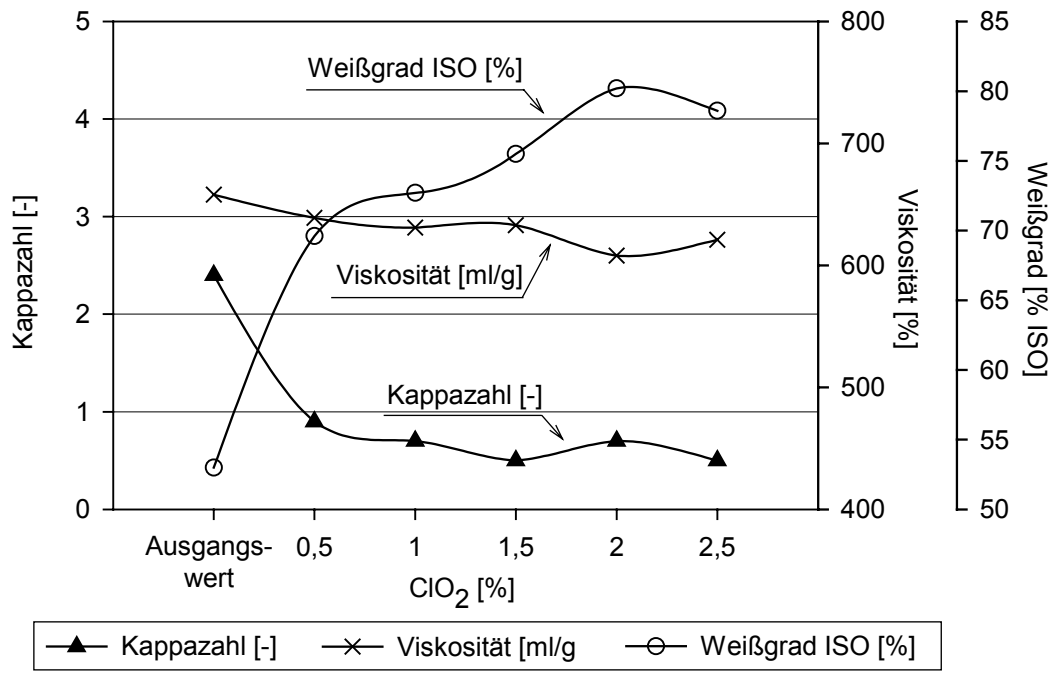

Abbildung 30: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die OQ(P_O)D-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 63 im Anhang

E-, D_2- und P-Stufe

Zur Entfernung der während einer Chlordioxidbleiche entstehenden alkalilöslichen Ligninfragmente wurde zunächst eine alkalische Extraktionsstufe mit 1% NaOH durchgeführt. Anschließend wurde eine zweite D-Stufe mit je 0,3% und 0,5% ClO_2 getestet. Als letzte Stufe erfolgte eine Peroxidbleiche unter einheitlichen

Bedingungen mit 0,5% Peroxid. Abbildung 31 veranschaulicht die Ergebnisse dieser DEDP-Abschlusssequenz, in der der Ligningehalt auf das für Chemiezellstoffe erforderliche Niveau bis auf eine Kappazahl von 0,3-0,2 gesenkt werden kann. Aufgrund der verhältnismäßig sparsamen Dosierung der Bleichchemikalien kann der Abbau des Polymerisationsgrades der Cellulose in Grenzen gehalten werden und sinkt innerhalb dieser Abschlusssequenz um maximal 60ml/g auf Werte von 580ml/g. Insgesamt weisen die Zellstoffe aufgrund der bereits nach dem VH-Aufschluss erhalten mäßigen Viskositätswerte jedoch eine geringe Viskosität auf, die eine Anwendung dieser Zellstoffe lediglich für niedrigviskose Qualitäten ermöglicht.

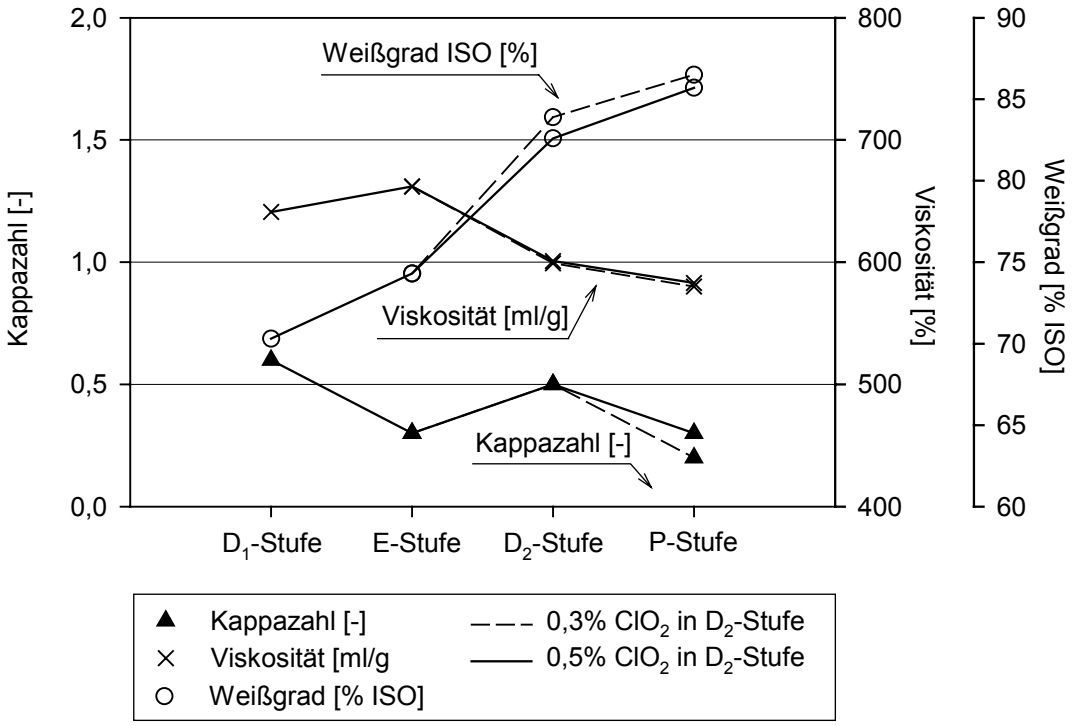

Abbildung 31: DEDP-Endsequenz in der OQ(P_O)DEDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz mit unterschiedlicher Chlordioxideinsatzmenge in der D_2-Stufe

E-Stufe: 1% NaOH; P-Stufe: 0,5% H_2O_2, 1% NaOH; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 64 im Anhang

Der für Chemiezellstoffe geforderte Weißgrad von mindestens 90% wird mit Werten bis maximal 86,5% nicht erreicht. Im Vergleich zur untersuchten ODPDP-Sequenz weisen diese Zellstoffe niedrigere Viskositäten auf, ohne dass ein wesentlich höherer Weißgrad erzielt werden konnte. Die nur mäßige Qualität der MEA-Zellstoffe kommt auch in den analysierten R_{10}- und R_{18}-Werten zum Ausdruck (Tabelle 15). Mit einem R_{10}-Wert von 86,7% und einem R_{18}-Wert von 94,3% eignen sich die Zellstoffe nur für Bereiche mit geringen Anforderungen an den Cellulosegehalt. Die hohe Differenz der beiden R-Werte deutet auf eine starke Schädigung der Cellulose und einen hohen Anteil niedermolekularer Cellulosefragmente in den Zellstoffen hin. Der DCM-Extraktgehalt der Zellstoffe liegt in einem für die meisten Anwendungsbereiche akzeptablen Bereich.

Tabelle 15: Endqualität des OQ(P_O)DEDP-gebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Fichtenholz

Versuch	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	DCM-Extrakt [%]
OQ(P_O)DEDP1	0,3	583	85,7	39,6	-	-	-
OQ(P_O)DEDP2	0,2	580	86,5	39,0	86,7	94,3	0,19

2.1.5 Endbleiche der Buchenzellstoffe

Die Endbleichbarkeit eines mit Sauerstoff unter Zusatz von MEA vorgebleichten MEA-Zellstoffs wurde anhand einer OAZQP-, OAZDP- und ODPDP-Sequenzen getestet. Zur Untersuchung der verschiedenen Bleichsequenzen wurde der Zellstoff VH-MEA-Buche 1 unter einheitlichen Bedingungen in großer Charge mit Sauerstoff unter Verwendung von 40% MEA als Bleichalkali vorgebleicht. Die Analysedaten des sauerstoffvorgebleichten Ausgangszellstoffs sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Sauerstoffgebleichter VH-MEA-Chemiezellstoff aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen

Bezeich-nung	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	Cellulose abs. [%]	Hemicel. abs. [%]	Cellulose rel. [%]	Hemicel. rel. [%]
VH-MEA-Bu	5,5	899	35,9	44,1	85,7	88,49	87,2	8,4	91,3	8,8

Reaktionsbedingungen O-Stufe: 40% MEA, 20% Stoffdichte; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

2.1.5.1

OAZQP- und OAZDP-Bleiche

AZ-Stufe

Nachdem sich die VH-MEA-Zellstoffe aus Fichtenholz in einer Endbleiche als schwer bleichbar erwiesen haben, wurde zur Endbleiche von MEA-Zellstoffen aus Buchenholz die Effektivität einer Ozonstufe geprüft. Als elektrophiles starkes Oxidationsmittel vermag Ozon auch hochkondensierte Ligninstrukturen aufzubrechen, die für Sauerstoff oder Peroxid nicht zugänglich sind. Andererseits werden die Kohlenhydrate in der Ozonstufe durch einen radikalischen Kettenmechanismus massiv angegriffen, der neben Viskositätsverlusten zur Einführung labiler, oxidierter funktioneller Gruppen in die Cellulose führt (Katai und Schuerch 1966). Das durch Ozon fragmentierte Lignin ist wasser- und alkalilöslich und kann durch nucleophile Bleichreagenzien in nachfolgenden Stufen weiter abgebaut werden, wobei verstärkte Ausbeuteverluste durch Herauslösung alkaliempfindlicher, kurzkettiger Kohlenhydratanteile auftreten.

Die Ozonbleiche wurde im Hochkonsistenzbereich bei einer Stoffdichte von 40% durchgeführt, um den für eine effektive Delignifizierung entscheidenden Diffusionsweg des Ozons durch den die Fasern umhüllenden immobilen Feuchtigkeitsfilm möglichst kurz zu halten. Es wurde eine für die industrielle Anwendung relevante Reaktionstemperatur von 50°C gewählt (Kordsachia 1984, Michanickl 1992). Der pH-Wert wurde in einer vorausgehenden sauren Wäsche (A-Stufe) auf pH=3 eingestellt, da oberhalb dieses pH-Wertes eine vermehrte durch Hydroxylionen initiierte Zersetzung des Ozons einsetzt (Staehelin und Hoigné 1982, Pan 1984). Gleichzeitig können in einer sauren Wäsche mit Schwefelsäure vorhandene Übergangsmetalle durch Bildung hydratisierter Salze eliminiert werden.

In den Untersuchungen zur Ozonbleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz wurde die Ozoneinsatzmenge im Bereich zwischen 0,2% und 0,8% Ozon in 0,15%-Schritten variiert. Die unterschiedlichen Ozoneinsatzmengen wurden im Hinblick auf den weiteren Bleichverlauf unter Anwendung einer QP-Sequenz (TCF) sowie mit Hilfe einer DP-Sequenz (ECF light) beurteilt.

Für die Untersuchung der TCF-Sequenz wurden die mit unterschiedlicher Ozoneinsatzmenge behandelten Zellstoffe jeweils einheitlich mit 2% Peroxid unter Standardbedingungen gebleicht. Um eine Zersetzung des Wasserstoffperoxids zu lignin- und kohlenhydratabbauenden Radikalen durch im Zellstoff gebundene bzw. im Prozesswasser gelöste Übergangsmetalle zu unterbinden, wurden die Zellstoffe vor der P-Bleiche in einer Q-Stufe mit 0,1% DTPA als Komplexbildner behandelt.

Zur Untersuchung der ECF-Sequenz wurden die ozonisierten Zellstoffe jeweils einheitlich mit 0,3% ClO_2 unter Standardbedingungen gebleicht. Für die nachfolgende Peroxidstufe schädliche Übergangsmetalle wurden durch Zusatz von 0,1% des Komplexbildners DTPA in der D-Stufe eliminiert. Um einen maximalen Weißgrad bei minimalem Chemikalienverlust (Minimierung der Bildung unreaktiver Chlorat-Ionen) zu erzielen, wurde darauf geachtet, dass der End-pH-Wert der Chlordioxidstufe bei 3 bis 4 liegt.

Abbildung 32 zeigt den Verlauf der Ozonstufe in Abhängigkeit unterschiedlicher Ozoneinsatzmengen. Die Kappazahl wird mit steigender Ozoneinsatzmenge von 5,5 auf Werte zwischen 3,0 und 1,4 exponentiell reduziert, wobei die Delignifizierung bei Erhöhung der Ozoneinsatzmenge über 0,65% nicht weiter angehoben werden kann. In ihren Untersuchungen zur Bleiche von Papierzellstoffen stellten Wang (1982), Godsay und Pearce (1984), Kordsachia (1984), Oltmann (1993) sowie Gause (1994) ebenfalls einen exponentiellen Abfall der Delignifizierungseffizienz mit steigender Ozoneinsatzmenge fest. Die abnehmende Delignifizierungseffizienz ist auf die erschwerte Zugänglichkeit des noch im Zellstoff verbliebenen Restlignins sowie auf den zunehmenden Ozonverbrauch durch Selbstzersetzung zurückzuführen.

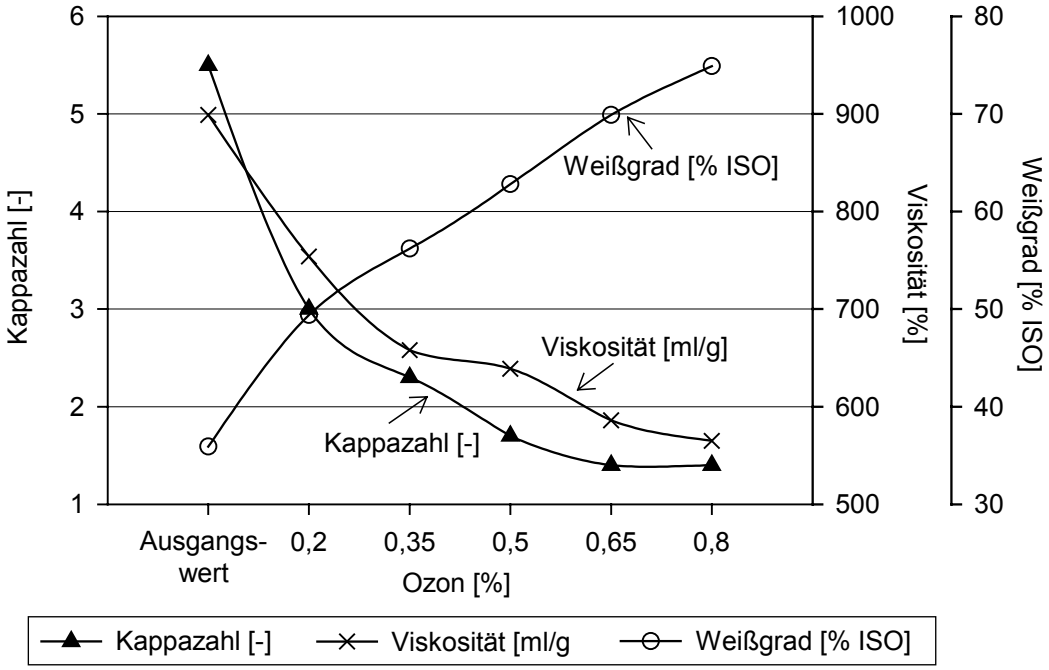

Abbildung 32: Einfluss der Ozoneinsatzmenge auf die OAZ-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 65 im Anhang

Mit ansteigender Ozoneinsatzmenge und abnehmender Kappazahl wird die Viskosität der Zellstoffe von einem Ausgangswert von knapp 900ml/g auf Werte zwischen 565-745ml/g drastisch reduziert. Pro Kappazahlreduktion muss mit einem Verlust von etwa 65-80 Viskositätseinheiten in den MEA-Zellstoffen gerechnet werden. Der massive Angriff auf die Kohlenhydrate des Holzes während der Ozonstufe beruht auf autoxidativen Abbaureaktionen über einen radikalischen Kettenmechanismus und auf eine direkte hydrolytische Spaltung der glucosidischen Bindungen (Katai und Schuerch 1966). Eine Inhibierung der Cellulosedegradation durch den Einsatz von Stabilisierungsmitteln ist aus wirtschaftlichen Gründen in der Ozonstufe nicht sinnvoll.

Unabhängig von der exponentiellen Entwicklung der Kappazahl wird der Weißgrad mit steigender Ozoneinsatzmenge nahezu linear von 35,9% auf Werte zwischen 49% und 75% stark erhöht.

QP- und DP-Stufen

In Abbildung 33 wird die Selektivität der anschließenden QP- und DP-Endbleiche in Abhängigkeit der variablen Ozoneinsatzmenge verglichen. Erwartungsgemäß verläuft die Bleichfolge mit Chlordioxid selektiver als die TCF-Sequenz. Bei gleicher Ozoneinsatzmenge macht sich dies in erster Linie durch niedrigere Kappazahlen bei vergleichbarer Zellstoffviskosität bemerkbar. Entsprechend werden in der ECF-Sequenz mit geringeren Ozoneinsatzmengen höhere Delignifizierungsraten erzielt.

Aus Abbildung 34, in der das Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl der Zellstoffe beider Versuchsreihen dargestellt ist, geht hervor, dass die mit Chlordioxid gebleichten Zellstoffe auch hinsichtlich des Weißgrades Vorteile gegenüber den TCF-gebleichten Zellstoffen aufweisen. In Abhängigkeit der Ozoneinsatzmenge ist der Weißgrad nach einer ECF-Bleiche um 2-10% höher, wobei sich der Unterschied mit zunehmender Ozoneinsatzmenge und Delignifizierungsrate verringert.

Während die an Chemiezellstoffe gestellten Anforderungen an Kappazahl und Weißgrad in einer TCF-Bleiche trotz hoher Ozonapplikation nicht erreicht werden können, werden diese in der ECF-Bleiche nur unter hohem Aufwand erzielt (Kappazahl = 0,3; Weißgrad = 91,3%).

Angesichts des geringen Peroxidverbrauchs von 5-13% in der ECF-Bleiche und 25-41% in der TCF-Bleiche ist eine wesentliche Erhöhung des Weißgrades sowie eine Verringerung des Ligningehaltes durch eine Modifikation der Peroxidstufe

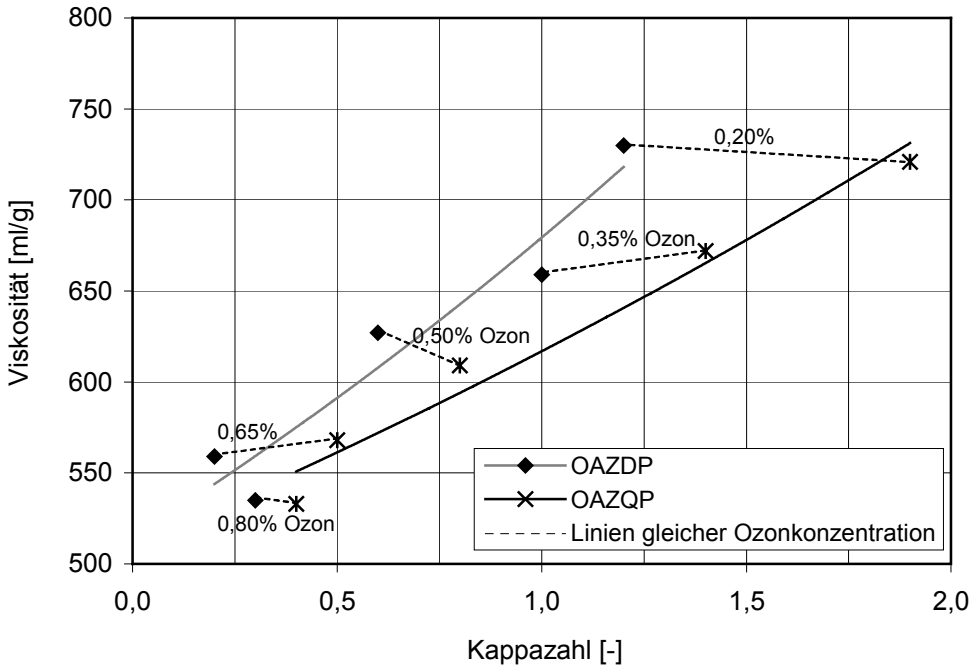

Abbildung 33: Selektivität der der QP- bzw. DP-Bleiche von unter gleichen Bedingungen OAZ-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

QP-Sequenz: P-Stufe: 0,1% $MgSO_4$, 120min; siehe Tabelle 66 im Anhang; DP-Sequenz: D-Stufe: 0,3% ClO_2, 0,1% DTPA; siehe Tabelle 67 im Anhang; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

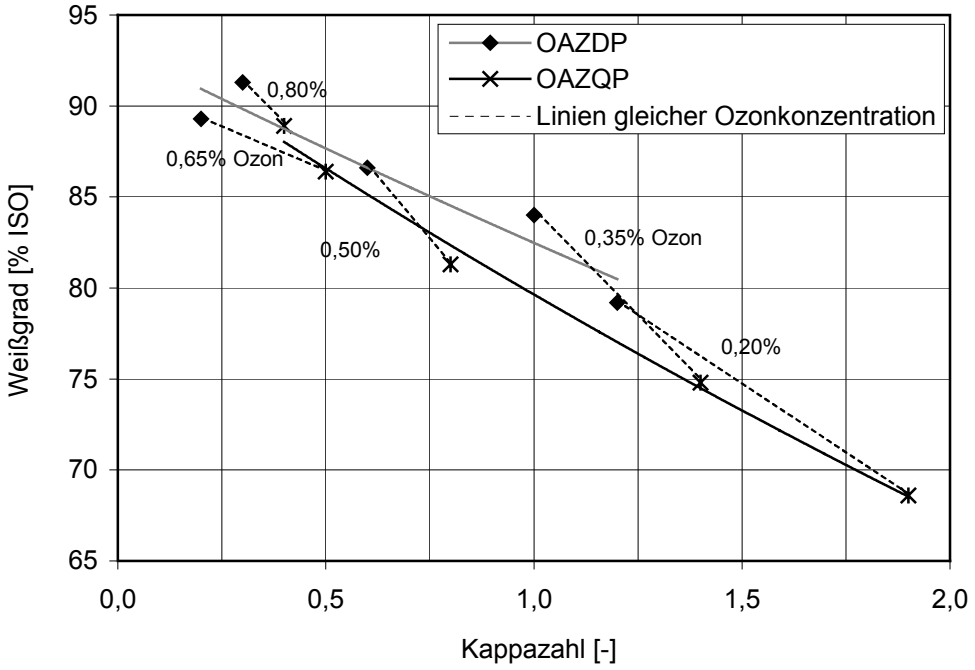

Abbildung 34: Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl nach der QP- bzw. DP-Bleiche von unter gleichen Bedingungen OAZ-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

QP-Sequenz: P-Stufe: 0,1% $MgSO_4$; siehe Tabelle 66 im Anhang; DP-Sequenz: D-Stufe: 0,3% ClO_2, 0,1% DTPA; siehe Tabelle 67 im Anhang; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

nicht wahrscheinlich. Im Hinblick auf die Zellstoffviskosität, die insbesondere in der Ozonstufe stark reduziert wird, weisen die Zellstoffe beider Sequenzen niedrige Werte unter 600ml/g auf, was eine Anwendung der MEA-Zellstoffe lediglich für niedrigviskose Qualitäten erlaubt.

2.1.5.2 ODPDP-Bleiche

Die Verwendung von Chlordioxid anstelle von Ozon ermöglicht eine effektive und schonendere Delignifizierung, da die Kohlenhydrate kaum angegriffen werden (Oxidation der aldehydischen Kohlenhydratgruppen zu Carboxylgruppen). Zur Extraktion des in der Chlordioxidstufe alkalilöslich gemachten Lignins wurde eine Peroxidstufe durchgeführt, die erfahrungsgemäß einen starken Weißgradanstieg bewirkt.

In den Versuchen zur ODPDP-Bleichsequenz wurden folgende Einflussgrößen untersucht:

(a) Einfluss eines unterschiedlichen pH-Wertes in der D-Stufe auf die ODP-Bleiche

(b) Einfluss eines Zusatzes von DTPA als Komplexbildner in der D-Stufe auf die ODP-Sequenz

(c) Einfluss einer variablen ClO_2-Einsatzmenge in der D-Stufe auf die ODP-Sequenz

(d) Einfluss einer variablen ClO_2-Einsatzmenge in der D_2-Stufe auf die ODPDP-Sequenz in Abhängigkeit unterschiedlicher pH-Werte und ClO_2-Einsatzmengen in der D_1-Stufe

(a) Einfluss eines unterschiedlichen pH-Wertes in der D-Stufe auf die ODP-Bleiche

Da die Chlordioxidstufe neben der Chemikalieneinsatzmenge stark von der eingestellten Acidität abhängig ist, wurde zur Untersuchung der ODPDP-Sequenz zunächst der Einfluss des pH-Wertes auf die ODP-Bleiche analysiert. Der optimale pH-Bereich gilt in der Literatur als kontrovers. Laut Rapson (1956) wird in der Praxis der höchste Weißgrad bei einem pH-Wert um 6 erzielt, da die Oxidationskraft von ClO_2 abnimmt, wenn es mit steigender Acidität in unerwünschte Chlorationen übergeht. Theoretisch wird im Bereich um pH 4 ein optimales Ergebnis erzielt, da bei diesem pH-Wert alle 5 Oxidationsäquivalente des Chlordioxids genutzt werden können. Im Allgemeinen wird die Entfernung des Lignins im pH-Bereich zwischen 2 und 4 als optimal beschrieben.

Zur Analyse der optimalen Acidität wurde der Anfangs-pH-Wert stufenweise im Bereich zwischen 6 bis 1 mit Natronlauge bzw. Schwefelsäure eingestellt. Die ClO_2-Einsatzmenge (0,6%) sowie die übrigen Bleichparameter (Standardbedingungen) wurden konstant gehalten. Um für die nachfolgende Peroxidbleiche auf die Peroxidzersetzung katalytisch wirkende Metalle zu entfernen, wurde in der D-Stufe 0,1% des Komplexbildners DTPA zugegeben. Anschließend wurden die unterschiedlichen Zellstoffe einheitlich mit Peroxid unter Standardbedingungen gebleicht, um das alkalilösliche Lignin aus dem Zellstoff zu entfernen und den Säure-carry-over zu neutralisieren. Der Verlauf der DP-Stufe in Abhängigkeit des pH-Wertes ist in Abbildung 35 dargestellt.

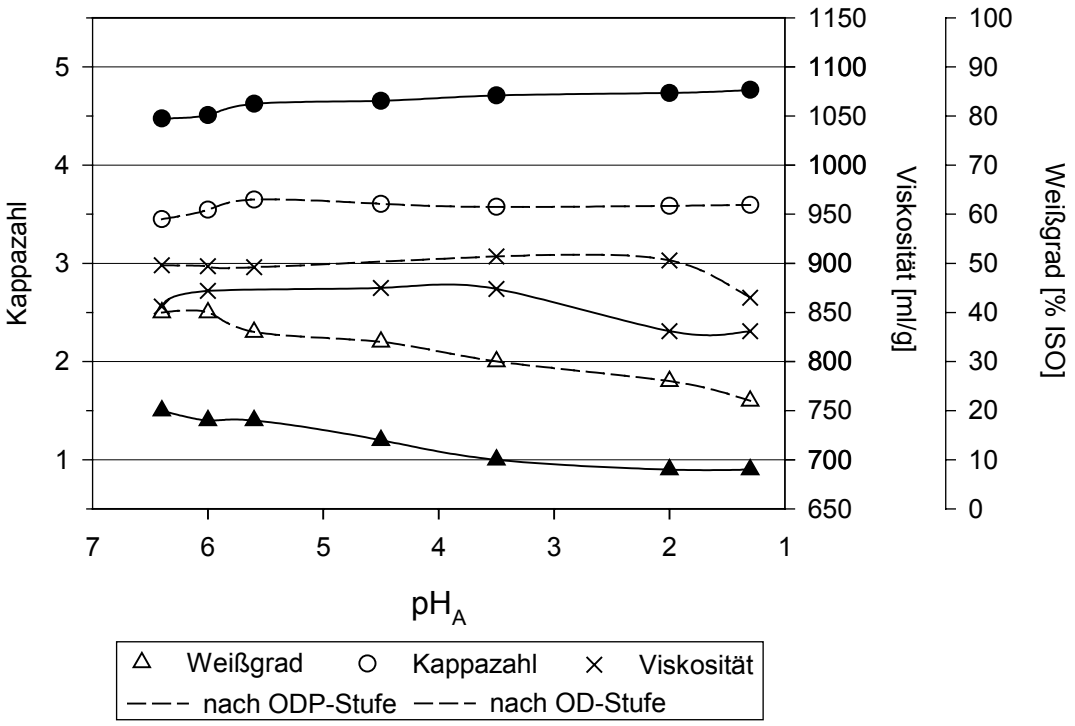

Abbildung 35: Einfluss des Anfangs-pH-Wertes in der D-Stufe auf die ODP-Bleiche von VH-MEA-Zellstoffen aus Buchenholz

D-Stufe: 0,1% DTPA; P-Stufe: 0,1% $MgSO_4$; siehe Tabelle 68 und Tabelle 69 im Anhang; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Während der nach der D-Stufe gemessene Weißgrad in Übereinstimmung mit Rapson (1956) bei einem pH_A-Wert von 5,6 bis 6 ein schwaches Optimum ergibt, ist nach der anschließenden P-Stufe ein stetiger Anstieg des Weißgrades mit sinkendem pH-Wert zu beobachten. Die Kappazahl nimmt mit steigender Acidität ab, wohingegen die Viskosität kaum vom pH-Wert beeinflusst wird und im pH-Bereich über 2 nahezu konstant bleibt. Die D-Stufe von sauerstoffgebleichten

MEA-Zellstoffen aus Buchenholz sollte daher zugunsten einer möglichst weitgehenden Delignifizierung und Aufhellung der Zellstoffe im pH-Bereich zwischen 2 und 4 stattfinden. Der ClO_2-Verbrauch steigt mit zunehmender Acidität durch die Umsetzung zu Chlorationen an. Mit zunehmender Acidität der D-Stufe werden offensichtlich verstärkt Schwermetalle aus dem Zellstoff entfernt, wodurch sich der Chemikalienverbrauch in der anschließenden Peroxidbleiche verringert (Peroxidverbrauch siehe Tabelle 69 im Anhang).

(b) Einfluss eines Zusatzes von DTPA als Komplexbildner in der D-Stufe auf die ODP-Sequenz

Ein zusätzlicher Versuch ohne DTPA-Zusatz beweist durch einen drastischen DP-Verlust bei einem 3-fach so hohen Peroxidumsatz die Notwendigkeit einer zusätzlichen komplexbildenden Behandlung zur Inaktivierung peroxidzersetzender Übergangsmetalle (Abbildung 36).

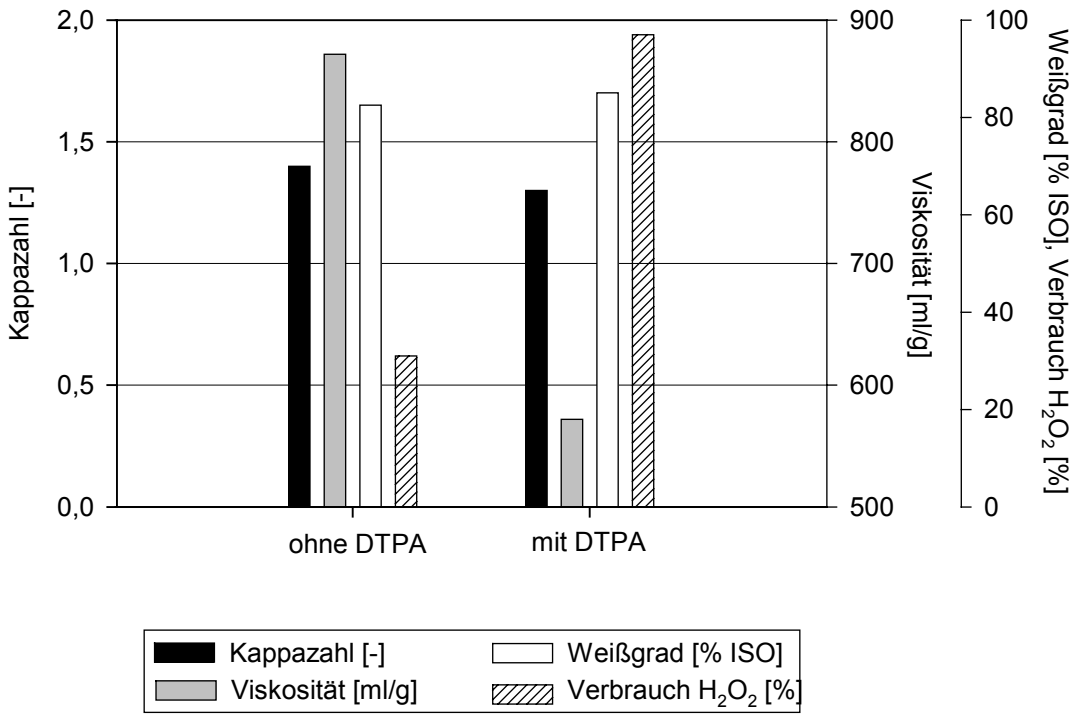

Abbildung 36: Einfluss eines DTPA-Zusatzes als Komplexbildner in der D-Stufe auf die ODP-Bleiche von VH-MEA-Zellstoffen aus Buchenholz

D-Stufe: 0,1% DTPA; P-Stufe: 0,1% $MgSO_4$; siehe Tabelle 68 und Tabelle 69 im Anhang
übrige Reaktionsbedingungen: Standard

(c) Einfluss einer variablen ClO_2-Einsatzmenge in der D-Stufe auf die ODP-Sequenz

Zur Bestimmung des optimalen ClO_2-Einsatzes in der ersten D-Stufe wurde die ClO_2-Einsatzmenge im Bereich zwischen 0,2-1,4% variiert, während die übrigen Bleichparameter konstant gehalten wurden. Der pH-Wert wurde im optimalen Bereich zwischen 2 und 4 eingestellt. Anschließend erfolgte die P-Stufe unter Standardbedingungen. Abbildung 37 veranschaulicht die Abhängigkeit der Zellstoffqualität von der ClO_2-Einsatzmenge.

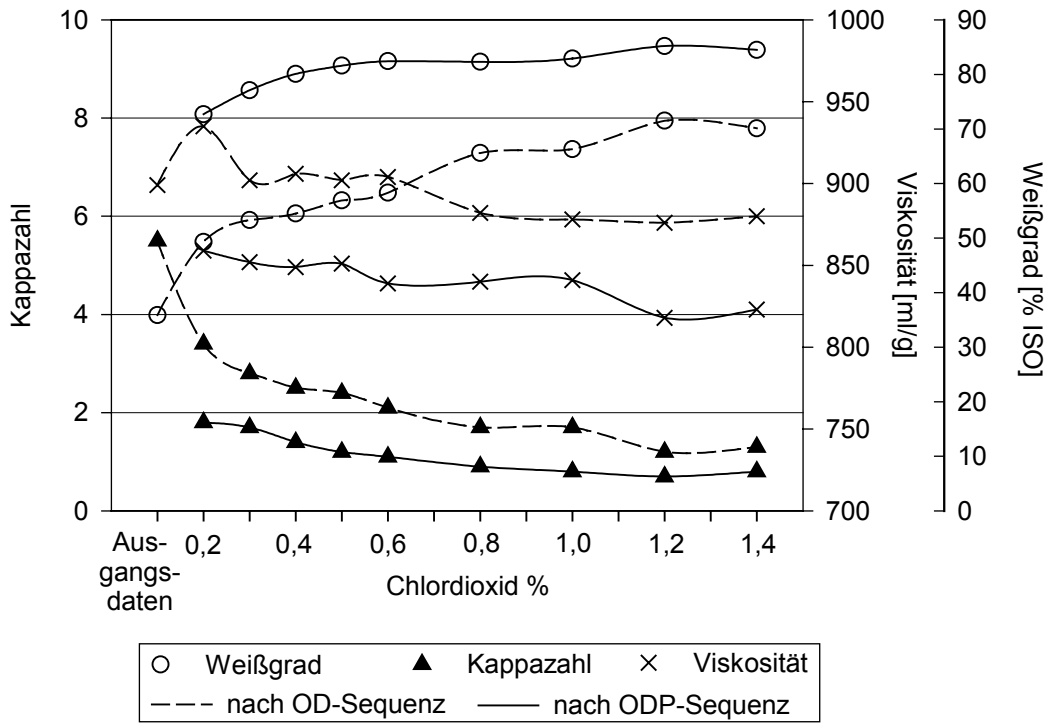

Abbildung 37: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

D-Stufe: 0,1% DTPA; P-Stufe: 0,1% $MgSO_4$; siehe Tabelle 68 und Tabelle 69 im Anhang
übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Mit zunehmender ClO_2-Zugabe nimmt die Delignifizierungseffizienz in beiden Stufen ab. Bei Überschreiten einer Einsatzmenge von etwa 0,8% ClO_2 kann die Kappazahl in der P-Stufe nur unerheblich reduziert werden. Die Viskosität der Zellstoffe nach der D-Stufe wird bei niedrigen ClO_2-Einsatzmengen gegenüber dem Ausgangswert nach der O-Stufe durch die Entfernung niedermolekulare Kohlenhydratfragmente zunächst erhöht. Bei höheren ClO_2-Einsatzmengen nimmt die Viskosität hingegen in geringem Maße ab. Während der P-Stufe bleibt der DP-Abfall mit zunehmender ClO_2-Zugabemenge ungefähr konstant und die Zellstoffe

weisen Viskositätswerte zwischen ca. 820-860ml/g auf.

Während der Weißgrad in der D-Stufe mit zunehmender ClO_2-Einsatzmenge stetig angehoben werden kann, nimmt die Weißgradsteigerung in der P-Stufe in Abhängigkeit der ClO_2-Einsatzmenge ab. Ab einer ClO_2-Zugabe von etwa 0,5% wird der Weißgrad auch bei hoher ClO_2-Einsatzmenge nur langsam von 82% auf maximale Werte bis 85% angehoben. Bemerkenswert ist der nahezu vollständige Verbrauch des eingesetzten Chlordioxids auch bei hohen ClO_2-Einsatzmengen bis 1,4% (siehe Tabelle 68 im Anhang).

(d) Einfluss einer variablen ClO_2-Einsatzmenge in der D_2-Stufe auf die ODPDP-Sequenz in Abhängigkeit unterschiedlicher pH-Werte und ClO_2-Einsatzmengen in der D_1-Stufe

Die Herstellung des für die weiteren Bleichstufen erforderlichen Ausgangszellstoffs erfolgte unter Verwendung von 0,6% ClO_2 in der ersten D-Stufe, gefolgt von einer P-Stufe unter Standardbedingungen. Die Daten dieses Ausgangszellstoffs sind in Tabelle 17 dargestellt. In der zweiten D-Stufe wurde der Einfluss einer variierenden ClO_2-Einsatzmenge von 0,2%, 0,4% und 0,6% bei unterschiedlicher Acidität um pH=2 und pH=4 geprüft. Aus Abbildung 38, die den Einfluss unterschiedlicher Chlordioxideinsatzmengen in Abhängigkeit des pH-Wertes zeigt, wird deutlich, dass die Effektivität einer zweiten D-Stufe begrenzt ist. Kappazahl und Weißgrad können im Vergleich zum ODP-gebleichten Ausgangszellstoff unabhängig vom eingestellten pH-Wert nur geringfügig verbessert werden. Auch die Zellstoffviskosität vermindert sich in Abhängigkeit des pH-Wertes um 12-28 ml/g nur unwesentlich. Bei einem pH-Wert um 4 wird in der zweiten D-Stufe ein etwas besseres Bleichergebnis erzielt als bei einem pH-Wert um 2.

Tabelle 17: ODP-gebleichter MEA-Chemiezellstoff aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen

Ausgangs-zellstoff	Versuch	ClO_2 in D [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H_2O_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
OD21	ODP21	0,6	1,1	872	80,8	x	28,9	11,8	11,4
OD22	ODP22	1,4	0,8	826	84,9	44,0	10,3	11,6	11,4

D-Stufe: 0,1% DTPA; P-Stufe: 0,1% $MgSO_4$; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

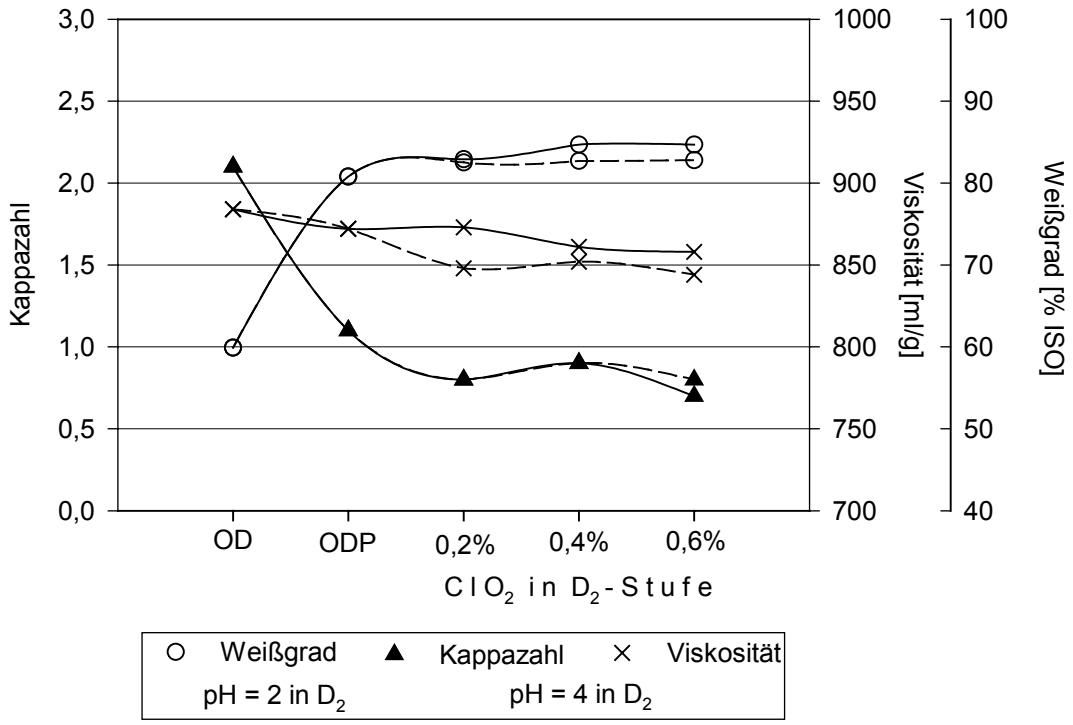

Abbildung 38: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in Abhängigkeit unterschiedlicher pH-Werte in der D_2-Stufe auf die ODPD-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz nach Einsatz von 0,6% ClO_2 in der D_1-Stufe

D_2-Stufe: 0,1% DTPA; P-Stufe: 0,1% $MgSO_4$; siehe Tabelle 70 im Anhang;
übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Da sich der für Chemiezellstoffe erforderliche Endweißgrad und Restligningehalt mit Hilfe dieser ODPD-Sequenz nicht verwirklichen lässt, wurde die ODPD-Sequenz unter Einsatz von 1,4% ClO_2 in der ersten D-Stufe erneut getestet. Die Daten dieses Ausgangszellstoffs sind in Tabelle 17 dargestellt. In dieser Versuchsreihe wurde eine ClO_2-Einsatzmenge von je 0,6%, 1% und 1,4% ClO_2 in der zweiten D-Stufe geprüft. Abbildung 39 zeigt, dass es auch mit einem Einsatz von je 1,4% ClO_2 in der ersten und zweiten D-Stufe nicht gelingt, den Weißgrad auf über 90% ISO zu steigern. Auch die geforderte Kappazahl von unter 0,3 wird knapp verfehlt. Wie in den vorherigen Versuchen wird das eingesetzte ClO_2 auch hier vollständig verbraucht (siehe Tabelle 70 im Anhang). Im Vergleich zur vorhergehenden Versuchsreihe führt der Einsatz von 1,4% ClO_2 in der ersten und 0,6% ClO_2 in der zweiten D-Stufe zu einem besseren Bleichergebnis als der Einsatz von 0,6% ClO_2 in der ersten und 1,4% ClO_2 in der zweiten D-Stufe. Auch bei Durchführung einer weiteren P-Stufe wird nach Einsatz von 0,6% ClO_2 ein Weißgrad von nur knapp über 90% erzielt. Während die Kappazahl

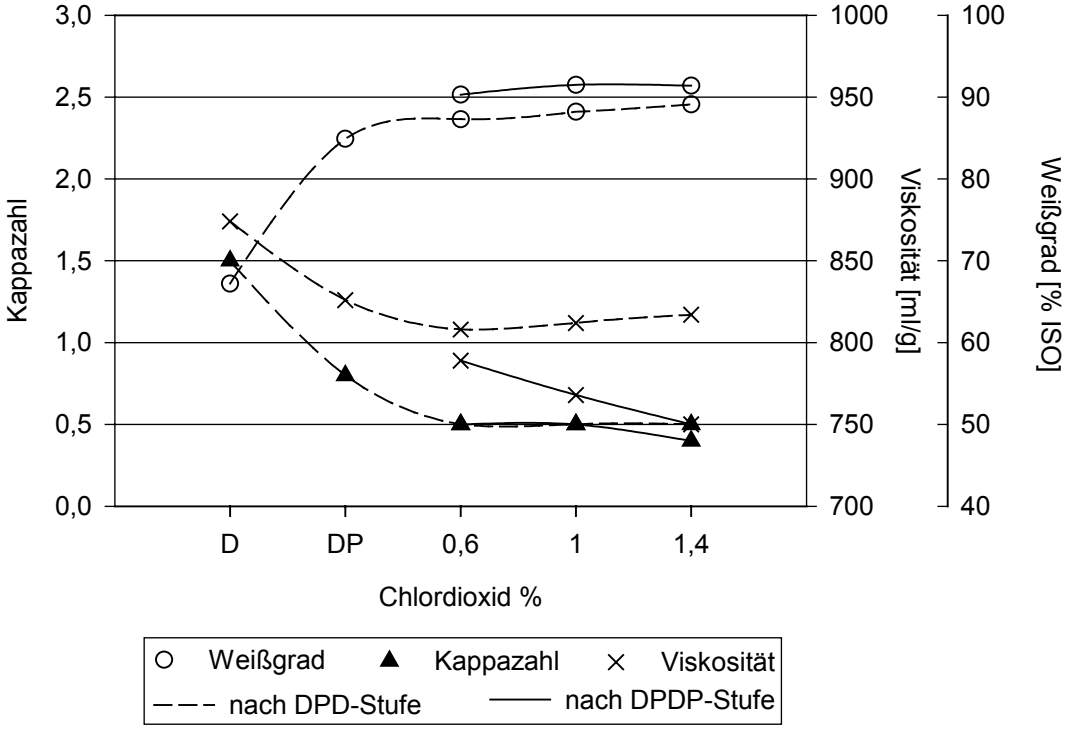

Abbildung 39: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D_2-Stufe auf die ODPDP-Bleiche von MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz nach Einsatz von 1,4% ClO_2 in der D_1-Stufe

D_2-Stufe: 0,1% DTPA; P_2-Stufe: 0,1% $MgSO_4$; siehe Tabelle 70 im Anhang
übrige Reaktionsbedingungen: Standard

dabei kaum reduziert wird, sinkt die Zellstoffviskosität mit steigendem ClO_2-Einsatz auf 750ml/g ab. Im Vergleich zur untersuchten OAZDP-Sequenz mit ähnlichem Weißgrad und Kappazahl liegt die Viskosität jedoch mit über 200ml/g auf einem deutlich höheren Niveau.

Die Endqualität des mit je 1,4% ClO_2 gebleichten Zellstoffs ist in Tabelle 18 dargestellt. Die Analyse des R_{10}- und R_{18}-Wertes zeigt, dass der R_{10}-Wert der Zellstoffe im Vergleich zum Ausgangswert nach dem Aufschluss durch die Bleiche nur geringfügig von 87,19% auf 88,02% erhöht wird. Dagegen steigt der R_{18}-Wert von 90,05 auf 93,35% an. Die hohe Differenz beider R-Werte deutet auf eine hohe Polydispersivität des Zellstoffs hin. Im Hinblick auf die R-Werte und den DCM-Extraktgehalt von 0,32% können die MEA-Zellstoffe daher lediglich für Anwendungen mit geringen Anforderungen an die Reinheit und Homodispersivität eingesetzt werden.

Tabelle 18: Endqualität eines ODPDP-gebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Buchenholz

Versuch	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	DCM-Extrakt [%]
ODPDP22.3	0,4	750	91,4	42,2	88,02	93,35	0,32

Ausgangszellstoff: ODP22; D_1+D_2-Stufe: 1,4% ClO_2, 0,1% DTPA; P_1+P_2-Stufe: 0,1% $MgSO_4$; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

2.1.5.3 Bleiche eines VH-Soda-AQ-Zellstoffs aus Buchenholz als Referenz

Zum Vergleich wurde der aus den gleichen Buchenhackschnitzeln als Referenz hergestellte, sauerstoffvorgebleichte Buchen-VH-Soda-AQ-Zellstoff mit Hilfe einer OAZQP-Sequenz und ODED-Sequenz endgebleicht. Zusätzlich wurde an dem ungebleichten VH-Soda-AQ-Zellstoff eine DEDED-Sequenz ohne Sauerstoffvorbleiche durchgeführt. Die Ausgangsdaten des ungebleichten und sauerstoffvorgebleichten VH-Soda-AQ-Referenzzellstoffs sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19: Ungebleichter und sauerstoffgebleichter VH-Soda-AQ-Referenzzellstoff aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen

Bezeichnung	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	Klason-Lignin [%]	lösl. Lignin [%]	DCM-Extrakt [%]
VH-Soda-AQ	12,7	1281	28,0	35,5*	95,0	97,47	1,67	0,54	0,34
VH-Soda-AQ-O46b	4,5	1172	46,9	34,2	94,9	95,7	x	x	x

x[1]: incl. 0,3% Splitter

Soweit im Folgenden nicht anders beschrieben, wurden die verschiedenen Bleichstufen unter den in Tabelle 48 auf Seite 137 aufgeführten Standardbedingungen durchgeführt. Für detaillierte Angaben zu den einzelnen Bleichergebnissen wird auf die Tabellen im Anhang verwiesen.

- OAZQP-Bleiche
  Die OAZQP-Bleiche des mit Sauerstoff vorgebleichten VH-Soda-AQ-Referenzzellstoffs wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wie die OAZQP-Bleiche des sauerstoffvorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffs (0,2%, 0,35%, 0,5%, 0,65% und 0,8% Ozon). Siehe Tabelle 71 im Anhang.

- ODED-Bleiche
  Um die mit Hilfe einer ODED-Sequenz erreichbare Qualität von nach dem VH-Soda-AQ-Verfahren aufgeschlossenen Zellstoffen zu prüfen, wurde der sauerstoffvorgebleichte Referenzzellstoff in einer ersten D-Stufe mit 1% ClO_2, gefolgt von einer alkalischen Extraktionsstufe unter Standardbedingungen gebleicht. Anschließend wurde der Zellstoff mit je 0,2%, 0,4% und 0,6% ClO_2 behandelt. Siehe Tabelle 72 im Anhang.
- DEDED-Bleiche
  Bei Durchführung der DEDED-Bleiche wurde der Zellstoff in der ersten D-Stufe 60 Minuten lang jeweils mit unterschiedlichen Chlordioxidmengen zwischen 1-2% behandelt. Die anschließende Extraktionsstufe erfolgte bei einer Temperatur von 75°C über 90 Minuten. In der zweiten D_1-Stufe wurde einheitlich 1% Chlordioxid zugesetzt, gefolgt von einer weiteren E-Stufe mit 1% NaOH. Die letzte D_2-Stufe wurde einheitlich bei einer Einsatzmenge von 0,3% ClO_2 durchgeführt. Siehe Tabelle 73 im Anhang.

Das Verhältnis von Viskosität zu Kappazahl der endgebleichten VH-Soda-AQ- und VH-MEA-Zellstoffe ist in Abbildung 40 dargestellt. Im Vergleich zu den ozongebleichten VH-Soda-AQ-Zellstoffen liegt die Viskosität der ODED- und DEDED-gebleichten VH-Soda-AQ-Zellstoffe bei ähnlicher Kappazahl deutlich höher. Ohne Sauerstoffvorbleiche ergibt eine DEDED-Bleichsequenz ein ähnliches Bleichresultat wie eine ODED-Bleichsequenz. Der Verzicht einer Sauerstoffvorbleiche erfordert allerdings einen höheren ClO_2- und NaOH-Einsatz (vgl. Tabelle 72 und Tabelle 73 im Anhang).

Im Vergleich zum OAZQP-gebleichten VH-MEA-Zellstoff weist der unter gleichen Bedingungen gebleichte Referenzzellstoff bei geringeren Ozoneinsatzmengen niedrigere Kappazahlen und höhere Viskositäten auf, wobei dieser Qualitätsvorteil mit ansteigender Ozoneinsatzmenge zunehmend geringer ausfällt. Im geforderten Kappazahlbereich unter 0,3 zeigen beide Zellstoffe trotz der niedrigeren Ausgangskappazahl und höheren Ausgangsviskosität des VH-Soda-AQ-Zellstoffs nur geringe Qualitätsunterschiede. Eine Kappazahl von unter 0,3 wird auch bei der Bleiche des Referenzzellstoffs nur unter Anwendung einer hohen Ozoneinsatzmenge von 0,8% in Verbindung mit einem drastischen Viskositätsverlust erreicht. Der Viskositätsverlust der nach dem VH-Soda-AQ-Verfahren hergestellten Zellstoffen beträgt in Abhängigkeit der Ozoneinsatzmenge zwischen 44-52%, während dieser in den VH-MEA-Zellstoffen nur zwischen 25-41% liegt. Der Angriff auf die Kohlenhydrate erfolgt in erster Linie in der Ozonstufe, in deren Verlauf alkaliempfindliche Carbonylgruppen an den

Kohlenhydraten gebildet werden, die zu einem weiteren DP-Verlust in der anschließenden alkalischen Peroxidstufe führen. Der im VH-Soda-AQ-Aufschluss erreichte Viskositätsvorsprung kann während einer Bleiche mit Ozon daher nicht erhalten werden.

Gegenüber dem ODPDP-gebleichten VH-MEA-Zellstoff werden in beiden ECF-Bleichsequenzen des VH-Soda-AQ-Zellstoffs mit wesentlich geringerem Chlordioxideinsatz deutlich höhere Viskositäten bei ähnlichem Ligningehalt erreicht.

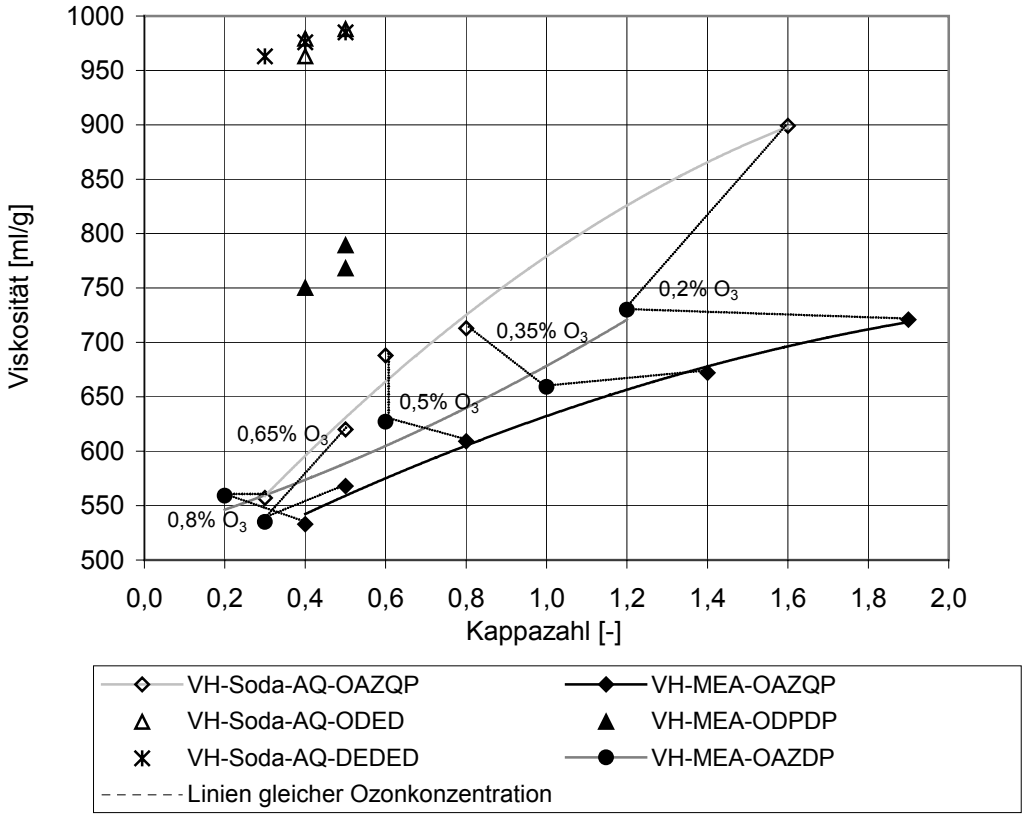

Abbildung 40: Verhältnis von Viskosität zu Kappazahl der endgebleichten VH-Soda-AQ- und VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz

In Abbildung 41 ist das Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl der verschiedenen Zellstoffe dargestellt. Ausgehend von einem bereits nach dem Aufschluss höherem Weißgrad wird sowohl nach der ECF- als auch nach der TCF-Bleiche des Referenzzellstoffs mit geringerem Bleichaufwand ein höherer Weißgrad erzielt als nach der Bleiche von VH-MEA-Zellstoffen.

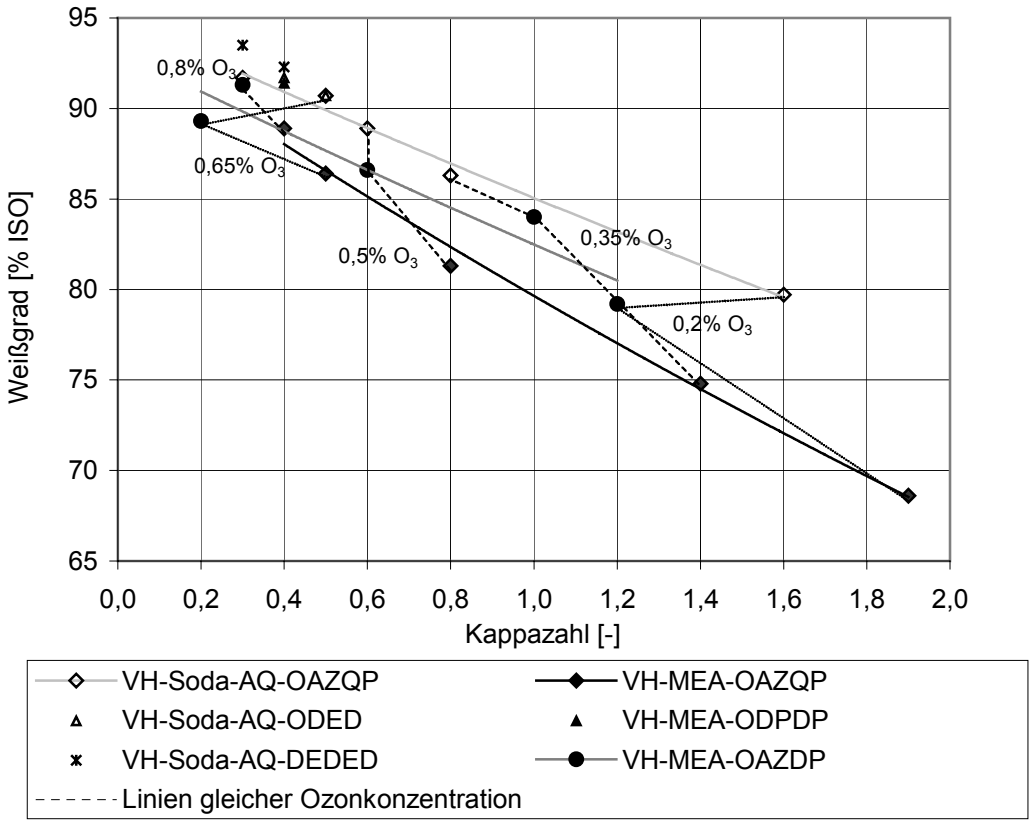

Abbildung 41: Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl der endgebleichten VH-Soda-AQ- und VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz

Im Vergleich zu VH-MEA-Zellstoffen können VH-Soda-AQ-Zellstoffe somit unter verhältnismäßig geringem Aufwand auf hohe Endqualitäten gebleicht werden, die eine Anwendung dieser Zellstoffe auch für mittel- bis höherviskose Qualitäten zulassen. Die Endqualität unterschiedlich gebleichter VH-Soda-AQ-Zellstoffe ist in Tabelle 20 dargestellt. Mit einem R_{10}-Wert von 94,3% bzw. 95,5% und einem R_{18}-Wert von 95,9% bzw. 96,8% weisen die nach dem VH-Soda-AQ-Verfahren hergestellten Zellstoffe eine hohe Reinheit und einen nur geringen Anteil niedermolekularer Kohlenhydrate auf. Im Gegensatz zu VH-MEA-Zellstoffen können diese Zellstoffe daher auch in Einsatzbereichen mit höheren Reinheitsanforderungen verwendet werden.

Tabelle 20: Endqualität verschieden gebleichter VH-Soda-AQ-Chemiezellstoffe aus Buchenholz als Referenz

Bezeichnung	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]
VH-Soda-AQ-OAZQP60	0,3	557	91,7	33,4	94,3	95,9
VH-Soda-AQ-ODED62	0,4	979	91,5	32,7	95,5	96,8
VH-Soda-AQ-DEDED31	0,3	963	93,5	33,7	x	x

2.1.6 Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Da die Hemicellulosen aufgrund der hohen selektiven Eigenschaften von MEA während des VH-MEA-Aufschlussprozesses nicht ausreichend aus dem Zellstoff entfernt werden können, wurde die Effektivität einer Alkaliextraktion im Anschluss an die MEA-Delignifizierung zur Eliminierung der Hemicellulosen getestet.

Die Alkaliextraktion wird zur Herstellung hochreiner Chemiezellstoffe verwendet, die in hochqualitativen Endbereichen Anwendung finden, für die üblicherweise Linterszellstoffe eingesetzt werden, wie z.B. für Textilfasern, Reifencord oder Celluloseacetate (Hiett 1985, Richter 1985). In einer Alkaliveredelungsstufe kann der α-Cellulosegehalt von Sulfit- und VH-Sulfatzellstoffen um 3-15% erhöht werden. Bei VH-Sulfatzellstoffen, die üblicherweise einen Cellulosegehalt zwischen 93-96% aufweisen, kann der Cellulosegehalt mit Hilfe einer Kaltalkaliextraktion bis auf 98% angehoben bzw. der Manngehalt auf 0,5% und der Xylangehalt auf 1% reduziert werden. In Sulfitzellstoffen, die nach dem Aufschluss einen Cellulosegehalt zwischen 89-92% besitzen, können Reinheiten bis zu 96% bzw. Mannangehalte unter 1% erreicht werden.

Die Alkaliveredelungsstufe kann sowohl vor als auch nach der Bleiche durchgeführt werden. Während eine Alkalibehandlung im Anschluss an die Bleiche selektiver verläuft, ergeben sich bei Positionierung dieser Stufe vor der Bleichsequenz aufgrund der Nutzung des bestehenden Waschsystems der Aufschlussstufe Kostenvorteile. Die Kaltalkaliextraktion wird bei Temperaturen zwischen 25-40°C mit einer 9-10%igen NaOH-Lösung und einer Reaktionsdauer zwischen 3-15min durchgeführt. Die niedrigen Temperaturen ermöglichen einen hohen Quellungsgrad der Cellulose und eine effektive Entfernung der in der Natronlauge löslichen Hemicellulosen. Pro Erhöhung des R_{10}-Wertes um etwa 1%-Punkt muss mit einem Ausbeuteverlust zwischen 1,2-1,8% gerechnet werden. In der bei Temperaturen zwischen 95-145°C durchgeführten Heißalkaliextraktion werden etwa 4-12% NaOH eingesetzt. Niedermolekulare Hemicellulosen gehen rasch in Lösung, wobei die um ca. 50°C einsetzenden Peeling-off-Reaktionen den Polymerisationsgrad der Zellstoffe nicht maßgeblich beeinflussen. Gleichzeitig werden das Restlignin und die Cellulose (Mercerisierung, Änderung der Kristallinität) während der Alkalibehandlung modifiziert, was zu einer Verschlechterung der Bleichbarkeit und Reaktivität der Zellstoffe führen kann (Richter 1955).

Zur Entfernung der Hemicellulosen aus VH-MEA-Zellstoffen wurde eine Kaltalkaliextraktion an zwei unterschiedlich vorhydrolysierten Zellstoffen aus Buchenholz mit verschiedener Reinheit und Viskosität geprüft. Die Ausgangsdaten dieser Zellstoffe sind in Tabelle 21 dargestellt. Folgende

Einflussgrößen wurden untersucht:

- Einfluss der Natronlaugenkonzentration (5%, 6%, 6,5%, 7%, 7,5% und 10%)
- Einfluss der Flotte (10:1, 20:1, 40:1)
- Einfluss der Reaktionstemperatur (35°C und 70°C)
- Einfluss verschiedener Waschstufen im Anschluss an die Alkaliextraktion (Heißwasserwäsche mit und ohne unter Zusatz von 20% Essigsäure)
- Zusätzlich wurde der Einfluss der Alkaliextraktion auf die Bleiche von MEA-Zellstoffen getestet (O-Stufe und D-Stufe).

Tabelle 21: Ausgangszellstoffe für die Untersuchung der Kaltalkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Ausgangs-zellstoff	Cellulose rel. [%]	Xylan rel. [%]	Mannan rel. [%]	Cellulose abs. [%]	Xylan abs. [%]	Mannan abs. [%]	Rück-stand [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Aus-beute*[1] [%]
VH-MEA 5	92,9	6,0	1,1	91,2	5,9	1,1	1,8	17,3	903	22,5	39,4
VH-MEA-8	76,2	21,0	2,9	74,7	20,6	2,8	1,9	20,9	1198	19,9	47,4

x[1]: 0% Splitter; VH-Bedingungen: 1% H_2SO_4 (VH-MEA 5) bzw. 0,5% H_2SO_4 (VH-MEA 8), Flotte 3:1, 155°C, 60min, Großkocher; Aufschluss: MEA:Holz 4:1, 160°C, 180min, Großkocher

Es ist zu beachten, dass sich die Konzentrationsangaben zum NaOH-Einsatz in den Untersuchungen zur Alkaliextraktion nicht auf atro Zellstoff beziehen, sondern, wie in der Praxis üblich, auf die Konzentration des NaOH in der Lösung. Um die Reinheit der ungebleichten Zellstoffe unabhängig vom Ligningehalt bestimmten zu können, beziehen sich alle Angaben zum Cellulosegehalt auf den relativen Anteil an der Gesamtkohlenhydratfraktion.

Zunächst wurde die Alkaliextraktion mit einer variablen NaOH-Konzentration im Bereich zwischen 5-10% bei einer Temperatur von 35°C, einer Flotte von 10:1 und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten getestet. Aus Abbildung 42, in der die Entwicklung von Cellulosegehalt und Viskosität beider Zellstoffe dargestellt ist, wird deutlich, dass die Reinheit des VH-MEA-Zellstoffs mit einem Celluloseausgangsgehalt von 92,9% bereits mit einer 6%igen NaOH-Lösung auf Werte über 97% gesteigert werden kann. Nach Behandlung mit 7%iger NaOH-Lösung wird ein Cellulosegehalt von 98% erzielt. Durch eine weitere Steigerung der NaOH-Konzentration auf 10% kann der Cellulosegehalt nur langsam auf 98,7% angehoben werden. Aus VH-MEA-Zellstoffen lassen sich damit hochreine Chemiezellstoffqualitäten herstellen, wie sie nach der Alkaliveredelung von VH-

Sulfatzellstoffen erhalten werden. Die Viskosität der Zellstoffe sinkt gleichzeitig um maximal 75 Viskositätseinheiten auf 828ml/g.

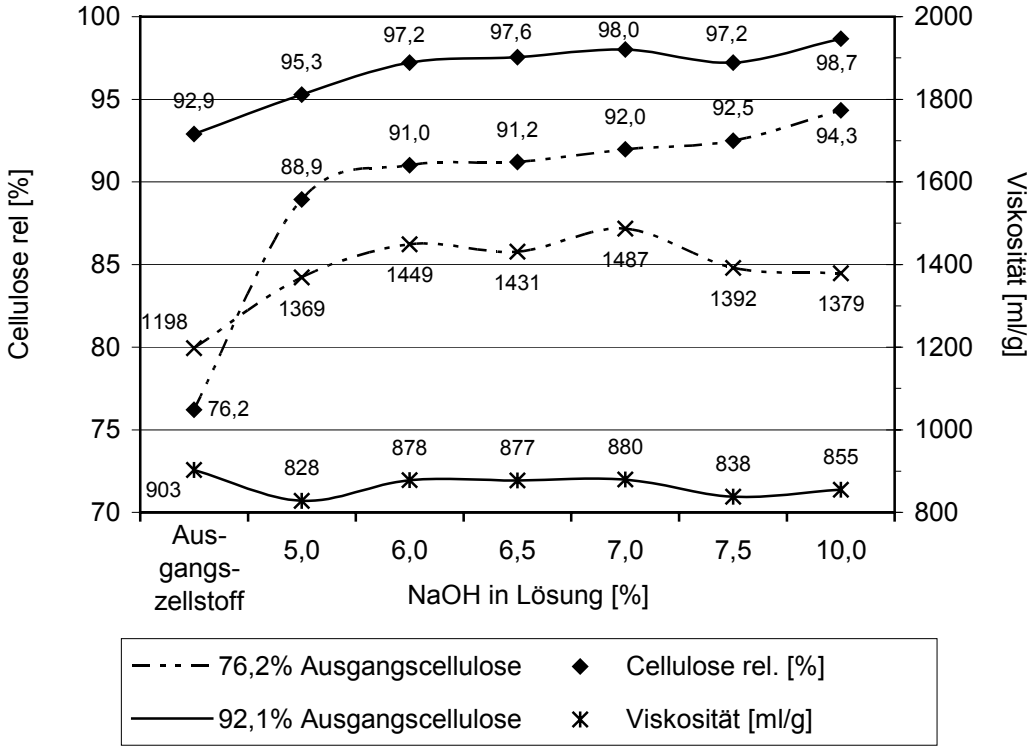

Abbildung 42: Einfluss der NaOH-Konzentration in der Alkaliextraktion auf den Cellulosegehalt und die Viskosität von unterschiedlich vorhydrolysierten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Reaktionsbedingungen: Temperatur 35°C, 60min, Flotte 10:1, siehe Tabelle 74 im Anhang

Der VH-MEA-Zellstoff mit höherer Ausgangsviskosität und niedrigerem Cellulosegehalt von 76,2% zeigt dagegen bei einem hohen NaOH-Einsatz von 10% einen Cellulosegehalt von lediglich 94,3%, der bei Anwendung des VH-Kraft-Verfahrens bereits ohne zusätzliche Alkaliextraktionsstufe erzielt wird. Um den für Chemiezellstoffe geforderten Mindestcellulosegehalt von über 90% zu erreichen, ist eine NaOH-Konzentration von 6% notwendig. Im Vergleich zum Xylan erweist sich das Mannan während der Alkaliextraktion als wesentlich resistenter. Auch hier werden Kappazahl und Weißgrad unabhängig von der verwendeten NaOH-Konzentration auf Werte um 15% bzw. 25% verbessert. Bemerkenswert ist der starke Anstieg der Zellstoffviskosität von einem Ausgangswert von 1198ml/g auf Werte zwischen 1369-1487ml/g. Dieser Viskositätsanstieg resultiert aus der Entfernung niedermolekularer Hemicellulosen, wodurch die Viskosität nach der Alkaliextraktion insgesamt ansteigt. Im Unterschied zum VH-MEA Zellstoff mit höherem Ausgangcellulosegehalt macht sich die Entfernung eines größeren Anteils der Hemicellulosen auch in einer stärkeren Reduktion der Gesamtzellstoffausbeute bemerkbar. Beide Zellstoffe besitzen nach der

Alkaliextraktion mit Werten zwischen 38-42% ähnliche Ausbeuten. Wie aus Abbildung 43 ersichtlich, werden die Kappazahl und der Weißgrad nach einer Alkaliextraktion verbessert, wobei diese beiden Parameter durch eine ansteigende NaOH-Konzentration nahezu unbeeinflusst bleiben.

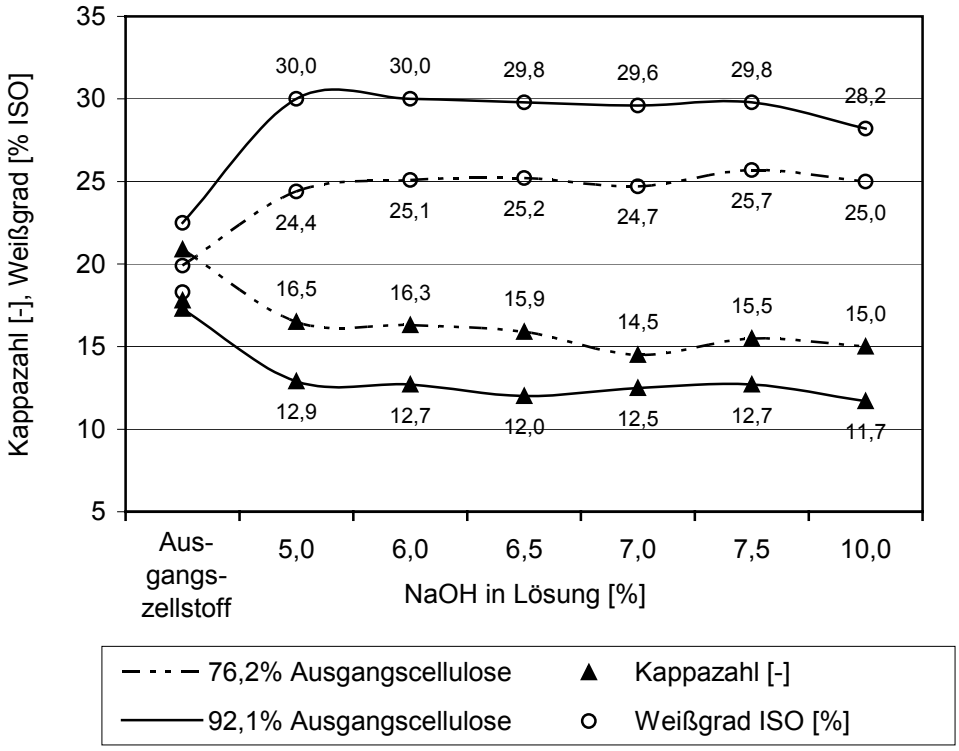

Abbildung 43: Einfluss der NaOH-Konzentration in der Alkaliextraktion auf die Kappazahl und den Weißgrad von unterschiedlich vorhydrolysierten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Reaktionsbedingungen: Temperatur 35°C, 60min, Flotte 10:1, siehe Tabelle 74 im Anhang

Der Einfluss eines unterschiedlichen Flottenverhältnisses von 10:1, 20:1 und 40:1 wurde unter Anwendung einer 10%igen NaOH-Lösung bei Temperatur von 35°C untersucht. Wie aus Tabelle 22 ersichtlich, werden Reinheit, Kappazahl, Viskosität und Weißgrad der Zellstoffe durch unterschiedliche Flottenverhältnisse nicht beeinflusst. Lediglich der Rückstand steigt in beiden Ausgangszellstoffen mit ansteigendem Flottenverhältnis an.

Aus Tabelle 23 und Tabelle 24, in der die Abhängigkeit der Alkaliextraktion von der Reaktionstemperatur und unterschiedlicher Waschstufen dargestellt ist, geht hervor, dass das Ergebnis der Alkaliextraktion durch eine Erhöhung der Temperatur von 35°C und 70°C und einer Heißwasserwäsche bzw. einer Heißwasserwäsche unter Zusatz von Essigsäure nicht maßgeblich verändert wird.

Tabelle 22: Versuche zur Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit variierender Flotte

	Flotte [-]	Cellulose rel. [%]	Xylan rel. [%]	Mannan rel. [%]	Cellulose abs. [%]	Rück-stand [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß grad [% ISO]	Gesamt-ausbeute [%]
VH-MEA 5	10:1	98,67	1,33	0,00	95,45	3,3	11,7	855	28,2	39,3
	20:1	97,35	1,77	0,88	93,31	4,1	11,7	868	27,7	x
	40:1	98,31	1,25	0,45	90,93	7,5	11,8	884	30,4	37,8
VH-MEA 8	10:1	94,33	3,70	1,97	90,63	3,9	15,0	1379	25,0	38,9
	20:1	94,99	3,02	1,98	88,55	6,8	15,2	1357	25,2	x
	40:1	93,84	3,92	2,23	84,05	10,4	14,4	1398	28,9	39,5

Reaktionsbedingungen: 10% NaOH in Lösung, Temperatur 35°C, 60min

Tabelle 23: Versuche zur Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz bei unterschiedlichen Temperaturen von 35°C und 70° C

	Tempe-ratur [°C]	Cellulose rel. [%]	Xylan rel. [%]	Mannan rel. [%]	Cellulose abs. [%]	Rück-stand [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß grad [% ISO]	Gesamt-ausbeute [%]
VH-MEA 5	35	97,21	2,79	0,00	92,66	4,7	12,7	878	30,0	39,2
	70	97,29	2,71	0,00	91,89	5,6	11,9	845	31,3	38,9
VH-MEA 8	35	91,00	6,27	2,73	87,12	4,3	16,3	1449	25,1	39,2
	70	90,71	6,57	2,72	84,73	6,6	14,8	1463	26,0	40,1

Reaktionsbedingungen: 6% NaOH in Lösung, 60min, Flotte 10:1

Tabelle 24: Versuche zur Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit unterschiedlicher Waschstufe

	Wäsche	Cellulose rel. [%]	Xylan rel. [%]	Mannan rel. [%]	Cellulose abs. [%]	Rück-stand [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß grad [% ISO]	Gesamt-ausbeute [%]
VH-MEA 5	H_2O kalt	98,31	1,25	0,45	90,93	7,5	x	x	30,4	x
	H_2O heiß	98,50	1,07	0,43	91,28	7,3	x	x	x	x
	H_2O heiß + Essigsäure	98,72	1,28	0,00	91,96	6,7	x	x	x	x
VH-MEA 8	H_2O kalt	93,84	3,92	2,23	84,05	10,4	14,4	1398	28,9	x
	H_2O heiß	94,54	3,66	1,80	88,55	6,3	x	x	x	x
	H_2O heiß + Essigsäure	93,47	4,55	1,99	81,94	12,3	x	x	x	x

Alkaliextraktion: 10% NaOH in Lösung, 60min, Flotte 40:1

Um den Einfluss der Alkaliextraktion auf eine erste Bleichstufe zu untersuchen, wurden die alkaliextrahierten Zellstoffe jeweils mit Sauerstoff und Chlordioxid gebleicht. Als Referenz wurde zusätzlich eine O-Stufe ohne vorausgehende Alkaliextraktion durchgeführt. Aus Abbildung 44 und Abbildung 45 geht hervor, dass die Alkaliextraktion in beiden Ausgangszellstoffen einen starken DP-Verlust in der anschließenden Sauerstoffstufe bewirkt, wobei dieser in dem Zellstoff mit höherer Ausgangsviskosität drastischer ausfällt. Hier wird die Viskosität von einem Ausgangswert von 1398ml/g auf 770ml/g reduziert, während diese in dem VH-MEA-Zellstoff mit niedrigerer Ausgangsviskosität von 884ml/g auf 595ml/g abfällt. In der O-Stufe ohne vorausgehende Alkaliextraktion kommt es hingegen nur zu einem moderaten Abfall des Polymerisationsgrades. Gleichzeitig werden die Kappazahl und der Weißgrad nach der O-Stufe durch die Alkaliextraktion verbessert. Demnach geht der Viskositätsvorteil des VH-MEA-Zellstoffs mit geringerem Ausgangscellulosegehalt nach der Alkaliextraktion in Verbindung mit einer anschließenden O-Bleiche weitestgehend verloren. Aufgrund der im Verhältnis zur Reinheit niedrigen Zellstoffviskosität ist die Alkaliextraktion von VH-MEA-Zellstoffen mit niedrigerem Ausgangscellulosegehalt bei Anwendung einer ersten Sauerstoffbleichstufe nicht sinnvoll.

Bei Anwendung von Chlordioxid anstelle von Sauerstoff in der ersten Bleichstufe kann der DP-Verlust nach einer Alkalibehandlung hingegen begrenzt werden. Im Hinblick auf folgende Bleichstufen ist der DP-Verlust des alkaliextrahierten, hochreinen Zellstoffes in der D-Stufe jedoch immer noch sehr hoch. Der unter milderen Bedingungen vorhydrolysierte VH-MEA-Zellstoff weist nach der D-Stufe dagegen sehr hohe Viskositäten bei einem Cellulosegehalt von knapp 94% auf.

Die Untersuchungen zeigen, dass mit Hilfe einer Alkaliextraktion hochreine Chemiezellstoffe mit einem Cellulosegehalt über 96% nur unter Inkaufnahme eines drastischen DP-Verlusts hergestellt werden können. Dazu müssen die Zellstoffe bereits nach dem VH-MEA-Aufschluss einen verhältnismäßig hohen Cellulosegehalt aufweisen, der die Einstellung drastischer Bedingungen in der Vorhydrolyse erfordert. Auf der anderen Seite können nach einer milderen Vorhydrolyse hochviskose Chemiezellstoffe mit geringerem Cellulosegehalt um 94% nur nach Durchführung einer zusätzlichen Alkaliextraktionsstufe und unter Verzicht auf eine erste Sauerstoffbleichstufe hergestellt werden. Um auch nach der Alkaliextraktion eine hohe Zellstoffviskosität zu erhalten, ist der Einsatz selektiver, chlorhaltiger Bleichreagenzien notwendig. Bei Verzicht auf eine Vorbleiche mit Sauerstoff muss jedoch mit einem erhöhten Bleichaufwand und einer erheblich höheren Abwasserbelastung gerechnet werden.

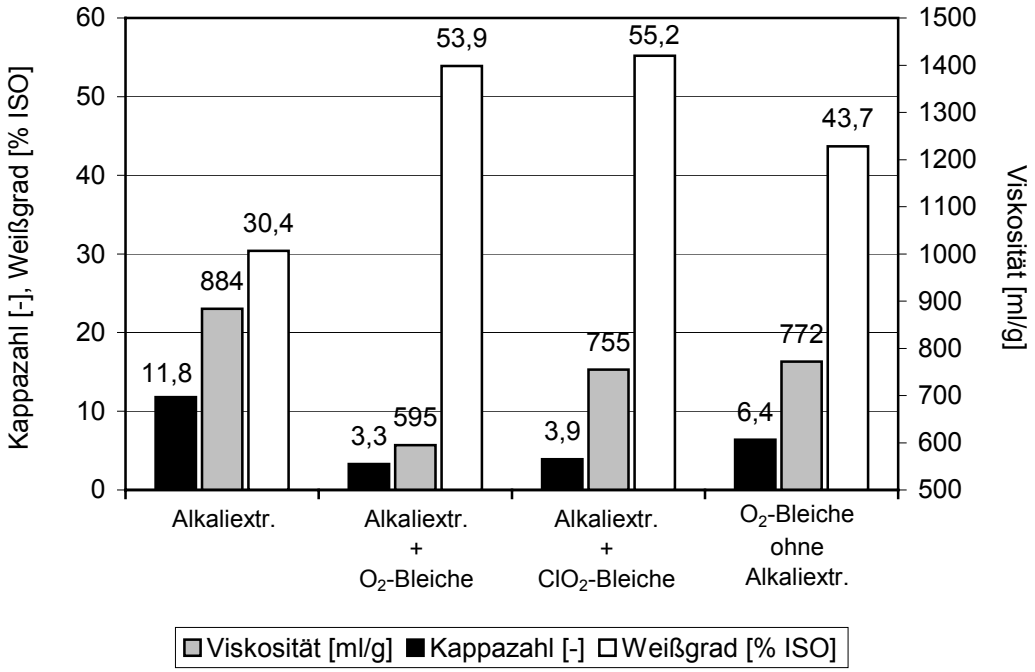

Abbildung 44: Einfluss der Alkaliextraktion auf die erste Sauerstoff- und Chlordioxidbleichstufe eines VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit hohem Ausgangscellulosegehalt und niedriger Ausgangsviskosität

Alkaliextraktion: 10% NaOH in Lösung, 35°C, 60min, Flotte 40:1; O-Stufe: 2% NaOH; D-Stufe: 1,4% ClO_2: übrige Bleichbedingungen: Standard, siehe Tabelle 75 im Anhang

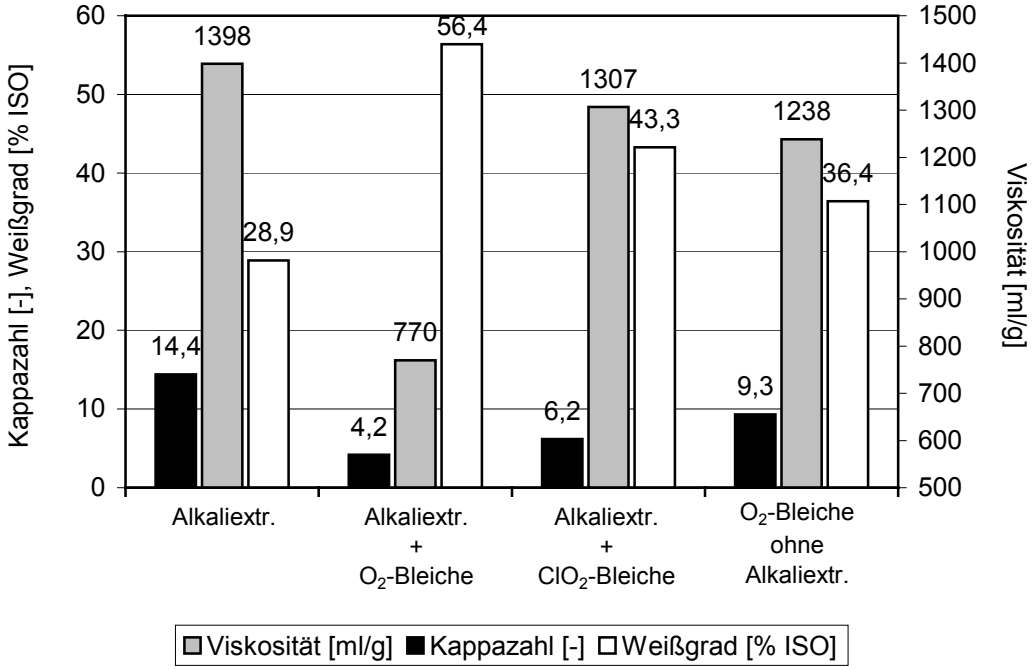

Abbildung 45: Einfluss der Alkaliextraktion auf die erste Sauerstoff- und Chlordioxidbleichstufe eines VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit niedrigem Ausgangscellulosegehalt und hoher Ausgangsviskosität

Alkaliextraktion: 10% NaOH in Lösung, 35°C, 60min, Flotte 40:1; O-Stufe: 2% NaOH; D-Stufe: 1,4% ClO_2: übrige Bleichbedingungen: Standard, siehe Tabelle 75 im Anhang

Neben diesen Nachteilen ist die Durchführung einer zusätzlichen Alkaliextraktionsstufe für die Wirtschaftlichkeit des MEA-Verfahrens prinzipiell kritisch. Da im MEA-Aufschluss kein NaOH verwendet wird, ist eine aufwendige und kostspielige NaOH-Rückgewinnung nicht vorgesehen. Die eingesetzte Alkalimenge muss im Hinblick auf die entstehenden NaOH-Kosten daher möglichst gering gehalten werden, um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht zu beeinträchtigen. Bei Alkalikonzentrationen um bis zu 10% erscheint die Installierung einer NaOH-Rückgewinnungsanlage allerdings unvermeidlich.

2.1.7 Acetylierungs- und Derivatisierungstest

Zur Prüfung der Reaktivität der MEA-Zellstoffe wurden bei den Industriepartnern Acetylierungs- und Derivatisierungstests im Labormaßstab durchgeführt. Als Versuchsmaterial wurden zwei O_{NaOH}DPD-endgebleichte Buchenzellstoffe unterschiedlicher Reinheit mit einem relativen Cellulosegehalt von 92,9% bzw. 76,2% und einer Viskosität von 683ml/g bzw. 1056ml/g ausgewählt. Die Zellstoffdaten sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25: Charakterisierung der für die Acetylierungs- und Derivatisierungstests verwendeten Zellstoffe

	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Cellulose abs. [%]	Cellulose rel. [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]
VH-MEA-Bu 5-O_{NaOH}DPD	0,3	683	92,6	36,38	91,2	92,9	93,25	93,06
VH-MEA-Bu 8-O_{NaOH}DPD	0,3	1056	91,9	44,23	74,7	76,2	80,67	88,77

Im Derivatisierungstest der Fa. Wolff Cellulosics GmbH & Co. zeigten sich beide Zellstoffe für die Verarbeitung zu Carboxymethylcellulose gleichermaßen geeignet. Die Reaktion verlief ohne Probleme und entsprach weitestgehend der Umsetzung mit den industriell eingesetzten Zellstoffen. Unterschiede hinsichtlich der Reaktivität der beiden Zellstoffe konnten nicht festgestellt werden. Der Kleinacetylierungstest (Tabelle 26) der Fa. Rhodia Acetow GmbH ergab für den hemicellulosenärmeren Zellstoff eine gegenüber dem Standardreferenzzellstoff verlängerte Acetylierungsdauer und einen höheren Trübungsanteil bei schlechterer Farbe. Die längere Acetylierungsdauer ist unkritisch und resultiert aus dem im Vergleich zur Referenzprobe höheren Polymerisationsgrad. Die kolloidale Trübung hängt vermutlich mit dem gegenüber der Referenzprobe höheren Hemicellulosengehalt oder Magnesiumgehalt der Zellstoffe zusammen. Der hemicellulosenreichere Zellstoff erwies sich für eine Acetylierung aufgrund inhomogener Lösung als absolut ungeeignet.

Tabelle 26: Ergebnisse des Kleinacetylierungstests bei der Fa. Rhodia Acetow GmbH

	Acetylierdauer*[1] [min]	Fasern	Klarheit	Farbe
VH-MEA-Bu 5-O_{NaOH}DPD	150	wie Standardzellstoff	etwas schlechter als Standardzellstoff	deutlich schlechter als Standardzellstoff
VH-MEA-Bu 8-O_{NaOH}DPD	>180*[2]	wie Standardzellstoff	deutlich schlechter als Standardzellstoff	deutlich schlechter als Standardzellstoff

x[1]: Acetylierdauer Standardreferenzzellstoff 70 Minuten;
x[2]: Acetylierung aufgrund inhomogener Lösung nach 180 Minuten abgebrochen

2.2 Herstellung von Papierzellstoffen

Die Untersuchungen zur Herstellung von Chemiezellstoffen haben gezeigt, dass MEA ein äußerst selektives Delignifizierungsmittel ist, das die Kohlenhydrate des Holzes im Vergleich zu anderen Aufschlusschemikalien nur in geringem Ausmaß abbauen kann. Die stabilisierende Wirkung auf die Kohlenhydrate, die sich aufgrund der hohen Hemicellulosengehalte der Zellstoffe in der Herstellung von Chemiezellstoffen als entscheidender Nachteil erwiesen hat, prädestiniert MEA für die Herstellung von Papierzellstoffen. Da die Hemicellulosen eine wichtige Rolle für die Festigkeiten von Papieren spielen, ist der Produktionsprozess hier darauf ausgelegt, die Hemicellulosen möglichst weitgehend zu erhalten.

Um die Eignung von MEA für die Herstellung von Papierzellstoffen zu prüfen, wurde der MEA-Aufschluss daher ohne Vorhydrolyse untersucht. Da sich MEA-Zellstoffe aus Fichten- und Buchenholz als schwer bleichbar erwiesen haben, wurde zusätzlich der Einsatz von Einjahrespflanzen geprüft, weil die daraus hergestellten Zellstoffe, insbesondere im Vergleich zu Nadelholzzellstoffen, leichter bleichbar sind.

Zur Begrenzung des Chemikalienbedarfs in der nachfolgenden Bleiche, gelten bei der Papierzellstofferzeugung im Hinblick auf den Aufschlussgrad die gleichen Anforderungen wie bei der Chemiezellstoffherstellung. Die Viskosität der Zellstoffe sollte möglichst hoch gehalten werden und einen Grenzwert von 1000ml/g vor der Bleiche nicht unterschreiten, um gute Festigkeitseigenschaften der daraus hergestellten Papiere zu gewährleisten.

2.2.1 MEA-Aufschluss von Fichtenholz

Die Untersuchungen zur Herstellung von Chemiezellstoffen haben ergeben, dass das Lignin aus vorhydrolysiertem Fichtenholz erst bei Aufschlusstemperaturen oberhalb des Siedepunktes von MEA ausreichend in Lösung gebracht werden kann. Die Herstellung von Fichtenpapierzellstoffen wurde daher ebenfalls in diesem Temperaturbereich untersucht. Dazu wurde Fichtenholz bei einer Aufschlusstemperatur von 185°C 4 bzw. 5 Stunden und bei einer Aufschlusstemperatur von 175°C 6 Stunden mit MEA delignifiziert. Zusätzlich wurde der Einfluss einer 30-minütigen Vordämpfung auf den Aufschluss geprüft.

Aus Abbildung 46 geht hervor, dass Fichtenholz bei einer Aufschlusstemperatur von 185°C auch ohne vorausgehende Vorhydrolyse ausreichend auf Kappazahlen zwischen 17-27 delignifiziert werden kann. Im Vergleich zu vorhydrolysiertem, unter identischen Bedingungen aufgeschlossenem Material wird ein geringfügig niedrigerer Aufschlussgrad erzielt, da das Lignin durch die

fehlende Vorhydrolysestufe, in der die Hemicellulosen entfernt und bereits ein Teil der α- und β-Aryletherbindungen im Lignin gespalten werden, weniger leicht zugänglich ist (Freudenberg 1966, Nimz 1966 und 1967). Eine 30-minütige Vordämpfung des Holzes führt bei gleichen Aufschlussbedingungen zu einer leichten Verbesserung der Delignifizierung, während Viskosität und Weißgrad der Zellstoffe unverändert bleiben. Durch Verlängerung der Aufschlussdauer auf 5 Stunden kann der Aufschlussgrad erheblich verbessert werden, ohne dass die Viskosität der Zellstoffe stark reduziert wird. Eine Temperaturerniedrigung um 10°C auf 175°C hat trotz Verlängerung des Aufschlusses auf 6 Stunden eine wesentliche Verschlechterung des Aufschlussergebnisses zur Folge. Mit einer Kappazahl von 40,2 wird das Lignin bei dieser Temperatur nur unzureichend gelöst. Gleichzeitig liegt die Zellstoffviskosität niedriger, deren Bestimmung jedoch durch den höheren Ligningehalt in den Zellstoffen verfälscht werden kann.

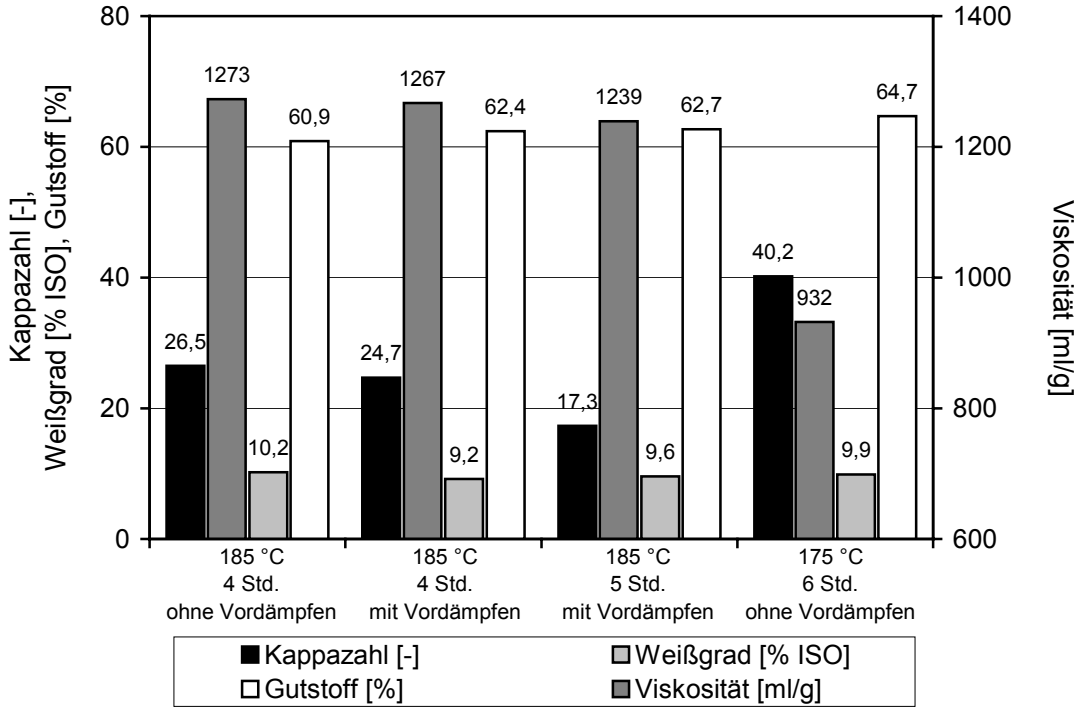

Abbildung 46: MEA-Aufschluss von Fichtenholz zur Herstellung von Papierzellstoffen

0% Splitteranteil; Aufschlussbedingungen: 65-80min Aufheizen, Großkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard, siehe Tabelle 76 im Anhang

Die Qualität und chemische Zusammensetzung eines MEA-Papierzellstoffs im Vergleich zu Kraft-, ASAM- und Sulfitpapierzellstoffen ist in Tabelle 27 dargestellt. Im Hinblick auf den Aufschlussgrad und die Zellstoffviskosität weist der bei einer Aufschlusstemperatur von 185°C hergestellte MEA-Papierzellstoff eine vergleichbare Kappazahl und Viskosität auf wie nach dem sauren Sulfitverfahren hergestellte Zellstoffe. Im Vergleich zu Kraftzellstoffen wird ein höhere Aufschlussgrad bei ähnlicher Viskosität erzielt. Die im ASAM-Verfahren erreichten hohen Zellstoffviskositäten können hingegen nicht übertroffen werden. Der Weißgrad liegt mit Werten um 10% wesentlich niedriger als bei anderen Zellstoffen. Die im MEA-Verfahren erzielten Ausbeuten liegen mit 61-63% außergewöhnlich hoch. Verantwortlich für diese hohen Ausbeuten ist der hohe Hemicellulosengehalt der Zellstoffe von über 31%, der in den anderen Zellstoffen nur etwa 14-19% beträgt.

Tabelle 27: Qualität und chemische Zusammensetzung ungebleichter MEA-, Kraft-, ASAM- und Sulfitpapierzellstoffe aus Fichtenholz im Vergleich

	MEA-Verfahren	Kraft-Verfahren	ASAM-Verfahren	Saures Sulfitverfahren
Gutstoff [%]	62,7	48,0	50,0	51
Splitter [%]	0,0	0,3	0,8	0,9
Kappazahl [-]	17,3	24,8	21,7	19,4
Viskosität [ml/g]	1239	1240	1510	1300
Weißgrad [% ISO]	9,6	34,0	52,9	70,8
Cellulose rel. [%]	67,3	83,4	83,4	86,1
Glucoronoxylan rel. [%]	8,6	7,6	8,0	5,3
Glucomannan rel. [%]	24,1	8,7	8,7	8,6
Versuchsnummer/ Quelle	37	Rydholm 1965, Knoblauch 1989 und 2000, Bachner et al. 1993	Patt et al. 1991, Knoblauch 2000	Knoblauch 2000

Wie aus Tabelle 28 ersichtlich, werden im Verlauf der MEA-Delignifizierung, ähnlich wie im sehr selektiven ASAM-Aufschluss, nur etwa 6% der Cellulose abgebaut. Im Kraftverfahren wird die Cellulose hingegen zu 10-17% gelöst. Glucoronoxylan und Glucomannan gehen im MEA-Aufschluss mit knapp 17% zu etwa gleichen Teilen in Lösung. Aufgrund der stabilisierenden Wirkung von MEA auf die Kohlenhydrate des Holzes werden insgesamt nur weniger als 20% der Hemicellulosen entfernt, während im Kraft- und ASAM-Prozess die 3-4fache Menge gelöst wird.

Tabelle 28: Abbau der Cellulose und Hemicellulosen im Verlauf des MEA-, Kraft- und ASAM- Aufschlusses aus Fichtenholz im Vergleich

	MEA-Verfahren	Kraft-Verfahren	ASAM-Verfahren
Kappazahl [-]	17,3	24,8	21,7
Celluloseabbau b.a.R. [%]	5,6	10-17	5-6
Glucoronoxylanabbau b.a.R. [%]	16,7	50-61	30-57
Glucomannanabbau b.a.R. [%]	16,5	77-81	80
Hemicellulosenabbau b.a.R. [%]	18,9	64-77	74
Versuchsnummer/ Quelle	37	Rydholm 1965, Knoblauch 1989 und 2000, Bachner et al. 1993	Patt et al. 1991, Knoblauch 2000

b.a.R. = bezogen auf nativen Gehalt im Rohstoff

2.2.2 MEA-Aufschluss von Buchenholz

In den Untersuchungen zur Erzeugung von Papierzellstoffen aus Buchenholz wurden folgende Einflussfaktoren geprüft:

- Einfluss unterschiedlicher Aufschlusstemperaturen von 165°C, 175°C und 185°C
- Einfluss unterschiedlicher MEA-Holz-Verhältnisse von 4:1, 10:1, 20:1 und 30:1
- Einfluss unterschiedlicher Eingangsstoffdichten der Hackschnitzel

Aus Abbildung 47, in der die Qualität der Zellstoffe in Abhängigkeit der unterschiedlichen Aufschlusstemperatur nach einem 3-stündigen MEA-Aufschluss dargestellt ist, wird deutlich, dass Buchenholz bei einer Aufschlusstemperatur von 165°C ausreichend auf eine Kappazahl von 22 delignifiziert werden kann. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 175°C kann der Delignifizierungsgrad auf eine Kappazahl von 17 gesteigert werden, ohne dass die Viskosität der Zellstoffe stark reduziert wird. Erst bei Erhöhung der Aufschlusstemperatur auf 185°C treten deutliche DP-Verluste auf und die Zellstoffviskosität sinkt von Werten über 1300ml/g auf Werte unter 1200ml/g. Die MEA-Zellstoffe verfügen damit über ähnliche bzw. bessere Viskositäten als Kraftzellstoffe vergleichbarer Kappazahl, erreichen jedoch nicht die hohen Viskositäten von nach dem ASAM-Verfahren hergestellten Zellstoffen (Tabelle 29). Wie bei Verwendung von Fichtenholz liegt der Weißgrad mit Werten um 15% erheblich niedriger als in ungebleichten Kraft-, Sulfit- und ASAM-Zellstoffen und wird auch mit ansteigender Aufschlusstemperatur und zunehmenden Delignifizierungsgrad nicht verbessert.

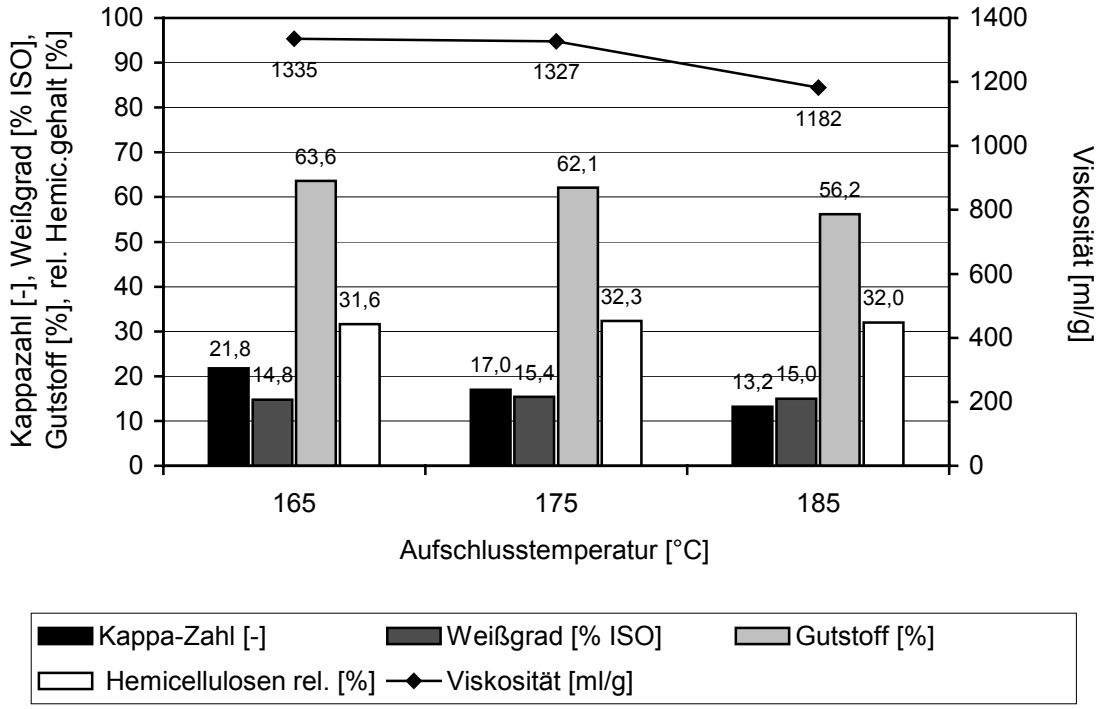

Abbildung 47: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf den MEA-Aufschluss von Buchenholz

0% Splitter; Aufschlussbedingungen: 70min Aufheizen, MK-Kocher, übrige Bedingungen Standard; siehe Tabelle 77 im Anhang

Tabelle 29: Qualität ungebleichter Kraft-, ASAM- und Sulfitzellstoffe aus Buchenholz (verändert nach Knoblauch 2000)

	Kraft-Verfahren	ASAM-Verfahren	Saures Sulfitverfahren
Gutstoff [%]	52,0	52,0	50,0
Splitter [%]	0,8	2,5	0,6-0,7
Kappazahl [-]	17,0	12,0	17,0-20,8
Viskosität [ml/g]	1250	1420	1170-1260
Weißgrad [% ISO]	35,1	58,9	45,2-55,0
Cellulose rel. [%]	74,5	76,5	89,7
Glucoronoxylan rel. [%]	25,4	23,5	10,3
Celluloseabbau b.a.R. [%]	19,7	16,9	6,9
Xylanabbau b.a.R. [%]	55,8	57,8	82

Die Ausbeute nimmt mit Erhöhung der Aufschlusstemperatur auf 185°C deutlich ab, übersteigt aber dennoch die unter Anwendung des ASAM- und Kraftverfahrens erreichbaren Ausbeuten bei weitem. Wie bei den MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz ist die hohe Ausbeute auf den im Vergleich zu anderen Verfahren hohen Hemicellulosengehalt der Zellstoffe von ca. 32% zurückzuführen. Vergleichbare Kraft- und ASAM-Zellstoffe besitzen einen Hemicellulosengehalt von etwa 25-27%. Der höhere Hemicellulosengehalt der MEA-Zellstoffe wird auch durch einen Temperaturanstieg im Aufschluss nicht reduziert.

Trotz konstanten Hemicellulosengehaltes der Zellstoffe nimmt die kohlenhydratstabilisierende Wirkung von MEA mit ansteigender Aufschlusstemperatur, insbesondere bei Erhöhung der Aufschlusstemperatur 185°C, ab. Dies wird neben dem DP-Abfall auch aus dem in Abbildung 48 dargestellten Ausmaß des Cellulose- und Hemicellulosenabbaus bei unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen deutlich. Ein verstärkter Kohlenhydratabbau bei unveränderter relativer Kohlenhydratzusammensetzung der Zellstoffe bedeutet demnach, dass Cellulose und Hemicellulosen bei Erhöhung der Temperatur in gleichem Maße angegriffen werden.

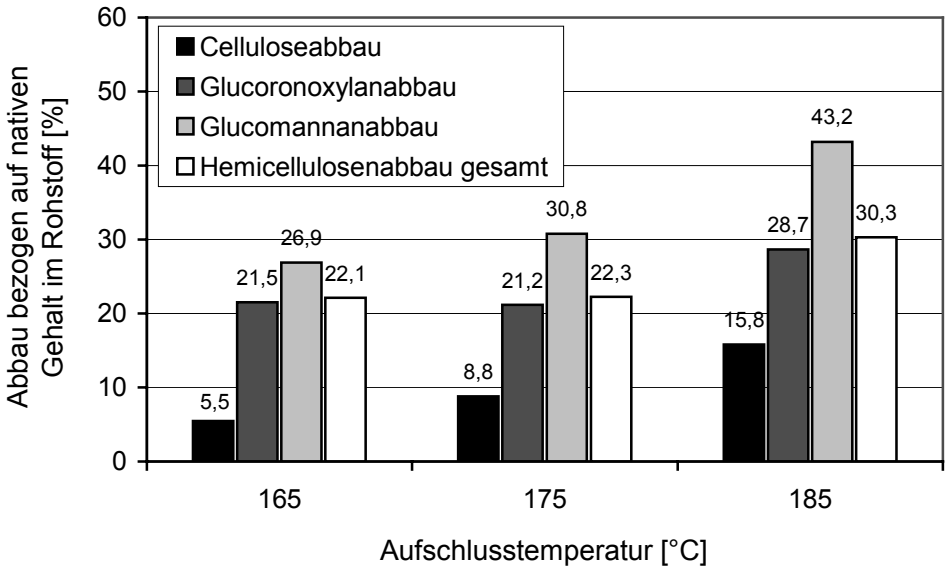

Abbildung 48: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf den Abbau der verschiedenen Holzkomponenten im MEA-Aufschluss von Buchenholz

Aufschlussbedingungen: 70min Aufheizen, MK-Kocher, übrige Bedingungen Standard;
siehe Tabelle 77 im Anhang

Dennoch verläuft der Aufschluss wesentlich schonender als im herkömmlichen Kraftverfahren oder im ASAM-Verfahren. Während im Kraft- und ASAM-Prozess etwa 17-20% der Cellulose und über 50% der Hemicellulosen in Lösung gehen, werden im MEA-Verfahren in Abhängigkeit der Aufschlusstemperatur nur etwa 6-16% der Cellulose und nur weniger als ⅓ der Hemicellulosen abgebaut. Die hohen Ausbeuten des MEA-Verfahrens beruhen somit nicht nur auf einer Stabilisierung der Hemicellulosen, sondern auch auf den Erhalt eines höheren Celluloseanteiles (Tabelle 29).

Der Abbau der Kohlenhydrate wurde anhand der Kohlenhydratzusammensetzung nach Totalhydrolyse der Zellstoffe mit Hilfe der HPLC-Analyse ermittelt. Die nach der HPLC-Analyse erhaltenen Chromatogramme von nativem und mit MEA aufgeschlossenem Buchenholz sind in Abbildung 49 dargestellt. Bereits aus den Chromatogrammen wird deutlich, dass das Cellulose (Glucose):Xylan (Xylose) Verhältnis nach einem MEA-Aufschluss nicht zu Ungunsten des Xylans verändert wird, wie dies bei den üblichen chemischen Holzaufschlussverfahren der Fall ist.

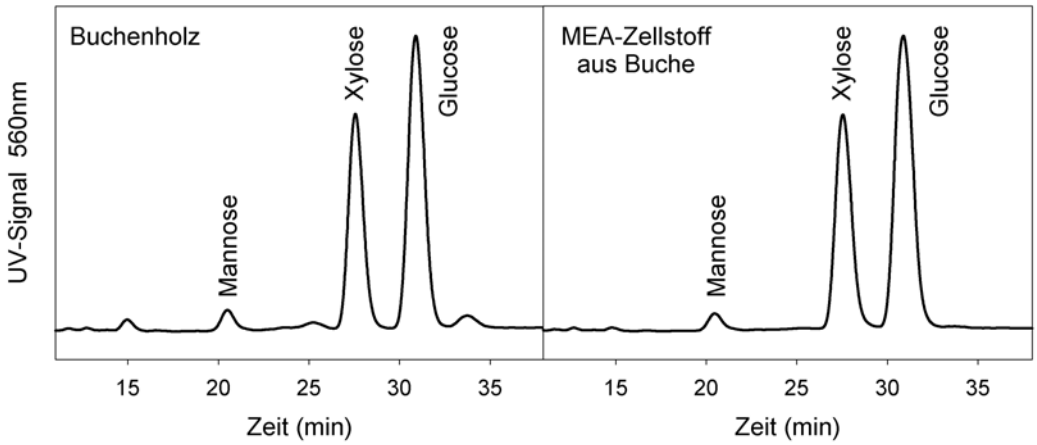

Abbildung 49: HPLC-Chromatogramme zur Monosaccharidzusammensetzung von Buchenholz (links) und einem MEA-Zellstoff aus Buchenholz (rechts)

Aufschlussbedingungen: 175°C, 70min Aufheizen, MK-Kochsystem; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Der Einfluss unterschiedlicher Stoffdichte der Hackschnitzel und unterschiedlicher MEA zu Holz Verhältnisse auf die Delignifizierung wurde im Drehkochersystem untersucht. Bei Anwendung des Drehkocher-Systems ist zu beachten, dass der Delignifizierungsgrad im Gegensatz zu Systemen mit Laugenzirkulation aufgrund der schlechteren Durchmischung von Aufschlusslösung und Aufschlussgut niedriger ist.

Das MEA:Holz-Verhältnis wurde bei einer Aufschlusstemperatur von 160°C und einer Aufschlussdauer von 3 Stunden zwischen 4:1, 10:1, 20:1 und 30:1 variiert. Wie aus Abbildung 50 ersichtlich, wird die Delignifizierung nicht intensiviert, sondern verschlechtert sich mit zunehmendem MEA-Einsatz. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte nicht gefunden werden. Da Untersuchungen zum Einfluss des Wasser-MEA-Verhältnisses in der Aufschlusslösung auf die Delignifizierung von dampfvorbehandelten Buchenholzfasern ergeben haben, dass die Delignifizierung mit zunehmenden Wassergehalt der Aufschlusslösung ebenfalls verschlechtert wird, kommt ein sinkender Wassergehalt mit ansteigendem MEA-Holz-Verhältnis als Ursache nicht in Betracht.

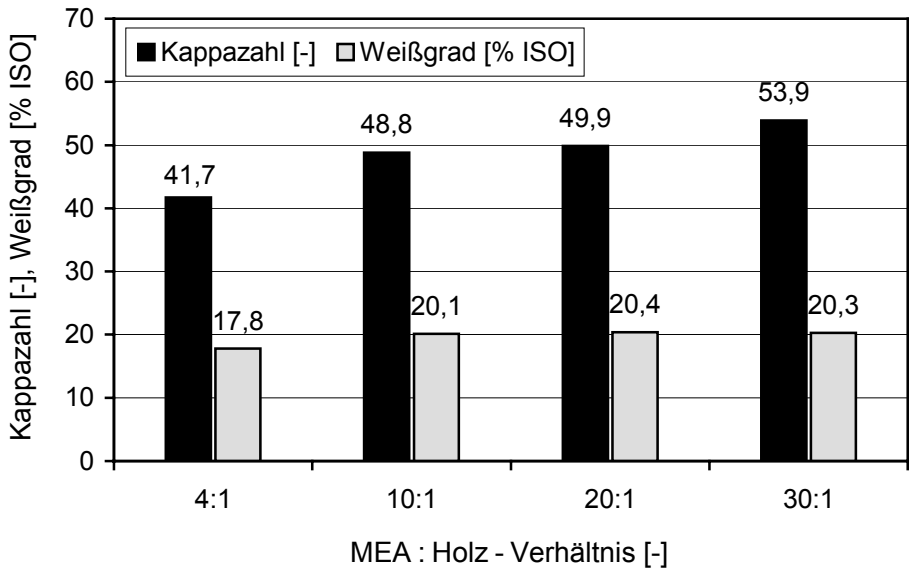

Abbildung 50: Einfluss des MEA:Holz-Verhältnisses auf den MEA-Aufschluss von Buchenholz

Aufschlussbedingungen: 85min Aufheizen, Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Um die Abhängigkeit der Delignifizierung von der Eingangsfeuchte der Hackschnitzel zu prüfen, wurden die Hackschnitzel im Trockenschrank bei einer Temperatur von 30°C unterschiedlich lang getrocknet und anschließend im Drehkocher 3 Stunden mit MEA bei einer Aufschlusstemperatur von 160°C und einer Flotte von 10:1 aufgeschlossen. Die Eingangsstoffdichte der Hackschnitzel variierte zwischen 47,0% und 98,1%. Mit höherer Stoffdichte, d.h. geringerer Holzfeuchte der Hackschnitzel verschlechtert sich die Delignifizierung nur in geringem Maße, verbunden mit einer leichten Abnahmen des Weißgrades (Abbildung 51).

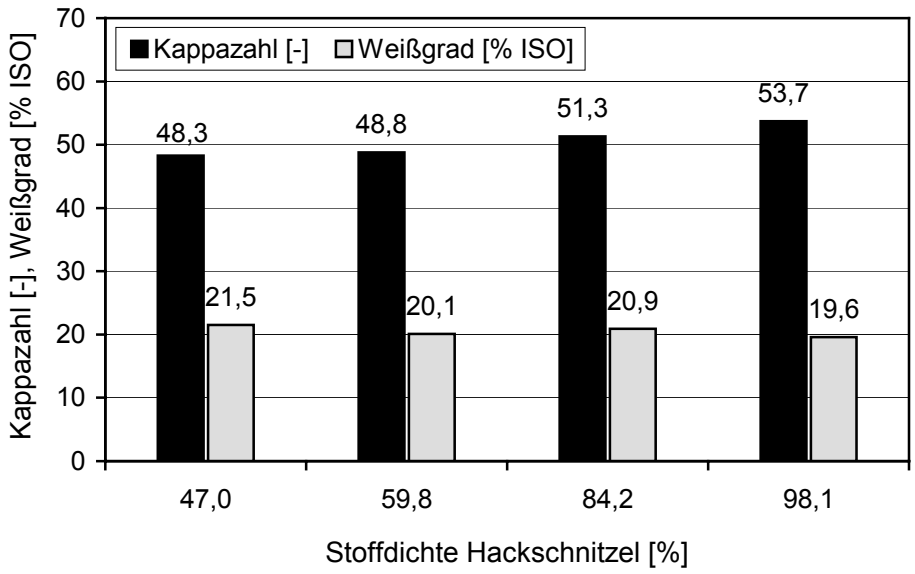

Abbildung 51: Einfluss der Holzfeuchte auf den MEA-Aufschluss von Buchenholz

Aufschlussbedingungen: 73min Aufheizen, MEA:Holz 10:1, Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Im Vergleich zum MEA-Aufschluss aus Fichtenholz lassen sich bei Einsatz von Buchenholz nach einem 3-stündigem Aufschluss bei einer Temperatur von 175°C Zellstoffe ähnlicher Kappazahl und Zusammensetzung herstellen wie aus Fichtenholz nach einem 5-stündigem Aufschluss bei einer Temperatur von 185°C. Da im MEA-Aufschluss von Buchenholz mehr Kohlenhydrate abgebaut werden, liefern beide Rohstoffe nach dem Aufschluss vergleichbare Ausbeuten. Gewöhnlich werden bei alkalischen Aufschlüssen von Laubhölzern dagegen höhere Ausbeuten erzielt, da die Xylane stabilisiert werden.

Mit Ausnahme des Weißgrades können MEA-Papierzellstoffe im Hinblick auf Kappazahl und Viskosität mit herkömmlichen Kraftzellstoffqualitäten und ASAM-Zellstoffqualitäten konkurrieren. Der nach der Delignifizierungsstufe erreichte Weißgrad ist jedoch von entscheidender Bedeutung für die Bleichbarkeit der Zellstoffe, die nicht nur einen erheblichen Einfluss auf die Endqualität der Zellstoffe hat, sondern auch eine wesentliche Rolle für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens spielt.

2.2.3 Sauerstoffvorbleiche

Die Bleiche der Papierzellstoffe erfolgte wie bei den Chemiezellstoffen zunächst unter Anwendung einer Sauerstoffstufe als erster Bleichstufe. Um eine gemeinsame Aufarbeitung der Bleichfiltrate mit den Abwässern aus der Aufschlussstufe zu ermöglichen, wurde auch hier eine Substitution der Natronlauge durch MEA geprüft.

Im Gegensatz zur Bleiche von Chemiezellstoffen dient die Bleiche bei Papierzellstoffen lediglich der Aufhellung des Zellstoffs, d.h. dem Erreichen hoher Weißgrade. Die Ligninentfernung spielt nur in Verbindung mit dem Weißgrad und der Weißgradstabilität eine Rolle. Um den Aufwand der nachfolgenden Bleichstufen in wirtschaftlichen Grenzen zu halten, sollten in der Sauerstoffstufe daher zwischen 50 und 60% des nach dem Aufschluss im Zellstoff verbliebenen Restlignins entfernt werden. Gleichzeitig darf die Viskosität der Zellstoffe nicht zu stark reduziert werden, um die Festigkeiten der Papiere durch einen übermäßigen DP-Abbau nicht zu beeinträchtigen und höhere Ausbeuteverluste zu vermeiden.

2.2.3.1 Fichtenholz

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Sauerstoffbleiche von MEA-Chemiezellstoffen wurde die Sauerstoffbleiche der Papierzellstoffe jeweils unter Zusatz von 10%, 20%, 40% und 80% MEA bzw. unter Einsatz von je 1%, 1,5%, 2% und 2,5% Natronlauge untersucht. In den Untersuchungen zur O_{MEA}-Bleiche von Chemiezellstoffen hat sich eine Stoffdichte von 20% als günstig erwiesen. Daher wurden beide Versuchsserien in erster Linie bei dieser Stoffdichte durchgeführt. Da die Einstellung einer Stoffdichte von 20% mit einem relativ hohen technischen Aufwand verbunden ist, wurde darüber hinaus der Einfluss einer Stoffdichte von 14% geprüft. Die Ausgangsdaten des verwendeten ungebleichten Fichtenzellstoffs Fi 37 sind in Tabelle 34, Bleichbedingungen und Ergebnisse in Tabelle 31 dargestellt.

Tabelle 30: Charakterisierung des ungebleichten Ausgangsmaterials Fi 37 für die Untersuchungen der Sauerstoffstufe von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Gutstoff*[1] [%]	Cellulose abs. [%]	Cellulose rel. [%]	Hemicellul. abs. [%]	Hemicellul. rel. [%]	Rückstand [%]
17,3	1239	9,6	62,7	65,5	67,3	31,8	32,7	2,7

x*[1]: 0% Splitter, Aufschlussbedingungen: Vordämpfen 30min, Aufheizen 65min, MEA:Holz 6:1; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 31: Untersuchungen zur Sauerstoffstufe von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz unter Verwendung von MEA bzw. NaOH als Bleichalkali

Temperatur [°C]	Stoffdichte [%]	MEA [%]	NaOH [%]	Kappazahl [-]	Delignfz.-grad [%]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
90	20	10	-	7,5	57	1089	14,5	97,9	10,1	10,0
		20	-	8,0	54	1056	16,3	95,5	10,3	10,1
		40	-	6,7	61	1032	17,6	95,6	10,6	10,5
		80	-	7,4	57	994	18,5	99,0	11,1	11,0
90	20	-	1,0	7,7	55	1078	16,7	99,0	12,1	9,1
		-	1,5	7,1	59	971	19,3	93,1	12,3	9,4
		-	2,0	6,3	64	874	21,1	95,3	12,5	9,6
		-	2,5	6,1	65	815	22,0	92,8	12,6	9,9
90	14	10	-	9,2	47	1214	14,6	99,8	11,3	10,1
		-	1,0	8,4	51	1196	13,9	99,6	12,3	9,4

Reaktionsbedingungen: 30+60min; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Den Verlauf der Sauerstoffstufe in Abhängigkeit variabler MEA- und NaOH-Einsatzmengen bei einer Stoffdichte von 20% zeigt Abbildung 52. Bei Einsatz von NaOH als Bleichalkali wird eine geringfügig bessere Delignifizierung erzielt als bei Verwendung von MEA. Mit zunehmender NaOH-Zugabemenge nimmt die Kappazahl von 7,7 auf 6,1 leicht ab. Bei Erhöhung der MEA-Einsatzmenge zeigt die Kappazahl hingegen einen schwankenden Verlauf um Werte zwischen 6,7 und 7,5. Die Delignifizierungsraten beider Versuchsserien liegen in Abhängigkeit des Alkalieinsatzes zwischen 54-65%. Während bei steigendem NaOH-Einsatz eine zunehmende Ligninentfernung mit einem drastischen Viskositätsabbau auf 815ml/g einhergeht, ist dies bei Anwendung von MEA mit einem geringerem Abfall der Zellstoffviskosität auf 994ml/g verbunden. Chemiezellstoffen aus Fichtenholz weisen in der O_{MEA}-Bleiche mit ansteigender Alkalieinsatzmenge ebenso schwankende Delignifizierungsraten bei nur geringer Abnahme der Zellstoffviskosität auf. Eine Stabilisierung der Viskosität im O_{NaOH}-System, wie in den bei einer Stoffdichte von 12% gebleichten Chemiezellstoffen aus Fichtenholz, kann bei der hier gewählten Stoffdichte von 20% hingegen nicht festgestellt werden.

Der Weißgrad, der mit ansteigender Alkalinität in beiden Versuchserien verbessert werden kann, liegt auf einem extrem niedrigen Niveau und ist im O_{NaOH}-System gegenüber dem O_{MEA}-System um ca. 3%-Punkte erhöht.

Da die Einstellung einer Stoffdichte von 20% mit einem relativ hohen technischen Aufwand verbunden ist, wurde zusätzlich der Einfluss einer niedrigeren Stoffdichte von 14% bei einem Zusatz von 10% MEA bzw. 1% NaOH zur Sauerstoffstufe getestet. Wie aus Abbildung 53 ersichtlich, weisen die Zellstoffe in

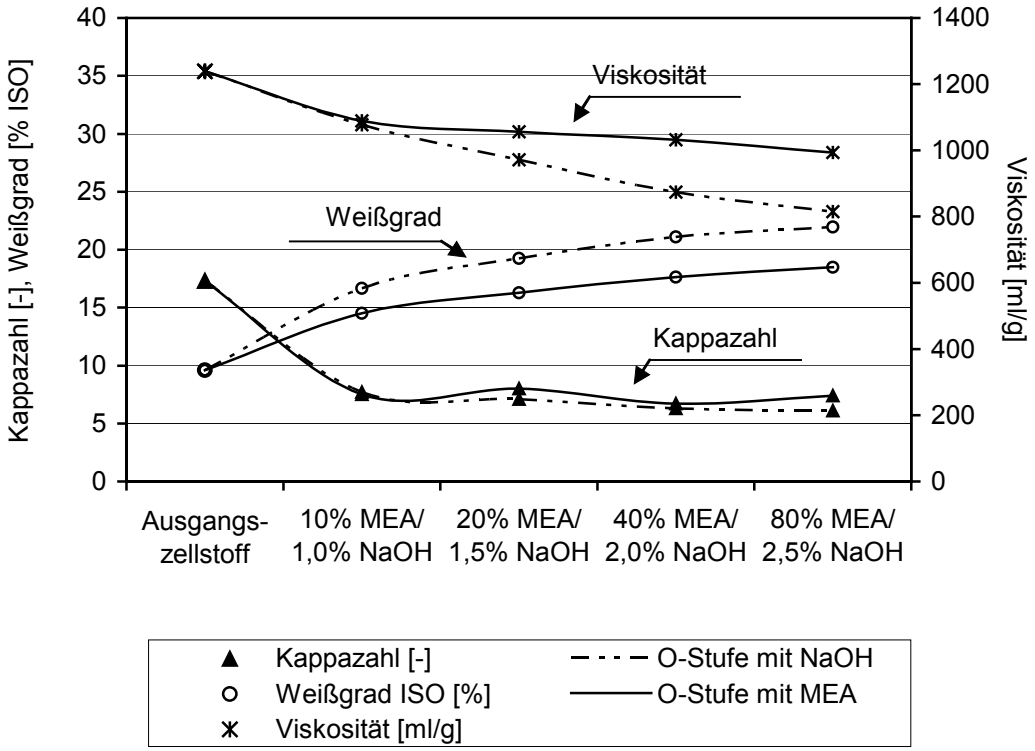

Abbildung 52: Einfluss der MEA- bzw. NaOH-Einsatzmenge auf die Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

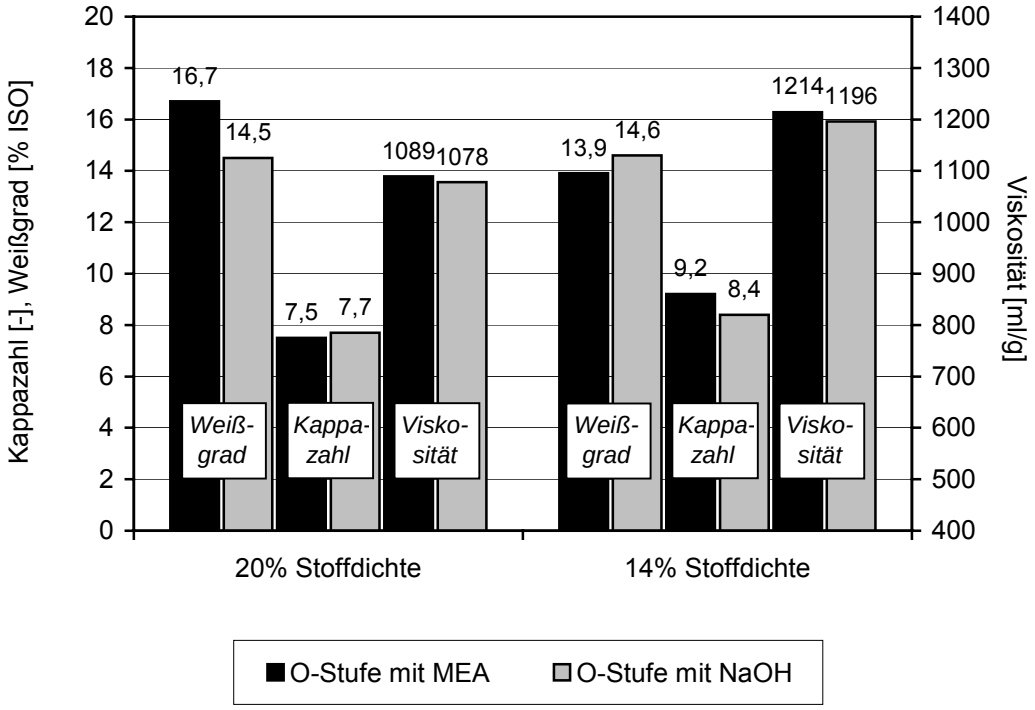

Abbildung 53: Einfluss der Stoffdichte auf die Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

Bezug auf Kappazahl, Viskosität und Weißgrad keine wesentlichen Unterschiede

in Abhängigkeit des gewählten Bleichalkalis auf. Während der Delignifizierungsgrad bei Verwendung von MEA etwas geringer ist, liegt die Zellstoffviskosität geringfügig höher. Durch die milderen Bleichbedingungen bei geringer Stoffdichte (Vergrößerung des die Fasern umhüllenden Wasserfilms als Schutzschicht) wird die Delignifizierung und der Kohlenhydratabbau gegenüber den vorherigen Versuchen reduziert.

Im Vergleich zu MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz mit vergleichbarem Ausgangsligningehalt wird nahezu die gleiche Delignifizierungsrate erreicht. Gewöhnlich ist die Delignifizierungsrate in der Bleiche von Chemiezellstoffen dagegen höher, da die Zugänglichkeit der Fasern für die Bleichchemikalien durch die Entfernung der Hemicellulosen und der Spaltung der kovalenten Lignin-Polysaccharidbindungen in der Vorhydrolyse erhöht wird.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass in der Sauerstoffstufe von Papierzellstoffen aus Fichtenholz eine Substitution der Natronlauge durch MEA ohne Einschränkungen der Zellstoffqualität möglich ist.

2.2.3.2 Buchenholz

Um den Einfluss unterschiedlicher Aufschlussgrade der ungebleichten Ausgangszellstoffe auf die Qualität der Zellstoffe nach der Sauerstoffstufe zu prüfen, wurden drei Zellstoffe mit unterschiedlichen Ausgangskappazahlen von 21,8, 17,0 und 13,2 unter Zusatz von je 10% und 60% MEA bzw. 2% und 4% NaOH bei einer Stoffdichte von 20% gebleicht. Die übrigen Bleichparameter entsprachen den auf Seite 137 angegebenen Standardbedingungen und wurden in allen Versuchen konstant gehalten. Die Eigenschaften der verschiedenen Ausgangszellstoffe sind in Tabelle 32, Versuchsbedingungen und Analyseergebnisse der sauerstoffgebleichten Zellstoffe in Tabelle 33 dargestellt.

Tabelle 32: Charakterisierung der ungebleichten Ausgangszellstoffe für die Untersuchungen der Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz

Ausg.-zellstoff	Tempe-ratur [°C]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Gutstoff*1 [%]	Cellulose abs. [%]	Cellulose rel. [%]	Hemic. abs. [%]	Hemic. rel. [%]	Rückstand [%]
Bu 55	165	21,8	1335	14,8	63,6	66,8	67,9	31,6	32,2	1,8
Bu 56	175	17,0	1327	15,4	62,1	66,0	67,1	32,3	32,9	1,9
Bu 57	185	13,2	1182	15,0	56,2	67,3	67,8	32,0	32,2	1,7

x*[1]: 0% Splitter; Aufschlussbedingungen: 70min Aufheizen; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 33: Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz mit MEA bzw. NaOH als Bleichalkali

Ausgangszellstoff	MEA [%]	NaOH [%]	Kappazahl [-]	Delignfz.grad [%]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
Bu 55	10	-	12,5	43	1096	22,7	87,5	11,2	9,8
	60	-	11,5	47	1138	27,6	87,1	11,7	10,7
	-	2	12,2	44	1161	22,4	90,0	12,3	9,4
	-	4	8,0	63	1029	32,1	85,2	12,8	9,6
Bu 56	10	-	9,7	56	1092	27,5	95,8	10,7	10,1
	60	-	9,5	56	1096	29,5	94,3	11,7	11,3
	-	2	9,1	58	1083	30,7	98,4	10,6	10,2
	-	4	8,5	61	906	36,6	96,0	12,2	12,3
Bu 57	10	-	7,4	66	932	25,4	89,3	11,2	10,6
	60	-	6,6	70	953	28,6	92,3	11,6	10,9
	-	2	6,9	68	976	24,5	91,9	12,3	9,9
	-	4	5,7	74	873	32,6	91,2	12,7	10,1

Bleichbedingungen: 20% Stoffdichte, 30+60min, übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Aus Abbildung 54 wird deutlich, dass der Delignifizierungsgrad nach der O-Stufe sowohl bei Verwendung von MEA als auch von NaOH als Bleichalkali mit zunehmenden Aufschlussgrad der ungebleichten Zellstoffe ansteigt. In Abhängigkeit der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis ergibt die Delignifizierungsrate (DR) folgende Reihenfolge:

DR MEA 10% < DR NaOH 2% ↔ DR MEA 60% « DR NaOH 4%.

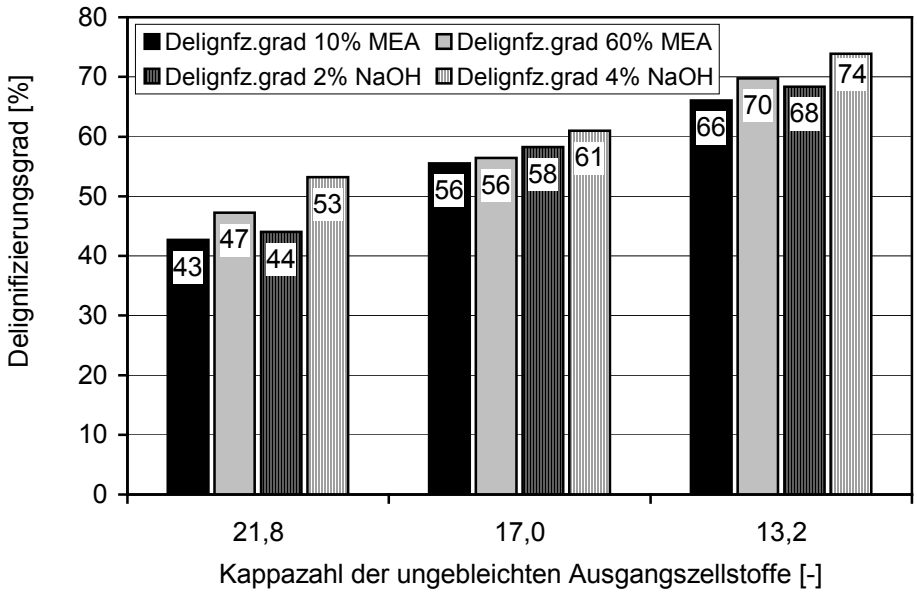

Abbildung 54: Einfluss des Aufschlussgrades der ungebleichten Ausgangszellstoffe aus Buchenholz auf den Delignifizierungsgrad nach der Sauerstoffbleiche in Abhängigkeit der Einsatzmenge verwendeten Bleichalkalis

In Abbildung 55 ist die Selektivität der Sauerstoffbleiche der verschiedenen Zellstoffe in Abhängigkeit des verwendeten Bleichalkalis dargestellt. Der Ausgangszellstoff mit der höchsten Kappazahl von 21,8 kann unter Zusatz von 10% und 60% MEA sowie 2% NaOH nicht ausreichend delignifiziert werden, während sich die beiden Zellstoffe mit niedrigerem Ausgangsligningehalt vor der Bleiche unter diesen Bedingungen hingegen ausreichend auf Kappazahlen unter 10 delignifizieren lassen. Bei Verwendung von 4% NaOH kann die Ligninentfernung in allen Zellstoffen deutlich gesteigert werden, wobei dies mit einem drastischen Abfall der Zellstoffviskosität verbunden ist.

Während ein steigender Alkalieinsatz im O_{NaOH}-System erwartungsgemäß mit einem Abbau des Polymerisationsgrades der Celluloseketten einhergeht, ist dies bei Einsatz von MEA mit einem Anstieg der Zellstoffviskosität verbunden. Dieses Phänomen konnte in der Bleiche zur Herstellung von Chemiezellstoffen aus Buchenholz ebenfalls beobachtet werden (mögliche Ursache siehe dort).

Mit Ausnahme eines NaOH-Einsatzes von 4% weist die Sauerstoffbleiche der unterschiedlichen Ausgangszellstoffe in Abhängigkeit des eingesetzten Bleichalkalis keine großen Unterschiede hinsichtlich der Selektivität auf.

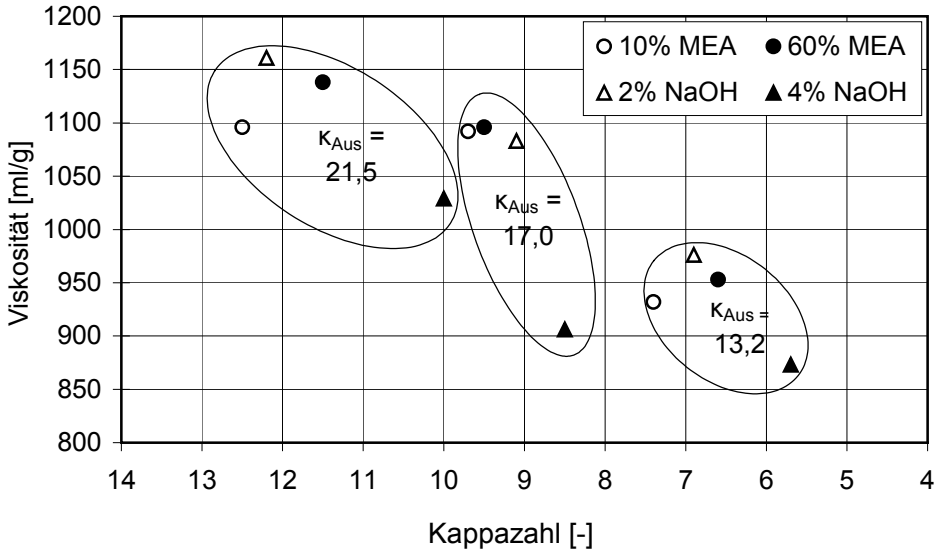

Abbildung 55: Selektivität der Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit eines unterschiedlichen Ausgangsligningehaltes vor der Bleiche und der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis

Abbildung 56 zeigt die Entwicklung des Weißgrads der verschiedenen Zellstoffe Wie in den anderen Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche von MEA-Zellstoffen liegt der Weißgrad sowohl bei Verwendung von MEA als auch von NaOH auf einem sehr niedrigen Niveau. In Abhängigkeit der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis werden in der Sauerstoffbleiche des Zellstoffes mit einer Ausgangskappazahl von 17 jeweils die höchsten Weißgrade erzielt. Im Vergleich zu einer Sauerstoffbleiche mit 2% NaOH zeigen die mit O_{MEA} gebleichten Zellstoffe ähnliche bzw. höhere Weißgrade bis maximal 30%. Die unter Einsatz von 4% NaOH erzielten Weißgrade mit Werten bis 37% können in einer Sauerstoffbleiche mit MEA hingegen nicht erreicht werden.

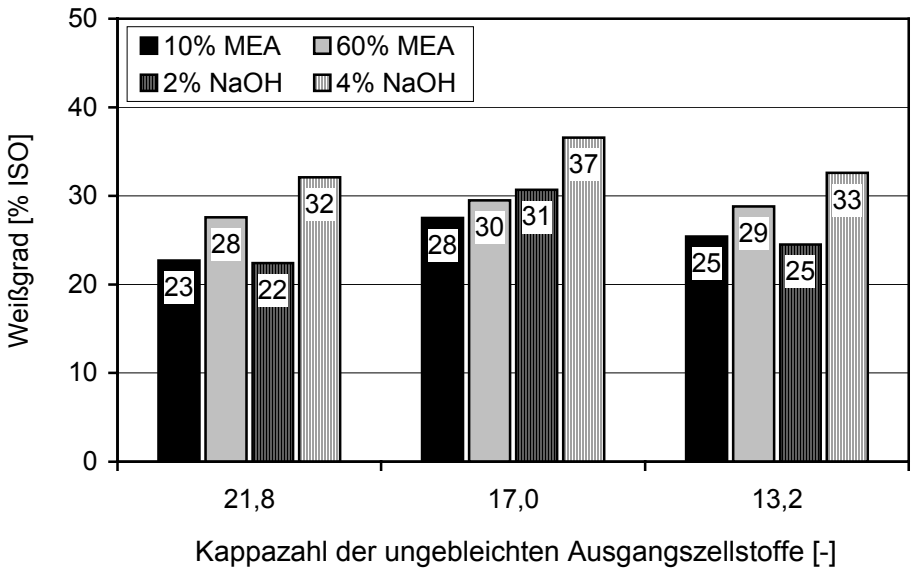

Abbildung 56: Weißgrad der sauerstoffgebleichten MEA-Papierzellstoffe aus Buchenholz in Abhängigkeit der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis und des Aufschlussgrades der ungebleichten Ausgangszellstoffe

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass der Einsatz von MEA anstelle von NaOH zu keinerlei Verlusten hinsichtlich der Zellstoffqualität führt. Der MEA-Aufschluss von Buchenholz sollte auf Kappazahlen von mindestens 17 geführt werden, um den Bleichaufwand in wirtschaftlichen Grenzen zu halten. Höhere Aufschlussgrade steigern den Delignifizierungsgrad in einer anschließenden O-Stufe, führen andererseits aber zu einer Verschlechterung des Weißgrades und zu einem stärkeren Abbau der Kohlenhydrate. Für weitere Bleichversuche wurde daher der Buchenzellstoff 5601 als Ausgangsmaterial ausgewählt.

2.2.4 Festigkeitseigenschaften

2.2.4.1 Fichtenholzzellstoffe

Die Festigkeiten der nach dem MEA-Verfahren hergestellten Papierzellstoffe aus Fichtenholz wurden anhand eines ungebleichten Zellstoffs und nach einer OQOPAZD- und einer ODPD-Bleiche untersucht. Die Eigenschaften der für die Festigkeitsuntersuchungen verwendeten MEA-Zellstoffe sind in Tabelle 34 dargestellt.

Tabelle 34: Charakterisierung der für die Festigkeitsuntersuchungen verwendeten MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

	Kappa-zahl [-]	Visko sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Gut-stoff [%]	Cellulose abs. [%]	Mannan abs. [%]	Xylan abs. [%]	Cellulose rel. [%]	Mannan rel. [%]	Xylan rel. [%]
ungebleicht	17,3	1239	9,6	62,7	65,5	23,4	8,4	67,3	24,0	8,6
OQ(P_O)AZD-gebleicht	0,1	639	87,9	56,0	66,4	23,7	7,6	68,0	24,3	7,8
DPDP-gebleicht	0,2	1027	84,7	57,9	-	-	-	-	-	-

Der ungebleichte Ausgangszellstoff weist mit knapp 32% einen hohen Gesamthemicellulosengehalt auf, der auch durch die nachfolgende Bleiche nur geringfügig vermindert wird. Die Hemicellulosen werden aufgrund ihres verklebenden und plastifizierenden Effektes für die Ausprägung intensiver Zwischenfaserbindungen bei der Blattbildung verantwortlich gemacht und üben daher insbesondere auf die Reißlänge einen positiven Einfluss aus (Jayme 1961, Rydholm 1967, Page 1969, Bachner et al. 1993). Wie aus Abbildung 57, in die zusätzlich repräsentative Vergleichsdaten eines Kraft- und Sulfitzellstoffes aufgenommen wurden, hervorgeht, verfügt der ungebleichte MEA-Zellstoff mit Werten zwischen 90-112Nm/g entsprechend über bessere Reißfestigkeiten als ein Kraftzellstoff. Neben dem quantitativen Hemicellulosengehalt spielen auch die Verteilung, Art, Struktur, Ladung sowie der Polymerisationsgrad der Hemicellulosen eine wichtige Rolle für die Entwicklung der Reißfestigkeit. (Luce 1964, Walker 1964, Van Koeppen 1964, Makkonen 1966, Rydholm 1967, Laffend 1967, Hoffmann und Patt 1978, Sjöberg 2002, Dahlmann et al. 2003). Infolge des niedrigeren Hemicellulosengehaltes in der Faserwandaußenschicht zeigen Sulfitzellstoffe daher schlechtere Reißfestigkeiten als Kraftzellstoffe.

Im Vergleich zum ungebleichten Ausgangszellstoff wird die Reißfestigkeit der MEA-Zellstoffe nach einer Bleiche nur in geringem Maße reduziert. Sowohl der ECF- als auch der ECF_{light}-gebleichte MEA-Zellstoff erreichen höhere

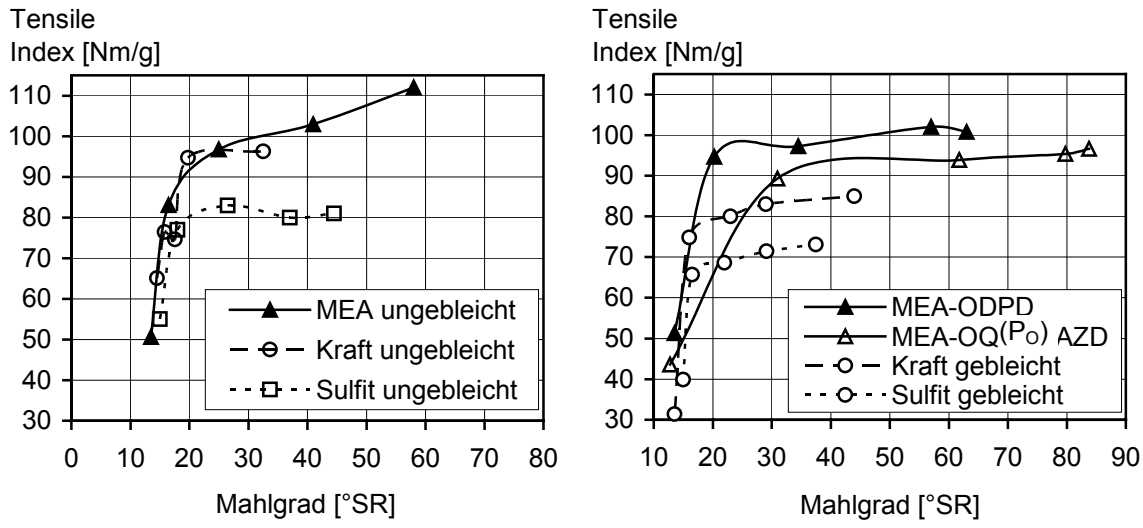

Abbildung 57: Reißfestigkeit in Abhängigkeit des Mahlgrades ungebleichter (links) und gebleichter MEA-Zellstoffe (rechts) im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz

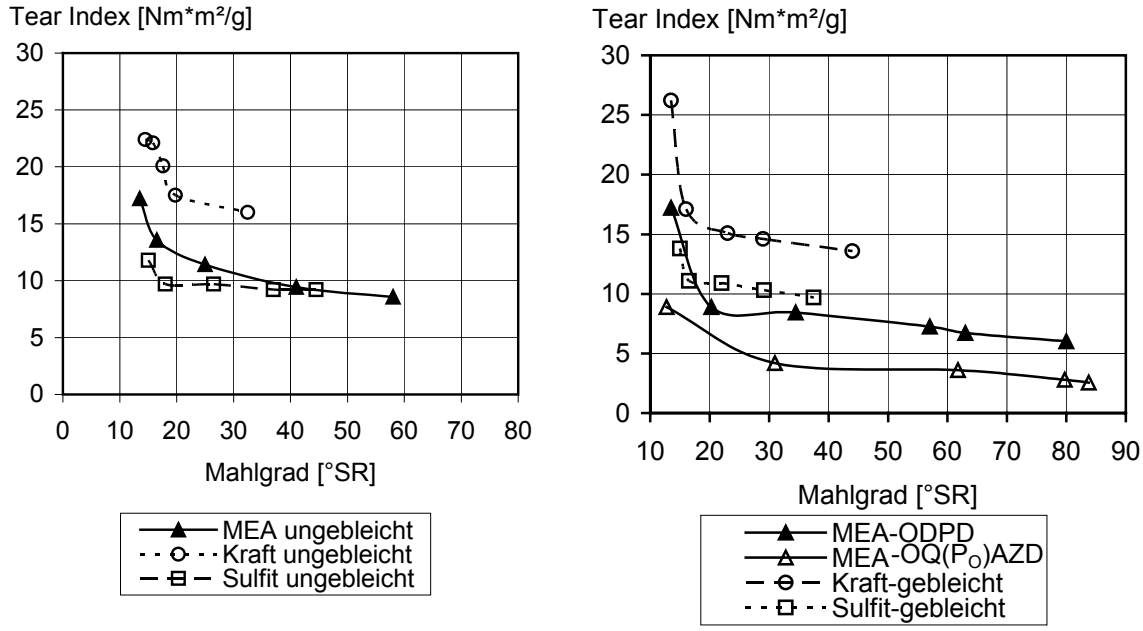

Abbildung 58: Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit des Mahlgrades ungebleichter (links) und gebleichter MEA-Zellstoffe (rechts) im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz

Reißfestigkeiten als herkömmliche Kraft- und Sulfitzellstoffe. Auch wenn der MEA-Zellstoff nach einer OQ(P_O)AZD-Bleiche infolge des oxidativen Celluloseabbaus in der Ozon- und Peroxidstufe eine deutlich niedrigere Viskosität als nach einer ODPD-Bleiche aufweist, wird die Reißfestigkeit im Vergleich zur ODPD-Bleiche nur um etwa 10% verringert. Die in dem Viskositätsabfall zum Ausdruck kommende starke Schwächung der Fasern ist nur von geringem Einfluss auf die Reißfestigkeit, da diese in erster Linie von den Zwischenfaserbindungskräften abhängt. Auf der anderen Seite führt der intensive Angriff auf die Kohlenhydrate während der Ozonstufe zur vermehrten Bildung hydrophiler Gruppen, die sich positiv auf die Entwicklung der Zwischenfaserbindungen auswirken.

Hinsichtlich der Durchreißfestigkeit schneiden die MEA-Zellstoffe dagegen deutlich schlechter ab als Kraftzellstoffe (Abbildung 58). Die im Gegensatz zu den statischen Festigkeiten neben dem Faserverbund maßgeblich durch die Faserlänge und die Fasereigenfestigkeit bestimmte Durchreißindex sinkt insbesondere im Zuge des DP-Abbaus in den mit Ozon gebleichten MEA-Zellstoff stark auf Werte um 4Nm*m²/g ab. Zudem ist die Ausprägung optimaler Durchreißfestigkeiten im Vergleich zur Reißfestigkeit an einen geringeren optimalen Hemicellulosengehalt der Zellstoffe gebunden. Übermäßig hohe Hemicellulosenanteile können sich daher negativ auf die Durchreißfestigkeit auswirken, wie Untersuchungen von Lima et al. (2003) bestätigen. Der ungebleichte MEA-Zellstoff entwickelt daher trotz der relativ hohen Viskosität nur niedrige, mit den weniger festen Sulfitzellstoffen vergleichbare Durchreißfestigkeitswerte um 9Nm*m²/g. Die geringere Durchreißfestigkeit von Sulfitzellstoffen hängt mit dem durch die saure Hydrolyse bedingten niedrigen DP in den äußeren Zellwandbereichen zusammen.

Ein den MEA-Zellstoffen ähnliches Festigkeitsverhalten beschreiben Kibblewhite und Bawden (1989) für ungebleichte Neutralsulfit-AQ-Fichtenzellstoffe, die mit 20% ebenfalls einen höheren Hemicellulosengehalt als gewöhnliche Sulfitzellstoffe aufwiesen und sehr hohe Reißlängen bei niedrigen Durchreißfestigkeiten besaßen.

Aus dem in Abbildung 59 dargestellten Tear-Tensile-Diagramm geht hervor, dass das Festigkeitspotential ungebleichter MEA-Zellstoffe zwischen dem von Kraft- und Sulfitzellstoffen liegt. Nach der Ozonbleiche weisen die MEA-Zellstoffe aufgrund der starken Faserschwächung ein geringeres Festigkeitspotential als Sulfitzellstoffe auf. Demnach zeigt eine Bleichsequenz unter Verwendung des weniger selektiv wirkenden Ozons bereits bei Einsatzmengen von 0,3% Ozon/ atro Holz einen äußerst ungünstigen Einfluss auf die

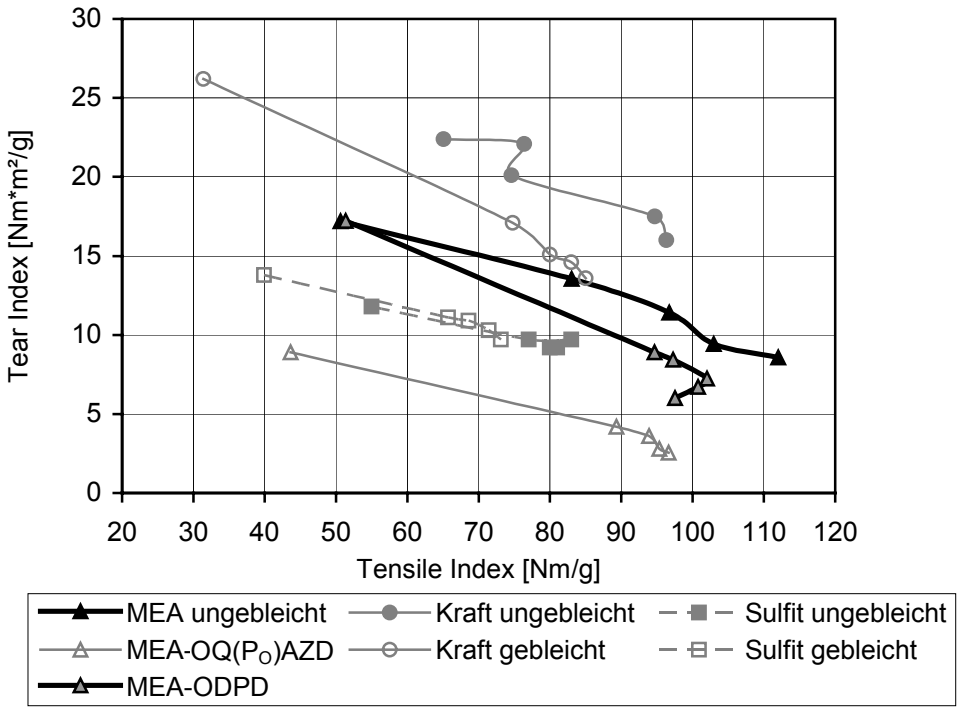

Abbildung 59: Verhältnis von Durchreißfestigkeit zu Reißfestigkeit von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz

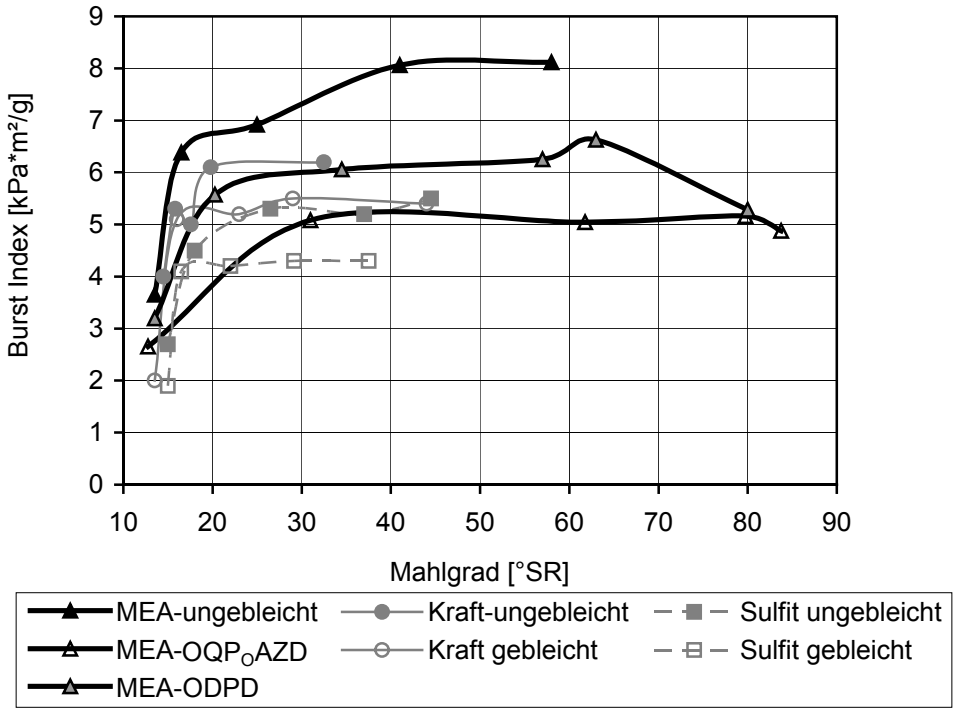

Abbildung 60: Berstfestigkeit in Abhängigkeit des Mahlgrades von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz

Festigkeitseigenschaften der Zellstoffe. Der ODPD-gebleichte MEA-Zellstoff verfügt hingegen über ein zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffqualitäten liegendes Festigkeitspotential.

Die Berstfestigkeit von Zellstoffen verhält sich als Kombination aus Zug- und Dehnungseigenschaften ähnlich wie die Reißfestigkeit. Aus Abbildung 60 geht hervor, dass die MEA-Zellstoffe sowohl vor als auch nach der Bleiche mit Werten zwischen 7-8kPa*m²/g bzw. 5-6,5kPa*m²/g außerordentlich hohe Berstfestigkeiten im Vergleich zu herkömmlichen Zellstoffen aufweisen.

2.2.4.2 Buchenholzzellstoffe

Die Festigkeitseigenschaften eines MEA-Papierzellstoffs aus Buchenholz wurden vor und nach einer OQP_ODPD-Bleiche untersucht. Daten zu Kappazahl, Viskosität und Weißgrad sowie zur Zusammensetzung der Zellstoffe sind in Tabelle 35 zusammengestellt.

Tabelle 35: Charakterisierung der für die Festigkeitsuntersuchungen verwendeten MEA-Papierzellstoffe aus Buchenholz

Zellstoff	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Gut-stoff [%]	Cellulose abs. [%]	Mannan abs. [%]	Xylan abs. [%]	Cellulose rel. [%]	Mannan rel. [%]	Xylan rel. [%]
ungebleicht	14,9	1176	11,9	59,4	66,1	2,5	29,5	66,1	2,5	29,5
OQ(P_O)DPD-gebleicht	2,9	912	90,4	48,1	72,3	2,6	25,1	72,3	2,6	25,1

Der ungebleichte MEA-Papierzellstoff aus Buchenholz weist mit einem Anteil von 32% einen ebenso hohen Hemicellulosengehalt auf wie der für die Festigkeitsuntersuchungen verwendete Zellstoff aus Fichtenholz. Aus Abbildung 61 und Abbildung 62, in denen die Zug- und Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit des Mahlgrades dargestellt ist, geht hervor, dass der MEA-Zellstoff sowohl vor als auch nach der Bleiche mit Reißfestigkeiten zwischen 60-70Nm/g und Durchreißfestigkeiten zwischen 7-9Nm*m²/g qualitativ zwischen Kraft- und Sulfitzellstoffen liegt. Der gegenüber den herkömmlichen Verfahren hohe Hemicellulosengehalt der MEA-Buchenzellstoffe zeigt im Unterschied zu MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz demnach keinen besonderen positiven Effekt auf die Reißfestigkeit.

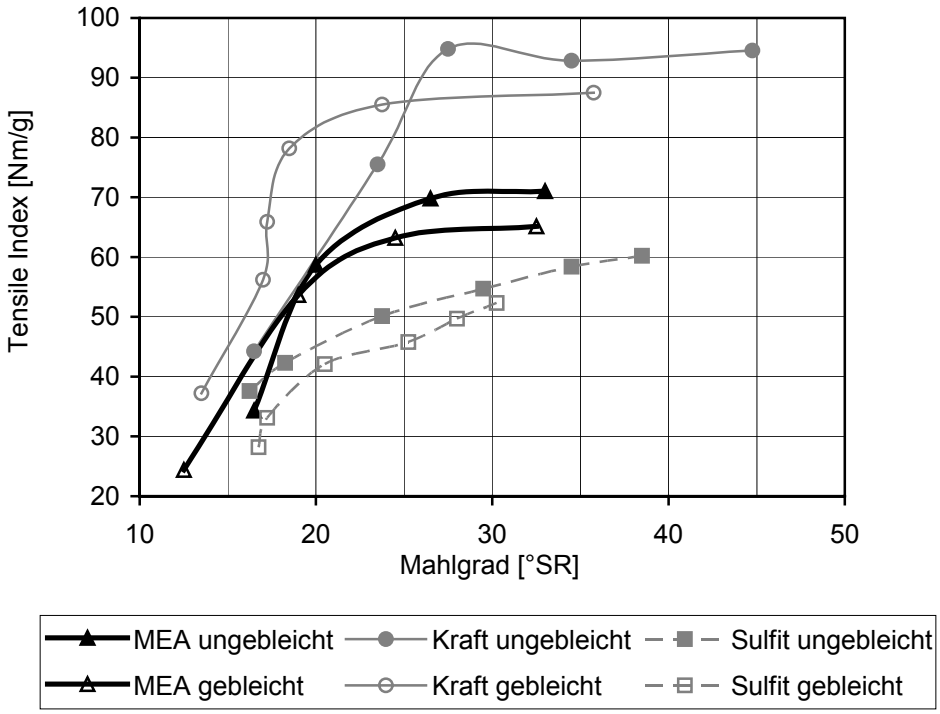

Abbildung 61: Reißfestigkeit in Abhängigkeit des Mahlgrades von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Sulfat- und Sulfitzellstoffen aus Buchenholz

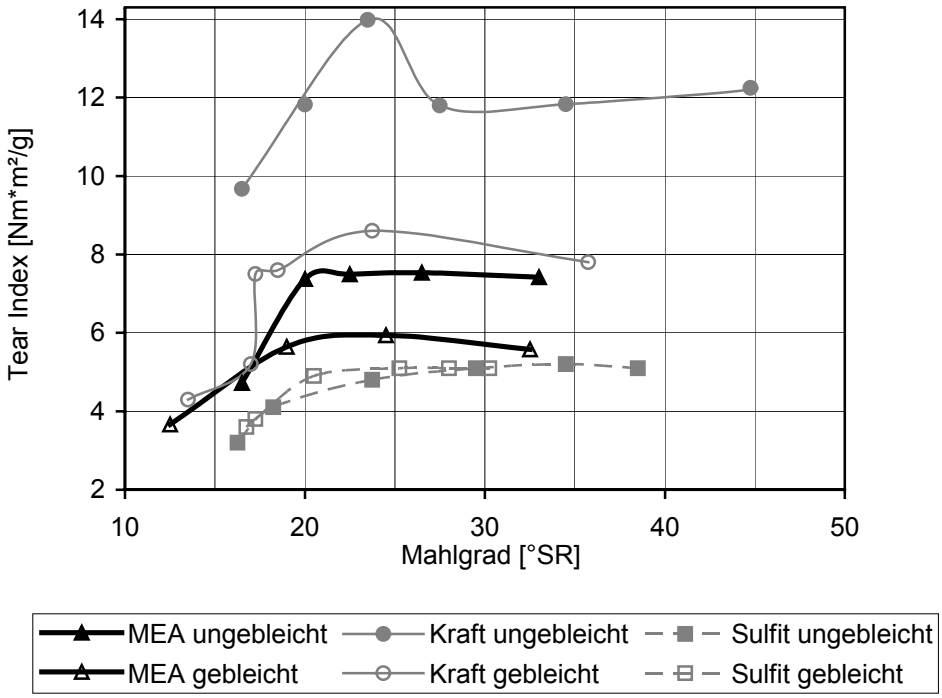

Abbildung 62: Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit des Mahlgrades von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Sulfat- und Sulfitzellstoffen aus Buchenholz

Das in Abbildung 63 dargestellte Tear-Tensile Diagramm zeigt die für Laubholzzellstoffe typische Festigkeitsentwicklung. Während die Durchreißfestigkeit von Nadelholzzellstoffen mit ansteigender Reißlänge bzw. ansteigender Anzahl von Zwischenfaserbindungen infolge der zunehmenden Faserschädigung abnimmt, steigt die Durchreißfestigkeit bei Zellstoffen aus Laubhölzern zunächst an. Dieser Unterschied wird auf die im Gegensatz zu Nadelholzzellstoffen kürzeren Fasern der Laubhölzer zurückgeführt. Aufgrund der geringeren Faserlänge sind die Fasern im Blattgefüge weniger intensiv ineinander verwoben. Bei geringen Mahlgraden, d.h. geringerer Anzahl von Zwischenfaserbindungen werden beim Durchreißen des Papiers daher bevorzugt intakte Fasern aus dem Blattgefüge herausgezogen, bevor diese durch Bruch versagen. Mit ansteigender Reißlänge und vermehrter Ausbildung von Zwischenfaserbindungen wird das Ausziehen intakter Fasern zunehmend erschwert, was mit einer Erhöhung der Durchreißfestigkeit verbunden ist. Durch verstärkte Faserbrüche infolge ansteigender Faserschädigung im zunehmend gebundenen Papier nimmt die Durchreißfestigkeit anschließend wieder ab.

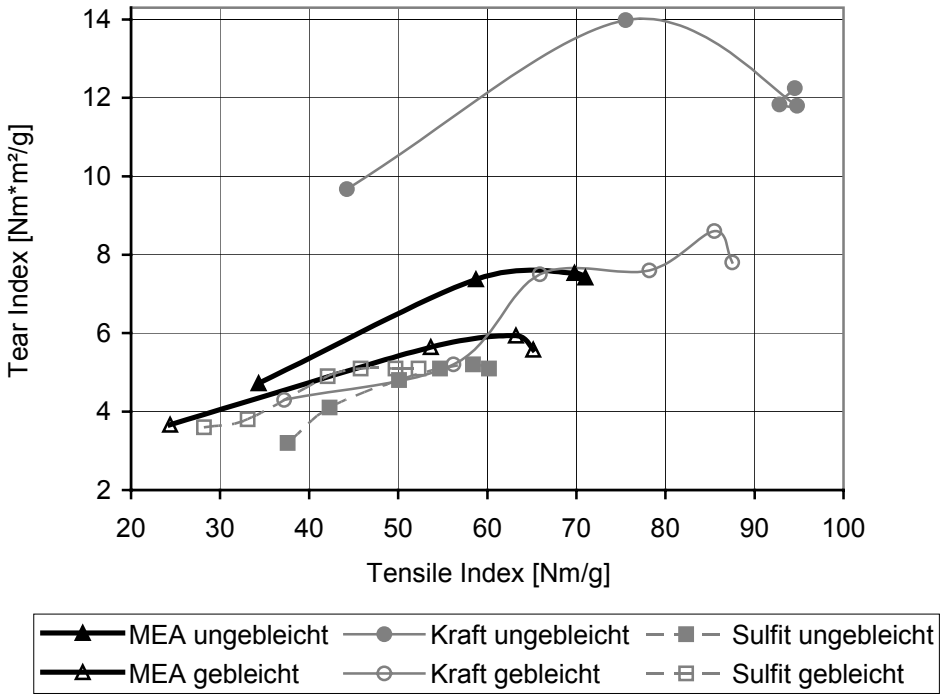

Abbildung 63: Verhältnis von Durchreißfestigkeit zu Reißfestigkeit von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Sulfat- und Sulfitzellstoffen aus Buchenholz

Wie der aus Fichtenholz hergestellte MEA-Zellstoff besitzt der ungebleichte Buchen-MEA-Zellstoff bei definiertem Reißfestigkeitsindex eine höhere Durchreißfestigkeit als ungebleichte Sulfitzellstoffe, aber eine niedrigere Durchreißfestigkeit als ungebleichte Kraftzellstoffe.

Insgesamt ergeben die Untersuchungen, dass MEA-Zellstoffe hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften zwischen den Sulfat- und Sulfitzellstoffen einzuordnen sind. Während MEA-Zellstoffe aus Fichtenholz sowohl ungebleicht als auch gebleicht höhere Reißfestigkeiten als Kraftzellstoffe aufweisen, liegen die Durchreißfestigkeiten insbesondere nach einer Bleiche unter Anwendung von Ozon niedriger als bei Sulfitzellstoffen. Dieses Festigkeitsverhalten kann auf den hohen Hemicellulosengehalt der Zellstoffe zurückgeführt werden, der sich einerseits positiv auf die maßgeblich durch die Zwischenfaserbindungskräfte geprägte Reißlänge auswirkt, andererseits jedoch die Durchreißfestigkeiten nachteilig beeinflusst.

Bei ungebleichten und gebleichten MEA-Zellstoffen aus Buchenholz liegen dagegen sowohl Reiß- als auch Durchreißfestigkeiten zwischen der Qualität von Kraft- und Sulfitzellstoffen. Ein besonderer Effekt des hohen Hemicellulosengehaltes der Zellstoffe auf das Festigkeitsverhalten der daraus hergestellten Papiere kann nicht festgestellt werden. Im Vergleich zu MEA-Zellstoffen aus Fichtenholz fällt hier die Differenz zum Hemicellulosengehalt von nach anderen Verfahren hergestellten Zellstoffen aber auch geringer aus.

2.2.5 MEA-Aufschluss von Einjahrespflanzen

Zur Herstellung von Zellstoffen aus Einjahrespflanzen wird industriell hauptsächlich das Soda-Verfahren angewandt. Seltener erfolgt der Aufschluss nach dem Sulfat- und Sulfitprozess (Atack et al. 1980 und Paavilainen et al. 1996). Obwohl Einjahrespflanzen einige Vorteile für die Papierherstellung aufweisen, ist ihr Einsatz vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen weniger attraktiv als die Verwendung von Holz. Neben niedrigeren Zellstoffausbeuten kann der hohe Silikatgehalt der Einjahrespflanzen Schwierigkeiten bei der Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien verursachen. Aufgrund der destillativen Rückgewinnung von MEA besteht dieses Problem bei Anwendung des MEA-Verfahrens hingegen nicht. Im Vergleich zu den herkömmlichen Aufschlussverfahren können darüber hinaus die Eigenschaften dieses Rohstoffs insbesondere im MEA-Verfahren positiv genutzt werden. Die gegenüber Holz leichtere Delignifizierbarkeit sowie die daraus resultierenden geringeren Aufschlusszeiten und niedrigeren Aufschlusstemperaturen wirken sich möglicherweise positiv auf den MEA-Verbrauch und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aus. Insbesondere im Vergleich zu Zellstoffen aus Nadelholz sind Einjahrespflanzenzellstoffe zudem leichter bleichbar, was ebenfalls zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit beiträgt. Um die Eignung des MEA-Verfahrens für den Aufschluss von Einjahrespflanzen zu prüfen, wurde daher der Einsatz Weizenstroh, Reisstroh und Bagasse untersucht.

Die Einjahrespflanzen wurden 60 Minuten bei einer Temperatur zwischen 160-170°C und einem MEA:Holz-Verhältnis von 6:1 im 15-L-Drehkocher aufgeschlossen. Zu Vergleichszwecken wurden Referenzkochungen nach dem Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ (alkalischen Sulfitverfahren mit Anthrachinon)-Verfahren durchgeführt.

Versuchsdaten und Ergebnisse zum Aufschluss von Weizenstroh sind in Abbildung 64 dargestellt. Während im MEA-Verfahren die höchste Gutstoffausbeute erzielt wird, liegt der Weißgrad insbesondere im Vergleich zu dem nach dem AS-AQ-Verfahren hergestellten Zellstoff niedriger. Im Hinblick auf Kappazahl und Viskosität wird bei Anwendung des MEA-Verfahrens eine ähnliche Qualität erreicht wie nach einem Soda-AQ-Aufschluss. Im Vergleich zu dem in der Industrie eingesetzten Soda-Verfahren wird mit Ausnahme des Weißgrads eine bessere Qualität erzielt. Bei höherer Ausbeute verfügt der MEA-Zellstoff über eine niedrigere Kappazahl und höhere Zellstoffviskosität.

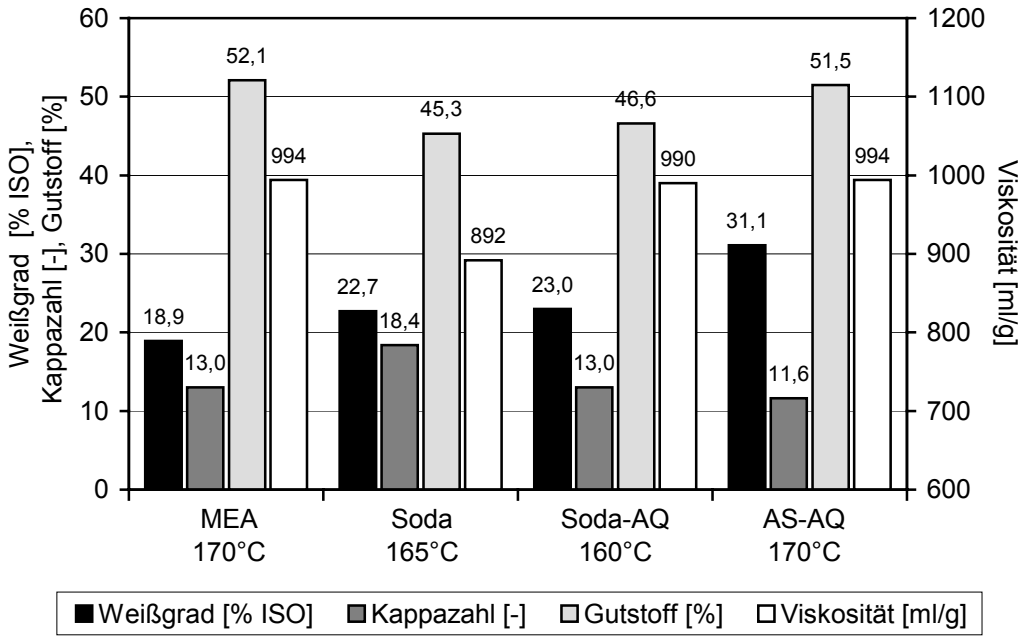

Abbildung 64: MEA-Aufschluss im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren bei Einsatz von Weizenstroh

siehe Tabelle 78 im Anhang, übrige Reaktionsbedingungen: Standard

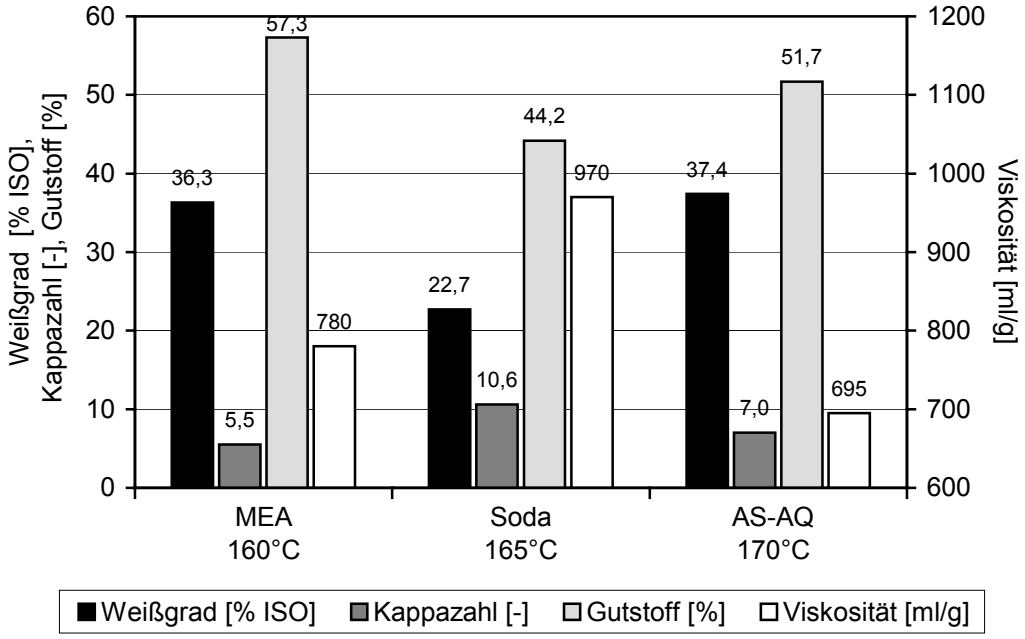

Abbildung 65: MEA-Aufschluss im Vergleich zum Soda- und AS-AQ-Verfahren bei Einsatz von Reisstroh

siehe Tabelle 79 im Anhang, übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Die Qualität der bei Einsatz von Reisstroh erhaltenen Zellstoffe ist in Abbildung 65 dargestellt. Im Vergleich zum Soda- und AS-AQ-Verfahren liefert das MEA-Verfahren die beste Zellstoffqualität. Bei höherem Aufschlussgrad wird die weitaus höchste Ausbeute erzielt. Auch der Weißgrad liegt in diesem Fall mit 36,3% auf einem hohen Niveau. Während die nach dem MEA-Verfahren hergestellten Zellstoffe die Viskosität von AS-AQ-Zellstoffen übertreffen, ist die Viskosität im Vergleich zu den Soda-Zellstoffen aufgrund des erheblich höheren Aufschlussgrades niedriger.

Auch der in Abbildung 66 dargestellte MEA-Aufschluss von Bagasse liefert wesentlich höhere Ausbeuten als der industriell angewandten Soda-Prozess. Das Verhältnis von Viskosität zu Kappazahl der Zellstoffe ist in beiden Verfahren ähnlich.

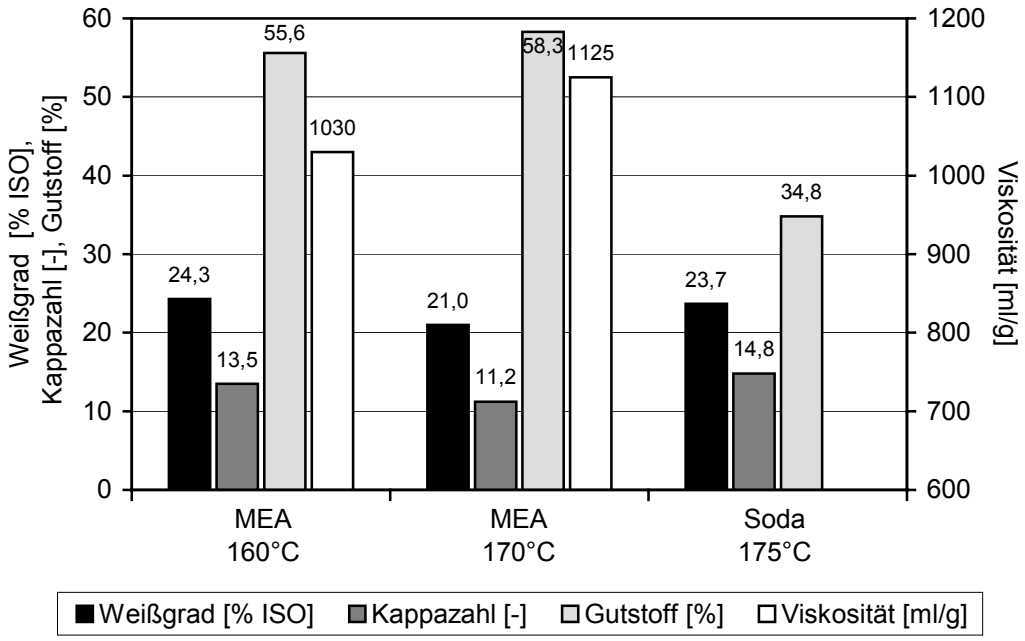

Abbildung 66: MEA-Aufschluss im Vergleich zum Soda-Verfahren bei Einsatz von Bagasse

siehe Tabelle 80 im Anhang, übrige Reaktionsbedingungen: Standard

2.2.6 Bleiche und Festigkeitseigenschaften der Einjahrespflanzenzellstoffe

Nach dem MEA-Aufschluss wurden die Zellstoffe unter den in Tabelle 36 angebenden Reaktionsbedingungen gebleicht. Der Weizenstrohzellstoff konnte mit Hilfe einer OAZP-Sequenz unter Einsatz von 3% NaOH, 0,5% Ozon und 3% Peroxid auf einen Weißgrad von 82,8% gebleicht werden. Die Zellstoffe aus Reisstroh und Bagasse wurden hingegen in einer O(AQD)(EP)DP-Sequenz unter Einsatz von je 0,4% Chlordioxid in der ersten und zweiten D-Stufe und mit 1% bzw. 2% Peroxid in der ersten bzw. zweiten P-Stufe gebleicht. Während der Reisstrohzellstoff nach der Bleiche einen Weißgrad von knapp 82% aufweist, wurde in der Bleiche des Bagassezellstoffs ein Weißgrad von nur 79% erzielt. Angesichts der erzielten Weißgrade ist ein verhältnismäßig hoher Chemikalieneinsatz für die Bleiche dieser Zellstoffe erforderlich.

Tabelle 36: Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Einjahrespflanzen

Roh-stoff	Bleichstufen					Weiß-grad [% ISO]	Visko-sität [ml/g]	Aus-beute [%]
Weizenstroh	O	AZ			P	82,8	690	44,79
	3% NaOH	0,5% O_3			3% H_2O_2, 2,25% NaOH, O,2% $MgSO_4$			
Reisstroh	O	AQD	EP	D	P	81,8	796	49,05
	20% MEA	0,4% ClO_2, 0,1 %DTPA, 70°C, 2 Std.	1% H_2O_2, 1% NaOH, 70°C, 1Std.	0,4% ClO_2, 0,1 DTPA, 70°C, 2 Std.	2% H_2O_2, 1,8% NaOH, 0,05% DTPMP, 0,1% $MgSO_4$, 70°C, 2 Std.			
Bagasse	O	AQD	EP	D	P	78,7	871	55,07
	20% MEA	0,4% ClO_2, 0,1 DTPA, 70°C, 2 Std.	1% H_2O_2, 1% NaOH, 0,05% DTPMP, 0,1% $MgSO_4$, 70°C, 2Std.	0,4% ClO_2, 0,1 DTPA, 70°C, 2 Std.	2% H_2O_2, 1,8% NaOH, 0,2% $MgSO_4$, 70°C, 2Std.			

Aus den in Tabelle 76 dargestellten Tear-Tensile-Diagrammen wird deutlich, dass die MEA-Zellstoffe im Vergleich zu Soda-, Soda-AQ- und ASA-Zellstoffen über gute Festigkeitseigenschaften verfügen. Während die MEA-Zellstoffe aus Weizenstroh mit Durchreißfestigkeiten zwischen 4,9-5,4mN*m²/g ähnliche Festigkeiten wie ASA-Weizenstrohzellstoffe aufweisen und damit das

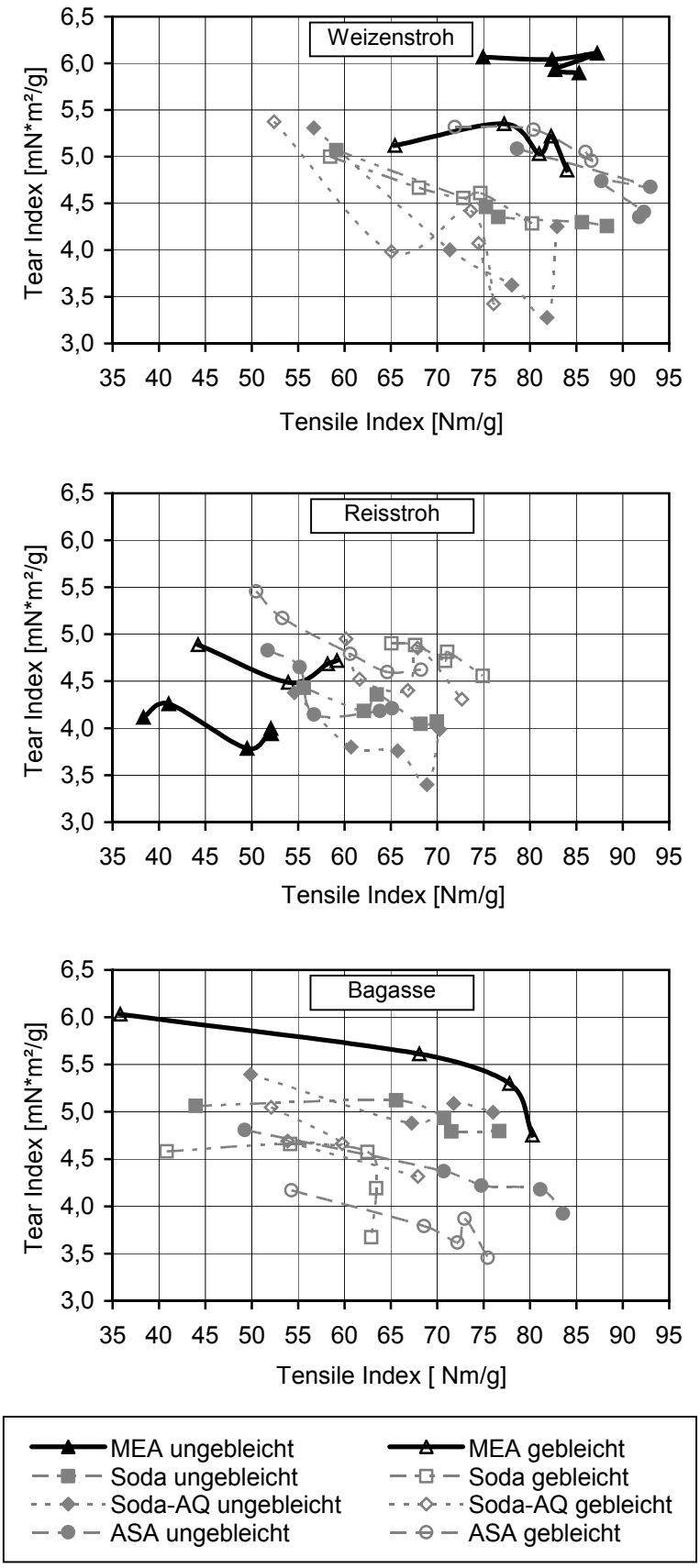

Abbildung 67: Festigkeitseigenschaften der MEA-Zellstoffe aus Weizenstroh, Reisstroh und Bagasse im Vergleich zu Referenzzellstoffen

Festigkeitsniveau der nach dem Soda- und Soda-AQ-Verfahren hergestellten Zellstoffen deutlich übertreffen, sind die Festigkeitsunterschiede der verschiedenen Reisstrohzellstoffe weniger stark ausgeprägt. Alle Reisstrohzellstoffe weisen nach der Bleiche bessere mechanische Festigkeiten auf als im ungebleichten Zustand. Mit Durchreißfestigkeiten um 4,6mN*m²/g verfügt der gebleichte MEA-Reisstrohzellstoff im Vergleich zu den Referenzzellstoffen über ein durchschnittliches Festigkeitspotential. Der MEA-Zellstoff aus Bagasse entwickelt im Vergleich zu allen anderen Bagassezellstoffen mit einer Durchreißfestigkeit zwischen 5,3-5,7mN*m²/g die besten Festigkeitseigenschaften. Ingesamt erreichen MEA-Zellstoffe aus Weizenstroh und Bagasse eine den MEA-Zellstoffen aus Buchenholz gleichwertige Qualität und übersteigen dabei das Festigkeitspotential von Laubholzsulfitzellstoffen. Alkalisch aufgeschlossene Zellstoffe verfügen gewöhnlich ohnehin über höhere Durchreißfestigkeiten.

Insgesamt bietet das MEA-Verfahren bei Einsatz von Einjahrespflanzen eine konkurrenzfähige Alternative zum industriell am weitesten verbreiteten Soda-Prozess und liefert insbesondere im Hinblick auf die Ausbeuten deutliche Vorteile.

2.3 Bilanzierung der im (VH-) Aufschlussprozess auftretenden MEA-Verluste

Nach Schätzungen der an dem MEA-Projekt beteiligten Industriepartner aus dem Jahr 2002 ist die Wirtschaftlichkeit ein kritischer Punkt des MEA-Verfahrens. Demnach können Anlagen mit einer Produktionskapazität von deutlich über 100.000 jato ohne Verwertung der Nebenprodukte nicht wirtschaftlich betrieben werden. Ein neues Verfahren sollte hingegen grundsätzlich auch ohne Nebenproduktverwertung rentabel sein, da die Vermarktung von Nebenprodukten aufgrund der zum Teil erheblich schwankenden Absatzpreise kritisch ist. Hinzu kommt das Risiko einer möglichen Abhängigkeit der Zellstoffqualität von den Verwertungschancen der Nebenprodukte.

Aufgrund der Erfahrungen mit anderen Holzaufschlussprozessen auf Basis organischer Lösungsmittel und den Untersuchungen von Wallis (1978a,b und 1980) muss davon ausgegangen werden, dass einer der wesentlichen Einflussfaktoren auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens der MEA-Verbrauch während der Delignifizierungsstufe ist. Diese Chemikalienverluste resultieren zum einen aus den vielfältigen Reaktionen, die MEA während der Delignifizierung mit den Holzbestandteilen, vornehmlich Lignin, eingeht (Wallis 1976). Zum anderen kommt es nach Angaben von Wallis (1978b) bei Überschreiten des Siedepunktes von MEA bei einer Temperatur von 171°C zu einer thermischen Zersetzung des Amins. Zuverlässige Daten liegen bisher dazu jedoch nicht vor. Um verlässliche Aussagen zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens treffen zu können, ist es daher notwendig, die während des MEA-Prozesses auftretenden MEA-Verluste zu bilanzieren. Dazu musste zunächst eine Methode zur Quantifizierung von MEA in Ablaugen bzw. Waschwässern entwickelt werden.

Die Bilanzierung des MEA-Verbrauchs während der Delignifizierungsstufe erfolgte mit Hilfe einer gaschromatographischen Analyse des MEA-Restgehalts in den nach dem Aufschluss erhaltenen Ablaugen. Die auftretenden MEA-Verluste wurden in Abhängigkeit des eingesetzten Rohstoffes (Buchen- und Fichtenholz), der Aufschlusstemperatur sowie an frischem und vorhydrolysiertem Material untersucht. Dazu wurde der MEA-Aufschluss bei Einsatz von Buchenholz bei einer Temperatur von jeweils 165°C, 175°C und 185°C und einer konstanten Aufschlussdauer von 3 Stunden durchgeführt. Das Fichtenmaterial wurde bei 175°C 6 Stunden und bei 185°C 4 Stunden mit MEA aufgeschlossen. Es wurden jeweils Doppelversuche vorgenommen.

Um Bilanzierungsverluste durch im Umwälzungssystem verbliebene Laugenreste auszuschließen, wurden die Versuche im Drehkocher durchgeführt. In diesem

Kocher können gleichzeitig bis zu vier 1-Liter-Autoklaven eingesetzt werden. Dadurch konnten pro Holzart und Aufschlusstemperatur je zwei Doppelversuche mit frischem und vorhydrolysierten Material unter identischen Temperaturbedingungen durchgeführt werden.

Das vorhydrolysierte Material wurde einheitlich in großer Charge im MK-System mit Laugenumwälzung hergestellt. Die Vorhydrolyse wurde unter den in Tabelle 45 auf Seite 134 angegebenen Standardbedingungen durchgeführt. Der Aufschluss erfolgte in 100g-Chargen. Die sorgfältige Aufarbeitung des Autoklaveninhalts zur vollständigen Erfassung des nach der Kochung vorhandenen restlichen MEA wird unter Punkt 3.3 beschrieben.

Die Zellstoffe wurden im Hinblick auf Ausbeute, Kappazahl, Viskosität und Weißgrad analysiert. Die aus der gaschromatographischen Analyse der Ablauge und Waschabwässer berechneten MEA-Bilanzen sind in Tabelle 37 bis Tabelle 40 dargestellt.

Tabelle 37: MEA-Bilanz bei Herstellung von Papierzellstoffen aus Fichtenholz

Zeile	T_{max} im Aufschluss [°C]	175		185	
	Versuchsnummer	73.01	74.01	67.01	68.01
	Weißgrad [% ISO]	11,6	10,9	12,8	12,1
	Kappazahl [-]	50,4	51,8	46,8	48,4
	Viskosität [ml/g]	664	618	694	666
	Ligninabbau [%]	81,3	81,5	83,3	82,6
	Ausbeute [%]	69,2	66,8	66,5	67,2
1	MEA in verdünnter Ablauge [%]	3,9	4,2	4,0	4,2
	Standardabweichung [%]	0,01	0,08	0,05	0,05
2	MEA Wiederfindungsrate [%]	94,7	94,6	92,3	92,1
	Standardabweichung [%]	0,17	1,75	1,13	1,10
relative Standardabweichung Zeile 1 u. 2 [%]		0,18	1,85	1,23	1,19
3	MEA-Verbrauch/ atro Zellstoff [%]	31	33	47	47
	Standardabweichung [%]	1,00	10,55	6,88	6,55
	Mittelwert [%]	32		47	
4	Kosten MEA/ Tonne Zellstoff [€/t]	239-414		352-611	
relative Standardabweichung Zeile 3 u. 4 [%]		24		13	

Tabelle 38: MEA-Bilanz bei Herstellung von Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Zeile	T_{max} im Aufschluss [°C]	175		185	
	Versuchsnummer	66.03	66.04	66.01	66.02
	Weißgrad [% ISO]	8,5	8,9	9,7	9,9
	Kappazahl [-]	108	113	66,3	74,6
	Ligninabbau [%]	71	71	84	80
	Ausbeute incl. VH-Verlust [%]	51,1	48,3	46,0	50,3
	Ausbeute ohne VH-Verlust [%]	59,2	55,9	53,3	58,3
1	MEA in verdünnter Ablauge [%]	4,1	3,8	4,1	3,8
	Standardabweichung [%]	0,10	0,08	0,10	0,06
2	MEA Wiederfindungsrate [%]	92,4	93,0	92,1	91,0
	Standardabweichung [%]	2,17	1,90	2,13	1,42
relative Standardabweichung Zeile 1 u. 2 [%]		2,34	2,05	2,31	1,56
3	MEA-Verbrauch/ atro Zellstoff incl. VH-Verlust [%]	59	58	69	71
	Standardabweichung [%]	17	16	18	11
	Mittelwert [%]	59		70	
4	MEA-Verbrauch/ atro Zellstoff ohne VH-Verlust [%]	51	50	60	62
	Standardabweichung [%]	15	14	16	10
	Mittelwert [%]	51		61	
5	Kosten MEA/ Tonne Zellstoff [€/t]	441-764		526-911	
relative Standardabweichung Zeile 3, 4 u. 5 [%]		25		20	

Tabelle 39: MEA-Bilanz bei Herstellung von Papierzellstoffen aus Buchenholz

Zeile	T_{max} im Aufschluss [°C]	165		175		185
	Versuchsnummer	64.01	65.01	69.01	70.01	72.01
	Weißgrad [% ISO]	17,7	17,1	19,1	17,4	18,8
	Kappazahl [-]	28,9	27,8	17,4	18,1	13,9
	Viskosität [ml/g]	849	864	1372	1355	1304
	Ligninabbau [%]	88,5	88,3	93,2	92,7	95
	Ausbeute [%]	63,6	67,1	62,9	64,4	61,7
1	MEA-Gehalt in Ablauge [%]	5,0	5,5	5,1	5,2	4,3
	Standardabweichung [%]	0,10	0,18	0,21	0,11	0,15
2	MEA Wiederfindungsrate [%]	95,4	95,7	93,3	92,6	92,6
	Standardabweichung [%]	1,98	3,06	3,77	1,92	3,21
	relative Standardabweichung Zeile 1 u. 2 [%]	2,07	3,19	4,04	2,08	3,47
3	MEA-Verbrauch/ atro Zellstoff [%]	29	26	43	46	48
	Standardabweichung [%]	12	18	24	12	21
	Mittelwert [%]	27		44		48
4	Kosten MEA/ Tonne Zellstoff [€/t]	205-355		333-577		357-618
	relative Standardabweichung Zeile 3 u. 4 [%]	54		33		44

Tabelle 40: MEA-Bilanz bei Herstellung von Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Zeile	T_{max} im Aufschluss [°C]	165		175		185	
	Versuchsnummer	63.01	63.02	63.03	63.04	63.05	63.06
	Weißgrad [% ISO]	17,4	19,6	20,3	20,5	22,1	23,2
	Kappazahl [-]	20,8	16	11,8	11,5	8,6	7,8
	Viskosität [ml/g]	1004	955	942	913	911	902
	Ligninabbau [%]	94,0	95,1	96,6	96,7	97,6	97,8
	Ausbeute incl. VH-Verlust [%]	46,2	49,1	46,0	45,7	44,5	44,4
	Ausbeute ohne VH-Verlust [%]	57,9	61,5	57,6	57,2	55,8	55,6
1	MEA in verdünnter Ablauge [%]	5,3	5,7	4,6	4,7	4,4	4,2
	Standardabweichung [%]	0,00	0,10	0,13	0,23	0,13	0,08
2	MEA Wiederfindungsrate [%]	91,7	94,2	90,2	92,0	91,3	91,3
	Standardabweichung [%]	0,00	1,60	2,61	4,46	2,69	1,68
relative Standardabweichung Zeile 1 u. 2 [%]		0,00	1,69	2,89	4,85	2,95	1,85
3	MEA-Verbrauch/ atro Zellstoff incl. VH-Verlust [%]	71	48	85	70	109	110
	Standardabweichung [%]	0	13	23	39	39	4
	Mittelwert [%]	59		78		109	
4	MEA-Verbrauch/ atro Zellstoff ohne VH-Verlust [%]	57	38	68	56	87	88
	Standardabweichung [%]	0	10	18	31	36	17
	Mittelwert [%]	47		62		87	
5	Kosten MEA/ Tonne Zellstoff [€/t]	446-773		582-1008		819-1419	
relative Standardabweichung Zeile 3, 4 u. 5 [%]		26		38		25	

Begriffsklärung

Der prozentuale MEA-Gehalt der mit Waschwasser verdünnten Ablauge [%] wurde unter Berücksichtigung der Verdünnungsschritte bei der Probenpräparation direkt aus der gaschromatographischen Analyse ermittelt. Da bei der Aufarbeitung und Wäsche des Zellstoffs geringfügig unterschiedliche Wassermengen für die vollständige Erfassung von MEA verwendet wurden, unterliegt der MEA-Gehalt der Ablauge innerhalb eines Doppelversuchs geringen Schwankungen.

Die MEA-Wiederfindungsrate [%] gibt das Verhältnis des ermittelten MEA-Restgehalts in der Ablauge zu eingesetzten MEA an und stimmt im Idealfall innerhalb eines Doppelversuchs überein.

Zur Berechnung des MEA-Verbrauchs pro atro Zellstoff [%] wurde der MEA-Verlust auf die erhaltene Menge atro Zellstoff bezogen. Bei den vorhydrolysierten Chemiezellstoffen wurde der MEA-Verbrauch sowohl auf die mit als auch ohne Vorhydrolyseverlust erhaltene Zellstoffmenge bezogen.

Nach Auskunft der Industrie liegt der infolge variierender Nachfrage stark schwankende Preis für MEA zwischen 750-1300€/t. Aufgrund der großen Preisspanne wurden die sich daraus ergebenden MEA-Kosten pro Tonne atro Zellstoff [€/t] sowohl auf den minimalen als auch den maximalen von der Industrie angegebenen Preis bezogen.

Zurzeit ist der MEA-Preis stark angestiegen, da die freien Produktionskapazitäten aufgrund des im letzten Jahr drastisch gestiegenen Bedarfs zur Herstellung von Holzschutzmitteln in Amerika nur noch wenige 10000 Tonnen betragen (Mündl. Auskunft Dow und Basf im Dezember 2004; lt. Dow ca. 1100-1300€/t MEA, lt. BASF ca. 1300€/t MEA im Januar 2005 bei einer Mengenabnahme von ca. 50000t/Jahr).

Genauigkeit der Methode

Mit der entwickelten gaschromatographischen Methode lässt sich der MEA-Gehalt in der Ablauge mit einer Standardabweichung zwischen 0,01-0,21%, entsprechend einer relativen Standardabweichung zwischen 0,18-4,85%, genau bestimmen. Abgesehen von den Versuchen zur Herstellung von Buchenchemiezellstoff bei einer Aufschlusstemperatur von 167°C und 177°C stimmen die sich daraus ergebenden Wiederfindungsraten der Doppelversuche mit einer Abweichung unter 1% relativ gut überein.

Der MEA-Verbrauch pro atro hergestelltem Zellstoff ergibt ebenso mit Ausnahme der bei einer Temperatur von 167°C und 177°C vorgenommenen Versuche zur

Herstellung von Buchenchemiezellstoff eine gute Übereinstimmung pro Doppelversuch. Zu beachten ist hier jedoch die relativ starke Abweichung der Einzelwerte zueinander, die bei Verwendung von unvorhydrolysiertem Buchenholz eine relative Standardabweichung von bis zu 71% aufweisen. Im Vergleich zu den für den MEA-Gehalt in der Ablauge und die Wiederfindungsrate berechneten Abweichungen ergeben sich bei den auf die produzierte Zellstoffmenge bezogenen Angaben zwangsläufig höhere Abweichungen, die aus der relativ großen MEA-Einsatzmenge im Bezug auf die erhaltene Menge Zellstoff resultieren. Das verwendete Flottenverhältnis von 4:1 war andererseits notwendig, um eine ausreichende Imprägnierung der Hackschnitzel mit MEA und damit eine weitestgehende Delignifizierung im Drehkocher zu gewährleisten (siehe Kapitel). Während der MEA-Gehalt in der Ablauge und die Wiederfindungsrate mit einer relativen Standardabweichung von unter 5% eine gute Genauigkeit aufweisen, sind die auf die produzierte Zellstoffmenge bezogenen Angaben daher lediglich als Richtwerte zu verstehen.

Ergebnisse

Wie aus den Tabellen ersichtlich, wird das Fichtenholz im Drehkochersystem im Vergleich zu Systemen mit Laugenumwälzung bei ähnlicher Reaktionstemperatur nur unzureichend aufgeschlossen. Maximal wurden nicht mehr als 84% des nativ im Holz vorhandenen Lignins entfernt. Um rein thermisch bedingte MEA-Verluste zu vermeiden, wurde zur Verbesserung des Aufschlussgrades auf eine Erhöhung der Reaktionstemperatur über 185°C hinaus, die sich bei Anwendung des Großkochers für eine weitgehende Delignifizierung als ausreichend erwiesen hatte, verzichtet.

Insgesamt steigt der MEA-Verbrauch pro atro Zellstoff bei beiden Rohstoffen mit zunehmender Aufschlusstemperatur an und ist bei Einsatz von vorhydrolysiertem Holz sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der Vorhydrolyseverluste höher als bei der Delignifizierung von frischem Material. Dieser erhöhte MEA-Verbrauch ist demnach nicht auf die durch die Vorhydrolyse erniedrigten Zellstoffausbeuten zurückzuführen, und resultiert vermutlich zum Teil aus der Reaktion von MEA mit im Holz verbliebenen Säurerückständen aus der Vorhydrolyse.

Bei der Herstellung von Papierzellstoffen aus Buchenholz gehen bei einer Aufschlusstemperatur von 165°C etwa 27%, bei einer Temperatur von 175°C etwa 44% und bei einer Temperatur von 185°C etwa 48% MEA in Bezug auf die hergestellte Zellstoffmenge verloren. Bei Überschreiten des Siedepunktes von MEA (171°C) ist der MEA-Verbrauch somit ungleich höher. Der MEA-Verbrauch korreliert dabei mit der Menge des abgebauten Lignins, die ebenfalls

überproportional ansteigt. Einen MEA-Verlust in ähnlicher Größenordnung berechnete Wallis (1978a, 1978b und 1980) für den MEA-Aufschluss von Eukalyptus regnans, wobei Wallis (1978a, 1978b und 1980) den MEA-Verbrauch anhand einer Stickstoffanalyse des Zellstoffs und des nach Destillation der Ablauge verbliebenen Rückstands errechnete. Nach einstündigem MEA-Aufschluss bei 180°C wies der Eukalyptuszellstoff eine Kappazahl von 25 auf, wobei etwa 40% des eingesetzten MEA bezogen auf Zellstoff verbraucht wurden (entsprechend einem von Wallis auf die eingesetzte Menge atro bezogenen MEA-Verbrauch von 27%).

Bei der Herstellung von Buchenchemiezellstoffen beträgt der MEA-Verlust in Abhängigkeit der Aufschlusstemperatur zwischen 59-109% pro atro Zellstoff. Eine Korrelation zur abgebauten Ligninmenge besteht hier nicht.

Unter Berücksichtigung, dass der Fichtenpapierzellstoff mit einer Kappazahl um 50 einen sehr niedrigen Aufschlussgrad besitzt, liegt der MEA-Verbrauch zwischen 32% und 47%. Die aus Fichtenholz hergestellten Chemiezellstoffe weisen bei völlig unzureichendem Aufschlussgrad einen niedrigeren MEA-Verbrauch pro atro Zellstoff auf als die bei gleicher Temperatur weitestgehend aufgeschlossen Chemiezellstoffe aus Buchenholz. Die ermittelten Daten können in diesem Fall daher lediglich als Mindestwerte für den erwarteten MEA-Verbrauch gelten. Dies bestätigen auch die Untersuchungen von Wallis (1978a,b und 1980), der den MEA-Verbrauch nach einem dreistündigen Aufschluss von Pinus elliottii bei 200°C analysierte. Bei einer weitgehenden Delignifizierung auf eine Kappazahl von 34 geht nach seinen Berechnungen etwa 60% MEA bezogen auf Zellstoff während der Delignifizierung verloren (entsprechend einem von Wallis auf die eingesetzte Menge atro Holz bezogenen MEA-Verbrauch von 36%).

In Abhängigkeit der Aufschlusstemperatur und des zugrunde gelegten Marktpreises belaufen sich die ausschließlich aus MEA-Verlusten resultierenden Chemikalienkosten bei der Herstellung von Papierzellstoffen aus Buchenholz auf etwa 205-618€/t. Bei der Herstellung von Buchenchemiezellstoffen muss mit 446-1419€/t Zellstoff in etwa das doppelte veranschlagt werden. Die MEA-Kosten für die Herstellung von Papierzellstoffen aus Fichtenholz mit hohen Kappazahlen um 50 betragen 239-611€ MEA-Kosten/t Zellstoff, während bei der Herstellung von Chemiezellstoffen aus Fichtenholz Kosten in Höhe von mindestens 441-911€/t Zellstoff entstehen.

Auch wenn bei Einsatz von Buchenholz aufgrund der weitreichenden Delignifizierung auf eine Erhöhung der Aufschlusstemperatur über 165°C verzichtet werden kann, sind die bei dieser Temperatur zu erwartenden Kosten zu hoch. Den derzeitigen Handelspreisen für Papierzellstoffe von 350-400€/t Zellstoff

stehen bei Anwendung des MEA-Verfahrens MEA-Kosten von mindestens 205-355€/t gegenüber. Hinzu kommt, dass die nach dem MEA-Verfahren hergestellten Papierzellstoffe gegenüber herkömmlichen Zellstoffen keine entscheidenden Vorteile aufweisen und darüber hinaus eine aufwendige Bleiche erfordern. Angesichts der Handelspreise für Chemiezellstoffe aus Holz, die bei durchschnittlichen Qualitäten um 750€ und bei Topqualitäten um 1000€ pro Tonne liegen, wird deutlich, dass der Einsatz von MEA als Delignifizierungsmittel mit MEA-Kosten von mindestens 450-770€ nicht rentabel ist. Dies gilt vor allem unter Berücksichtung der geringen Reinheiten der MEA-Chemiezellstoffe.

Auch unter der Voraussetzung, dass sich die Qualität der Zellstoffe durch eine Optimierung des Prozesses in einem gewissen Rahmen verbessern ließe, kann eine nach dem MEA-Verfahren arbeitende Anlage aufgrund der hohen MEA-Verluste während der Delignifizierungsstufe kaum wirtschaftlich betrieben werden. Die Untersuchungen bestätigen die Angaben von Wallis, der nach Untersuchung des MEA-Verbrauchs bei der Herstellung von Papierzellstoffen aus Eukalyptus und Kiefernholz die Wirtschaftlichkeit des MEA-Verfahren ebenso als kritisch beurteilte.

2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das MEA-Verfahren ist ein umweltfreundliches Holzaufschlussverfahren, das mit Monoethanolamin (Alkali) als delignifizierendes Agens arbeitet. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass MEA nach dem Aufschlussprozess durch eine einfache Destillation zurückgewonnen werden kann. Ein aufwändiges Chemikalienrückgewinnungssystem, wie bei konventionellen Holzaufschluss-prozessen, ist nicht erforderlich. Deshalb ist eine wertstoffliche Nutzung anfallender Nebenprodukte (Lignin/ Kohlenhydrate) möglich. Zudem kann MEA nicht nur als Aufschlusschemikalie genutzt, sondern auch als Bleichalkali eingesetzt werden. Durch Verwendung von MEA als Bleichalkali in einer ersten Sauerstoffbleichstufe können die anfallenden Abwässer in das Recoverysystem der Aufschlussstufe eingebunden und die CSB-Belastung aus nachfolgenden Bleichstufen so erheblich reduziert werden.

Ziel des Projektes war zunächst die Entwicklung eines Verfahrens, das eine rentable Produktion von Chemiezellstoffen aus einheimischen Laub- und Nadelhölzern in kleineren, dezentralen Anlagen erlaubt. Umfangreiche Untersuchungen ergaben jedoch, dass mit Hilfe des MEA-Verfahrens die hohen Qualitätsanforderungen, die an Chemiezellstoffe gestellt werden, nicht bzw. nur unter wirtschaftlich nicht vertretbaren Aufwand erreicht werden können. Ursache hierfür ist die im Gegensatz zu herkömmlichen Aufschlusschemikalien außergewöhnliche, stabilisierende Wirkung von MEA auf die Kohlenhydrate des Holzes. Dadurch wird die Cellulose in nur sehr geringem Maße abgebaut und es werden hohe Ausbeuten erzielt, andererseits wird aber auch die für Chemiezellstoffe notwendige Entfernung der Hemicellulosen erschwert. Die zur Entfernung der Hemicellulosen bei alkalischen Chemiezellstoffherstellungs-prozessen üblicherweise vorgeschaltete saure Vorhydrolysestufe erfordert bei Anwendung des MEA-Verfahrens daher sehr scharfe Bedingungen, die gleichzeitig einen drastischen Abbau des Polymerisationsgrades der Cellulose zur Folge haben. Die Qualitätsanforderungen an Chemiezellstoffe verlangen neben einer hohen Reinheit jedoch auch die Erhaltung eines geeigneten Polymerisationsgrades für anschließende Verarbeitungsprozesse. Eine dem Aufschluss nachgeschaltete Alkaliextraktionsstufe, die üblicherweise für die Erzeugung hochreiner Chemiezellstoffqualitäten angewendet wird, kann der Cellulosegehalt der MEA-Zellstoffe erhöht werden. Dies erfordert jedoch entweder einen hohen NaOH-Einsatz bei Verwendung weniger reiner MEA-Zellstoffe oder wirkt sich ungünstig auf die Zellstoffviskosität bei Einsatz hemicellulosenärmerer MEA-Zellstoffe aus.

Die schonende Wirkung auf die Kohlenhydrate, die sich in der Herstellung von

Chemiezellstoffen als entscheidender Nachteil erwiesen hat, prädestiniert MEA andererseits für die Herstellung von Papierzellstoffen. Hier ist der Produktionsprozess darauf ausgelegt, die Hemicellulosen möglichst weitgehend zu erhalten, da diese eine wichtige Rolle für die Zellstoff und Papierfestigkeiten spielen. Daher wurde die Aufgabenstellung des Projektes erweitert und das MEA-Verfahren auch für die Erzeugung von Papierzellstoffen getestet. Die Untersuchungen ergaben, dass im MEA-Verfahren im Vergleich zu konventionellen Verfahren aufgrund des hohen Hemicellulosenanteils der Zellstoffe um bis zu 20% höhere Ausbeuten erzielt werden. Im Hinblick auf die Papierfestigkeiten liegt die Qualität der MEA-Zellstoffe zwischen der Qualität herkömmlicher Sulfit- und Sulfatzellstoffe. Insbesondere MEA-Zellstoffe aus Fichtenholz erreichen in Hinblick auf die Reißlänge ähnlich gute Festigkeiten wie hochwertige Sulfat- oder ASAM-Zellstoffe.

Einen wesentlichen Nachteil des MEA-Verfahrens stellen die niedrigen Weißgrade der Zellstoffe dar, die sowohl bei Chemie- als auch Papierzellstoffen eine ECF-Bleiche mit hohem Chemikalienaufwand notwendig machen. Die schwere Bleichbarkeit beruht wahrscheinlich auf intensive Kondensationsreaktionen zwischen MEA bzw. MEA-stämmigen Verbindungen mit den Holzkomponenten, die zur Einführung schwer bleichbarer chromophorer Gruppen in die Zellstoffen führen.

Diese intensiven Reaktionen sind auch für den hohen MEA-Verbrauch während der Delignifizierungsstufe verantwortlich, der sich angesichts des hohen Preises für MEA ungünstig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirkt. Zur Bilanzierung der MEA-Verluste wurde eine gaschromatographische Methode entwickelt mit deren Hilfe gezeigt werden konnte, dass der MEA-Verbrauch im Wesentlichen von der Aufschlusstemperatur abhängt. Bei der für den Aufschluss von Buchenholz für eine ausreichende Delignifizierung notwendigen Reaktionstemperatur um 165°C gehen etwa 27% MEA in Bezug auf die hergestellte Zellstoffmenge verloren. Bei den schwerer delignifizierbaren Nadelhölzern, bei denen eine Aufschlusstemperatur um 185°C angewendet werden muss, beträgt der MEA-Verbrauch etwa 47%.

Um den Chemikalienverbrauch während des Aufschlusses und der Bleiche in wirtschaftlich vertretbaren Grenzen zu halten, wurde der MEA-Aufschluss daher zusätzlich unter Verwendung von leichter delignifizierbaren Einjahrespflanzen untersucht. Der Aufschluss von Einjahrespflanzen kann unter milderen Bedingungen erfolgen und liefert Zellstoffe mit zufrieden stellenden Festigkeiten, wobei die Bleiche auch bei diesen Zellstoffen im Vergleich zu anderen Verfahren einen verhältnismäßig hohen Aufwand erfordert.

2.5 Verwertung

Einer industriellen Anwendung des MEA-Verfahrens für die Herstellung von Chemiezellstoffen werden nur geringe Erfolgsaussichten eingeräumt. Infolge der stabilisierenden Wirkung von MEA auf die Kohlenhydrate des Holzes kann die für die Chemiezellstofferzeugung notwendige Entfernung der Hemicellulosen nur unter verschärften Vorhydrolysebedingungen oder mit Hilfe einer zusätzlichen Alkaliextraktionsstufe auf Kosten der Zellstoffviskosität verwirklicht werden. Zudem erfordern die MEA-Zellstoffe aufgrund der niedrigen Weißgrade eine aufwändige Bleiche, die sich ebenfalls ungünstig auf die Viskosität der Zellstoffe auswirkt. Insgesamt weisen die MEA-Chemiezellstoffe daher eine schlechtere Qualität auf als nach konventionellen Verfahren hergestellte Chemiezellstoffe. Der hohe MEA-Verbrauch in der Aufschlussstufe und die nur mäßigen Zellstoffqualitäten sowie der erforderliche hohe Bleichaufwand machen eine rentable Chemiezellstoffproduktion nach dem MEA-Verfahren unwahrscheinlich.

Da der aus den vielfältigen Reaktionen zwischen MEA und den Holzkomponenten während der Delignifizierungsstufe resultierende MEA-Verbrauch nur schwer begrenzt werden kann, ist die Verbesserung des Verfahrens aus wirtschaftlicher Sicht schwierig. Vom chemisch-technologischen Standpunkt aus gesehen ist die für eine Verbesserung der Zellstoffqualität notwendige schonendere Entfernung der Hemicellulosen ohne Schädigung der Cellulose schwer zu verwirklichen.

Aufgrund der außergewöhnlichen Selektivität ist das MEA-Verfahren vielmehr für die Herstellung von Papierzellstoffen prädestiniert. Hier ist der Produktionsprozess darauf ausgelegt, die Hemicellulosen möglichst weitgehend zu erhalten, da diese eine wichtige Rolle für die Papierfestigkeiten spielen.

Trotz der hohen Selektivität liefert das MEA-Verfahren bei Einsatz von Fichten- und Buchenholz nur durchschnittliche Qualitäten. Während die nach dem MEA-Verfahren hergestellten Zellstoffe die Festigkeiten von Sulfitzellstoffen übertreffen, können diese mit den am weitesten verbreiteten Kraftzellstoffen nicht konkurrieren. Zudem erfordert auch die Bleiche von MEA-Papierzellstoffen einen verhältnismäßig hohen Aufwand. In Verbindung mit dem hohen MEA-Verbrauch in der Aufschlussstufe ist eine rentable Zellstoffproduktion nach dem MEA-Verfahren daher als kritisch zu beurteilen. Aus wirtschaftlicher und technologischer Sicht bietet das MEA-Verfahren zur Herstellung von Papierzzellstoffen aus Laub- und Nadelhölzern daher keine konkurrenzfähige Alternative zum in der Industrie üblichen Kraftverfahren.

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, liegen die Chancen des Verfahrens in der Erzeugung von Papierzellstoffen aus Einjahrespflanzen, da das MEA-

Verfahren hier gegenüber dem dafür am häufigsten angewendeten Soda-Verfahren eindeutige Vorteile aufweist. Neben einer besseren Zellstoffqualität werden im MEA-Verfahren deutlich höhere Ausbeuten erzielt. Gleichzeitig bietet das MEA-Verfahren den Vorteil einer einfacheren Rückgewinnung, da bei der Destillation keine Probleme im Zusammenhang mit dem hohen Silikatgehalt der Einjahrespflanzen zu erwarten sind, wie sie im Rückgewinnungsprozess anderer Verfahren bestehen. Auf der anderen Seite ist mit einem geringeren MEA-Verbrauch während der Aufschlussstufe zu rechnen, da Einjahrespflanzen im Vergleich zu Holz in der Regel einen niedrigeren Ligningehalt aufweisen und leichter delignifizierbar sind, wodurch Aufschlusszeiten und Aufschlusstemperaturen reduziert werden können. Im Sodaverfahren, das üblicherweise für den Aufschluss von Einjahrespflanzen Anwendung findet, wird die eingesetzte Natronlauge nicht zurückgewonnen, weil der hohe Silikatgehalt der Rohstoffe dies nicht zulässt. Auch bei Anwendung des seltener für den Aufschluss von Einjahrespflanzen herangezogenen Sulfatverfahrens ist eine Chemikalienrückgewinnung wegen der Silikatproblematik wirtschaftlich nicht realisierbar. Insofern kann ein gewisser MEA-Verlust im Aufschluss von Einjahrespflanzen unter dem Aspekt der Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens gegenüber den etablierten Verfahren durchaus akzeptiert werden. Aus wissenschaftlich-technologischer Sicht bestehen auf diesem Gebiet daher realistische Chancen einer erfolgreichen Umsetzung des Verfahrens. Dies gilt insbesondere für die Länder, in denen hohe Mengen an Einjahrespflanzenresten anfallen und der Rohstoff Holz vergleichsweise knapp ist.

Da im zeitlich begrenzten Rahmen dieses Projektes eine Quantifizierung des MEA-Verbrauchs bei Einsatz von Einjahrespflanzen nicht möglich war, sind weitere Untersuchungen für eine verlässliche Beurteilung notwendig, die neben der Optimierung von Aufschluss und Bleiche auch die Möglichkeiten einer Verwertung der anfallenden Nebenprodukte einschließen.

2.6 Erkenntnisse von Dritten

An anderen Stellen sind während der Durchführung des Vorhabens keine Fortschritte zum MEA-Aufschluss bekannt geworden.

2.7 Veröffentlichungen

Erfolgte Veröffentlichungen:

Claus, I.; Kordsachia, O.; Schröder, N.; Karstens, T. (2003): Delignifizierung von Laub- und Nadelhölzern mit Monoethanolamin. 4. Internationales Symposium „Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen“, S. 99.

Claus, I.; Kordsachia, O.; Schröder, N.; Karstens, T. (2004): Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. Holzforschung 58, 573-580.

Geplante Veröffentlichungen:

Claus, I. (2005): Chemie- und Papierzellstoffherstellung nach dem MEA-Verfahren, Dissertation.

Hedjazi, S. et al. (2005/ 2006): Thema: Aufschluss von Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierzellstoffen nach dem Soda-, Soda-AQ-, ASA-, ASAM- und MEA-Verfahren.

3 Experimenteller Teil – Material und Methoden

3.1 Rohmaterial

In den Untersuchungen zur Chemie- und Papierzellstoffherstellung wurden Industriehackschnitzel der einheimischen Holzarten Fichte (*Picea abies* Karst.) und Buche (*Fagus sylvatica* L.) verwendet. Für die Papierzellstofferzeugung wurde zusätzlich der Einsatz von Weizenstroh (*Triticum aestivum* L.), Reisstroh (*Oryza sativa* L.) und Bagasse (*Saccharum officinarum*) getestet.

Die Fichtenhackschnitzel wurden vom Zellstoffwerk SCA, Mannheim, bereitgestellt und in drei Chargen geliefert. Die Buchenhackschnitzel wurden von verschiedenen Firmen, dem Zellstoffwerk M-real GmbH, Stockstadt, der Fa. Lenzing AG, Lenzing, und dem Zellstoffwerk SCA, Mannheim, zur Verfügung gestellt. Das vorzerfaserte Material wurde aus Industriehackschnitzeln hergestellt, die am Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Braunschweig, in einem Refiner vorzerkleinert wurden. Ein Teil der Fasern wurde dort zusätzlich in einer Pressschnecke (MSD-Schnecke) vorbehandelt.

Die Industriehackschnitzel und das vorzerkleinerte Holzmaterial wurden in luftdicht verschlossenen Fässern im Gefrierraum bei einer Temperatur von -18°C gelagert. Um ein homogenes Rohmaterial für alle Versuche zu gewährleisten, wurden die Hackschnitzel von Hand sortiert. Grobgut und Rindenpartikel sowie optisch sichtbar pilzbefallene Hackschnitzel wurden entfernt. Der Feinstoff wurde durch ein Sieb mit 2,5mm Lochgröße abgetrennt. Die von der Fa. Lenzing AG gelieferten Buchenhackschnitzel waren mit Abmessungen von ca. 100-200mm x 100-150mm x 2,5-5mm kleiner als üblich dimensioniert. Die übrigen Hackschnitzel besaßen nach der Sortierung ein Größe von etwa 200-300 x 100-200 x 3-8mm.

Die Einjahrespflanzenrohstoffe stammten aus dem Iran und wurden bei einer Temperatur von 23°C und einer Luftfeuchte von 50% trocken gelagert. Vor dem Aufschluss wurde das Material in etwa 2-3cm lange Halme zerkleinert.

Die für den (VH-) MEA-Aufschluss eingesetzten Fichten- und Buchenhackschnitzel sowie die Einjahrespflanzenrohstoffe wurden hinsichtlich der Kohlenhydratzusammensetzung, des Asche- und Extraktstoffgehaltes untersucht. Zusätzlich wurde die Konzentration der für die Zellstoffherstellung wichtigsten Metallionen und der Stickstoffgehalt des Fichten- und Buchenholzes analysiert. Die Analyseergebnisse des Fichten- und Buchenmaterials sind in Tabelle 41, die der Einjahrespflanzenrohstoffe in Tabelle 42 zusammengestellt.

Tabelle 41: Chemische Zusammensetzung und Stoffdichte der verwendeten Fichten- und Buchenhackschnitzel

	Fichte			Buche		
	Zellstoffwerk SCA Mannheim			Zellstoff-werk Stock-stadt	Fa. Lenzing	Zellstoff-werk SCA Mannheim
	Charge I	Charge II	Charge III			
Stoffdichte	39-59	76-81	65-68	58-63	59-63	55-63
Kohlenhydratzu-sammensetzung [%]						
Glucose	48,89	49,32	47,21	50,01	51,05	48,05
Xylose	4,79	4,83	5,43	22,07	23,31	22,03
Galactose	1,27	1,27	2,12	0,79	0,00	0,93
Mannose	14,12	14,25	12,09	2,04	0,70	1,84
Arabinose	0,82	0,83	1,01	0,60	0,69	0,48
Rhamnose	0,13	0,19	0,13	0,42	1,49	0,51
4-O-Methyl	0,67	0,20	0,67	1,38	0,95	1,31
Cellulose	43,53	43,92	42,52	46,78	48,30	44,93
Mannan	17,62	17,78	15,12	3,18	1,08	2,87
Xylan	6,25	6,31	7,10	23,02	24,16	22,93
Rückstand	29,7	29,09	31,35	22,70	21,82	24,85
Aschegehalt [%]						
Asche 525°C	0,34	n.b.	n.b.	n.b.	0,5	n.b.
SiO_2 700°C	0,02	n.b.	n.b.	n.b.	0,01	n.b.
Extraktstoffgehalt [%]						
Cyclohexan-Ethanol-Extrakt	1,5	1,86	3,2	n.b.	1,95	n.b.
Heißwasser-Extrakt	1,7	1,95	1,5	n.b.	2,4	n.b.
Ligningehalt [%]						
Klason-Lignin	27,7	27,7	27,9	n.b.	20,13	n.b.
Säurelösliches Lignin	0,3	0,4	0,5	n.b.	5,00	n.b.
Gesamtlignin	28,0	28,1	28,4	n.b.	25,13	n.b.
Metallionengehalt [ppm]						
Calcium	n.b.	n.b.	973	n.b.	1439	n.b.
Magnesium	n.b.	n.b.	172	n.b.	430	n.b.
Mangan	n.b.	n.b.	155,5	n.b.	62,0	n.b.
Eisen	n.b.	n.b.	51,3	n.b.	47,2	n.b.
Kupfer	n.b.	n.b.	3,3	n.b.	7,8	n.b.
Stickstoffgehalt [%]						
N-Gehalt	n.b.	n.b.	0,0976	n.b.	0,1235	n.b.

alle Angaben beziehen sich auf atro Holz

Tabelle 42 Chemische Zusammensetzung und Stoffdichte der verwendeten des Weizenstroh-, Reisstroh- und Bagasserohmaterials

	Weizenstroh,	Reisstroh	Bagasse
Stoffdichte	92,1	91,7	91,9
Kohlenhydratzusammensetzung [%]			
Glucose	48,89	44,94	49,90
Xylose	24,50	19,02	25,76
Galactose	0,52	1,33	0,64
Mannose	0,00	1,42	2,09
Arabinose	1,34	0,27	0,33
Rhamnose	0,87	0,89	0,17
Cellobiose	0,20	0,22	0,00
4-O-Methyl	0,00	0,00	0,39
Cellulose	44,4	34,9	66,5
Rückstand	19,22	24,06	21,43
Asche-Gehalt [%]			
Asche 525°C	8,71	20,70	2,37
SiO_2 700°C	3,41	15,55	1,52
Extraktstoffgehalt [%]			
Cyclohexan-Ethanol-Extrakt	4,89	6,58	3,12
Heißwasser-Extrakt	17,06	26,38	5,79
Kaltwasserlösliches	12,63	19,61	4,49
Lignin-Gehalt [%]			
Klason-Lignin aschefrei	14,96	11,22	16,38
Säurelösliches Lignin	2,19	2,01	2,77
Gesamtlignin aschefrei	17,15	13,23	19,15

alle Angaben beziehen sich auf atro Holz

Die für Fichten- und Buchenholz analysierten Werte liegen innerhalb der in der Literatur angegebenen natürlichen Schwankungsbreite (Fengel et al. 1978 und 1979, Fengel und Wegener 1989). Die zwischen den verschiedenen Lieferungen auftretenden, geringfügigen Differenzen sind für den Holzaufschluss nicht von Bedeutung. Auch die aus der Analyse der Einjahrespflanzen erhaltenen Werte stimmen mit den in der Literatur gemachten Angaben überein (Hurter 1988). Der Gesamtligninanteil aller drei eingesetzten Einjahrespflanzen liegt jeweils an der unteren Grenze des üblichen Gehaltes. Dagegen weisen Weizen- und Reisstroh an der oberen Grenze liegende Aschegehalte auf.

Einen Überblick über die in den verschiedenen Versuchen verwendeten Chargen

geben Tabelle 43 (Fichtenhackschnitzel) und Tabelle 44 (Buchenhackschnitzel).

Tabelle 43: Verwendete Rohstoffchargen für die Versuche unter Einsatz von Fichtenholz

	Chemiezellstoffherstellung VH-MEA-Fi… [Versuchsnr.]	Papierzellstoffherstellung MEA-Fi … [Versuchsnr.]
Charge I	1 bis 17, 22 bis 27, 30, 43 bis 45, 130 bis 133	23, 27, 46, 47
Charge II	33 bis 42	37, 38
Charge III	53	54, 59

Tabelle 44: Verwendete Rohstoffchargen für die Versuche unter Einsatz von Buchenholz

	Chemiezellstoffherstellung VH-MEA-Bu … [Versuchsnr.]	Papierzellstoffherstellung MEA-Bu… [Versuchsnr.]
Charge Stockstadt	1, 69	-
Charge Lenzing	2, 3, 5 bis 21, VH-Soda-AQ-Referenzzellstoff	25 bis 32, 190, UMSP
Charge Mannheim	40, 41, 49, 63	39, 48, 55 bis 58, 64, 65, 69, 70, 72

3.2 Vorhydrolyse und Holzaufschluss

3.2.1 Verwendete Kochsysteme

Zur Vorhydrolyse und Aufschluss des Holzes wurden verschiedene Kochsysteme verwendet:

- 30-Liter-Großkocher der Fa. Kraftanlagen Heidelberg AG mit Laugenumwälzung und Erwärmung mittels Dampf über einen Wärmetauscher für die Vorhydrolyse und den Aufschluss größerer Hackschnitzelchargen von 4500g (Nadelholz) und 6000g (Laubholz).
- 7-Liter-MK-Kocher der Fa. M/K-Systems mit Laugenumwälzung, elektrischer Beheizung und automatischer Temperaturregelung (Jumo Dicon 501) für die Vorhydrolyse und den Aufschluss von Hackschnitzeln in Chargen von 600g (Nadelholz) und 1000g (Laubholz).
- 15-Liter-Drehkocher nach Jayme mit elektrischer Mantelbeheizung und Einsatz von vier 1-Liter-Autoklaven für die Vorhydrolyse und den Aufschluss von Hackschnitzeln und vorzerkleinertem Material in Chargen bis 100g. Die Durchmischung von Aufschlussgut und Aufschlusslösung erfolgt über

Rotation des Kochers.

- 15-Liter-Drehkocher nach Jayme mit elektrischer Mantelbeheizung und automatischer Temperaturregelung (Jumo Dicon 501) für den Aufschluss von Einjahrespflanzen in Chargen von 400g.
- 1,3-Liter-Rührautoklav der Fa. Büchi mit Beheizung über einen Heizmantel durch ein externes Ölbades für die Vorhydrolyse und den Aufschluss des am WKI vorzerfaserten Holzmaterials in Chargen bis 50g.

3.2.2 Durchführung und Standardbedingungen der Vorhydrolyse

Bei der Einstellung des Flottenverhältnisses in der Vorhydrolyse wurde der Wassergehalt des Holzes berücksichtigt. Der End-pH-Wert wurde am erkalteten Vorhydrolysat bestimmt. Soweit nicht anders vermerkt, wurde die Vorhydrolyse von Fichten- und Buchenholz unter den in Tabelle 45 angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Wurden davon abweichende Bedingungen gewählt, sind diese bei den entsprechenden Versuchen angegeben. Zwischen Vorhydrolyse und Aufschluss wurde der Zellstoff mit kaltem Leitungswasser (Holz:Wasser- Verhältnis 1:50) gewaschen.

Tabelle 45: Standardbedingungen der Vorhydrolyse

	H_2SO_4-Einsatz [%]	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Flottenverhältnis [-]
Fichtenholz	1,0	140	120	4,5:1
Buchenholz	1,0	155	60	3:1

3.2.3 Durchführung und Standardbedingungen des Aufschlusses

Der MEA-Einsatz im Aufschluss wurde als Verhältnis von MEA zu atro eingesetztem Holz berechnet und bei vorausgehender Vorhydrolyse auf den atro Rohstoffeinsatz vor der Vorhydrolyse bezogen. Bei der Herstellung des VH-Soda-AQ-Zellstoffs als Referenz wurde die Chemikalieneinsatzmenge anhand der atro Rohstoffmenge vor der Vorhydrolyse berechnet, die Flotte dagegen auf das atro-Gewicht nach der Vorhydrolyse bezogen.

Die Standardbedingungen der MEA-Aufschlussstufe sind in Tabelle 46 (Chemiezellstoffherstellung) und Tabelle 47 (Papierzellstoffherstellung) aufgeführt. Wurden einzelne Parameter davon abweichend gewählt, sind diese jeweils bei den entsprechenden Untersuchungen vermerkt.

Tabelle 46: Standardbedingungen des MEA-Aufschlusses zur Herstellung von Chemiezellstoffen

	Temperatur [°C]	Zeit [min]	MEA:Holz [-]
Fichtenholz	185	300	4:1
Buchenholz	170	180	4:1

Tabelle 47: Standardbedingungen des MEA-Aufschlusses zur Herstellung von Papierzellstoffen

	Temperatur [°C]	Zeit [min]	MEA:Holz [-]
Fichtenholz	185	300	4:1
Buchenholz	160	180	4:1
Einjahrespflanzen*[1]	variabel	60	6:1

x[1]: alle Versuche zum Aufschluss von Einjahrespflanzen erfolgten im 15-L-Drehkocher nach Jayme mit einer Aufheizzeit von 60min

Zur Erzeugung von Papierzellstoffen wurden die Hackschnitzel teilweise vorgedämpft. Die Wasseraufnahme beim Dämpfen wurde gravimetrisch ermittelt und ebenso wie das Holzwasser bei der Berechnung der Flotte berücksichtigt. Bei Verwendung des Großkochers erfolgte die Dämpfung im Kocher, bei Einsatz der anderen Kochsysteme dagegen in einem separaten Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 7 Litern.

Nach der Aufschlussstufe wurde die Ablauge aufgefangen und das Kochgut auf einem Feinsieb mit kaltem Leitungswasser ausgiebig gewaschen. Der Zellstoff wurde in einem Turbo-Laborpulper durch 5-minütiges Aufschlagen defibriert und die Splitter in einem Schlitzsortierer (0,15 mm Schlitzweite) abgetrennt. Anschließend wurde der Zellstoff in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge auf eine Stoffdichte von ca. 30% entwässert, von Hand zerfasert und bis zur Weiterverarbeitung bei einer Temperatur von 5°C gelagert. Der End-pH-Wert wurde an der erkalteten Ablauge gemessen.

3.3 Versuche zur Bilanzierung der MEA-Verluste

Die Vorhydrolyse des für die Massebilanz verwendeten Buchen- und Fichtenholzes wurde in einer Charge am MK-Kocher mit Laugenumwälzung durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 45 angegebenen Standardbedingungen verwendet. Nach der Vorhydrolyse wurde das Material ausgiebig gewaschen, um in der anschließenden Aufschlussstufe durch Säure-carry-over bedingte MEA-Verluste zu minimieren. Nach der Aufschlussstufe wurde der gesamte Autoklaveninhalt in eine Filternutsche überführt und die Ablauge in ein zuvor tariertes Glasgefäß mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgezogen. Anschließend wurde der noch unzerfaserte Zellstoff unter Zusatz von destilliertem Wasser in einem Ultraturrax defibriert, um eine effektive Wäsche zu ermöglichen. Nach der Zerfaserung im Ultraturrax wurde der Zellstoff wieder in die Filternutsche überführt und ausgiebig mit destilliertem Wasser gewaschen. Das aus der gründlichen Säuberung des Ultraturrax erhaltene Waschwasser wurde in einer ersten Stufe zur Wäsche des Zellstoffs verwendet. Die Wäsche wurde erst beendet als das erhaltenen Waschwasser keine Trübung mehr zeigte und einen pH-Wert von 7 aufwies.

Das Waschwasser wurde gemeinsam mit der Ablauge vollständig aufgefangen, gewogen und bis zur gaschromatographischen Analyse verschlossen im Kühlraum bei einer Temperatur von 5°C gelagert.

3.4 Bleiche

3.4.1 Allgemeine Durchführung

Mit Ausnahme der Sauerstoff- und Ozonstufe wurden sämtliche Bleichstufen in handelsüblichen Polyethylenbeuteln durchgeführt, die in einem elektrisch beheizbaren Schüttelwasserbad temperiert wurden. Die Durchmischung der Bleichreagenzien erfolgte bei verschlossenem Beutel per Hand. Nach Ermittlung des Anfangs-pH-Wertes wurde der Beutel zugeschweißt und in das bereits auf die entsprechende Temperatur erwärmte Schüttelbad gegeben. Die Bleichreaktion wurde durch Eintauchen der Beutel in kaltes Wasser beendet. Der End-pH-Wert sowie die Restchemikalienkonzentration wurden an einem aliquoten Teil des abgepressten und erkalteten Bleichfiltrates bestimmt. In der Bleiche wurde ausschließlich destilliertes Wasser zur Einstellung der Flotte und Wäsche der Zellstoffe verwendet. Nach jeder Bleichstufe wurde der Zellstoff in einer Nutsche über einem engmaschigen Sieb im Verhältnis 1:25 gewaschen und auf eine Stoffdichte von etwa 35% in einer handelsüblichen Zentrifuge entwässert. Anschließend wurde der Zellstoff von Hand zerfasert und in einem PE-Beutel bis

zur weiteren Verarbeitung bei einer Temperatur von 5°C luftdicht gelagert.

3.4.2 Standardbedingungen der verschiedenen Bleichstufen

Die Standardbedingungen der verschiedenen Bleichstufen, wie sie den meisten Versuchen zugrunde liegen, sind in Tabelle 48 aufgeführt. Wurden einzelne Parameter davon abweichend gewählt, sind diese jeweils bei den entsprechenden Untersuchungen vermerkt.

Alle Konzentrationsangaben in der Bleiche beziehen sich auf die eingesetzte Menge atro Holz.

Tabelle 48: Standardbedingungen der verschiedenen Bleichstufen

	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Stoffdichte [%]	Chemikalieneinsatz [%]	Anfangs-pH-Wert [-]
A	40	30	3	x	2,8-3
D	70	180	12	variabel	x
E	70	60	10	NaOH-Zugabe entspricht 50% des Aktivchloreinsatzes der vorausgegangen D-Stufe	x
O und P_O	90	90 (kl. Autokl.), 120 (gr. Autokl.)	variabel	variabel	x
P	70	120	12	2% H_2O_2, 1,8% NaOH	x
Q	50	30	3	0,1% DTPA	5,0-5,5
Z	50	x	~40	variabel	2,8-3

3.4.3 Sauerstoffstufe (O) und sauerstoffverstärkte Peroxidbleiche (P_O)

Die Sauerstoffstufe und sauerstoffverstärkte Peroxidbleiche wurde in Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz durchgeführt, die in einem elektrisch beheizten Silikonölbad über Kopf rotierten. Die 200ml bzw. 2000ml fassenden Edelstahlautoklaven wurden mit der je 10g bzw. 100-120g atro Zellstoff enthaltenden Bleichsuspension befüllt und mit 6 bar Sauerstoff beaufschlagt. Bei Verwendung der kleineren Edelstahlautoklaven lag die Reaktionsdauer inklusive Aufheizen bei 90 Minuten, bei Einsatz der größeren Autoklaven dagegen bei 120 Minuten. Die restlichen Bleichparameter (Chemikalieneinsatz, Stoffdichte und Temperatur wurden variiert. Wenn nicht anders vermerkt, wurde die O- und P_O-Stufe bei einer Temperatur von 90°C durchgeführt. In der O-Stufe wurde sowohl NaOH als auch MEA als Bleichalkali verwendet. In der P_O-Stufe wurden die eingesetzten Chemikalien in der unter Punkt 3.4.4 beschrieben Reihenfolge

zugegeben. Die iodometrische Ermittlung des Restperoxidgehalts der Bleichflotte wird ebenso unter Punkt 3.4.4 beschrieben.

3.4.4 Peroxidstufe (P)

Zur Stabilisierung der Kohlenhydrate wurde $MgSO_4$, zur Stabilisierung des Peroxids der Komplexbildner DTPMP eingesetzt. Als Bleichalkali wurde NaOH verwendet. Da sich aus Magnesiumsalzen und Natronlauge das in Wasser nur schwerlösliche $Mg(OH)_2$ bildet, wurde der Zellstoff zunächst mit $MgSO_4$ versetzt und die NaOH anschließend hinzugefügt. Das sich leicht zersetzende Wasserstoffperoxid wurde als letztes zugesetzt. Nach jeder Zudosierung wurden die Chemikalien gründlich eingemischt.

Die Konzentration der eingesetzten Peroxidlösung sowie der Restperoxidgehalt der Bleichflotte wurden durch iodometrische Titration bestimmt. Dazu wurde 10ml des Bleichfiltrats zunächst mit 20ml 4n Schwefelsäure angesäuert, mit 10ml 0,1n Kaliumiodidlösung im Überschuss versetzt und anschließend das gebildete Iod mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert. Als Katalysator diente Ammoniummolybdat und als Indikator Stärke. Der auf diese Weise ermittelte Peroxidverbrauch wird als prozentuales Verhältnis der verbrauchten zur eingesetzten Peroxidmenge angegeben.

1.1.1 Komplexbildnerstufe (Q)

Zur Komplexierung und Eliminierung von Übergangsmetallionen wurden die Zellstoffe vor der P und P_O-Stufe mit dem Komplexbildner DTPA behandelt. Dazu wurde der pH-Wert des Zellstoffs bei einer Stoffdichte von 3% mit Schwefelsäure bzw. Natronlauge auf einen Wert von 5,0-5,5 eingestellt. Anschließend wurde der Komplexbildner DTPA (Diethylentriaminpentaacetat) zugegeben und der Zellstoff 30min bei 50°C temperiert. Erfolgte vor der P- oder P_O-Stufe eine Chlordioxidbleiche, wurde auf die Durchführung einer zusätzlichen Q-Stufe verzichtet und der Komplexbildner bereits in der vorausgehenden D-Stufe zugegeben.

3.4.5 Saure Wäsche (A) und Ozonstufe (Z)

Um die Menge der die Ozonzersetzung katalysierender Hydroxylionen zu begrenzen, wurde der pH-Wert des Zellstoffs vor der jeder Ozonstufe auf einen Wert von 3 eingestellt. Dazu wurde die 3%igen Zellstoffsuspension im Wasserbad auf 40°C erwärmt und mit Schwefelsäure angesäuert. Nach 30 Minuten Einwirkzeit im temperierten Wasserbad wurde der Zellstoff ohne Zwischenwäsche

in einer Zentrifuge auf eine Stoffdichte von etwa 42% entwässert.

Die Ozonstufe wurde im Hochkonsistenzbereich bei einer Stoffdichte um 40% als Gasphasenreaktion durchgeführt. Um die Zugänglichkeit der Fasern für Ozon zu erhöhen, wurde der zuvor standardmäßig in einer sauren Wäsche behandelte Zellstoff unmittelbar vor der Ozonierung in einem Laborrefiner (Scheibenabstand 2mm) zweimal geflufft. Die Ozonbleiche erfolgte mit Hilfe einer von Krüger (1982) und Kordsachia (1984) beschriebenen Bleichapparatur in einem rotierenden 4-Liter-Rundkolben, in den das Ozon über ein perforiertes Teflonröhrchen kontinuierlich eingeleitet wurde. Die in ein temperiertes Wasserbad eintauchenden Rundkolben wurden jeweils mit 40-50g otro geflufften Zellstoff gefüllt und vor jedem Versuch zunächst 10 Minuten im Wasserbad temperiert.

Das Ozon wurde durch stille elektrische Entladung mit Hilfe eines OZ II Generators der Fa. Fischer Labortechnik aus reinem Sauerstoff erzeugt. Die gewünschte Ozoneinsatzmenge pro Zeiteinheit wurde über Variation der Gasdurchflussrate eingestellt. Vor jeder Bleiche wurde der genaue Ozongehalt des Sauerstoff/Ozon-Gasgemisches durch Einleiten in essigsaure Kaliumiodlösung und Titration des entstehenden Iods mit Thiosulfatlösung bestimmt. Der Gasstrom enthielt eine Ozonkonzentration von etwa 0,7%. Die Ozoneinsatzmenge pro atro Zellstoff wurde anschließend über die Ozoneinleitzeit gesteuert, die zwischen 3-8 Minuten lag.

Der End-pH-Wert wurde jeweils nach Zugabe von destilliertem Wasser zum ozonisierten Zellstoff bei einer Stoffdichte von etwa 6% gemessen. Der Restozongehalt wurde wie die Ozondurchflussrate iodometrisch ermittelt. Während die Ozoneinsatzmenge variiert wurde, wurde die Temperatur der Ozonstufe über das Wasserbad in allen Versuchen auf 50°C eingestellt.

3.4.6 Chlordioxidstufe (D)

Die Erzeugung von Chlordioxid erfolgte in einer geschwärzten Apparatur durch Reduktion von Kaliumchlorat in Gegenwart von Oxalsäure-2-hydrat und konzentrierter Schwefelsäure. Der Chlordioxidgehalt in der Lösung wurde durch eine iodometrische Titration nach TAPPI Standard T611OS-75 und Merck (1957) ermittelt.

Der in der D-Stufe gewünschte pH-Wert wurde durch Zugabe von Schwefelsäure bzw. Natronlauge eingestellt. Erfolgte im Anschluss eine P-Stufe wurde zusätzlich DTPA als Komplexbildner in der D-Stufe zugegeben. Der ClO_2-Verbrauch wurde in einer iodometrischen Titration analog dem Peroxidverbrauch bestimmt und wird als prozentualer Verhältnis zur eingesetzten ClO_2-Menge angegeben. Wenn nicht anders vermerkt, wurde die D-Stufe bei einer Stoffdichte von 12%, einer

Temperatur von 70°C und einer Reaktionsdauer von 180 Minuten durchgeführt. Die Chlordioxideinsatzmenge und der pH-Wert wurden variiert.

3.4.7 Alkalische Extraktionsstufe (E)

Zur Entfernung des alkalilöslichen Ligninanteils nach der D-Stufe wurde in der Bleiche von dem nach dem VH-Soda-AQ-Verfahren hergestellten Referenzzellstoff eine alkalische Extraktionsstufe durchgeführt. Die angewendeten Standardbedingungen sind in Tabelle 48 aufgeführt.

3.5 Alkaliextraktion zur Veredelung von Chemiezellstoffen

In der Alkaliextraktion zur Erhöhung des Cellulosegehaltes von Chemiezellstoffen wurde 18%ige NaOH-Lösung verwendet, die mit Wasser auf die gewünschte Konzentration in der Zellstoffsuspension verdünnt wurde. Während sich sämtliche Konzentrationsangaben in dieser Arbeit auf atro Materialeinsatz beziehen, wird, wie in der Praxis üblich, der in der Alkaliextraktion eingestellte NaOH-Einsatz auf die Konzentration des NaOH in der Zellstofflösung bezogen.

Die Alkaliextraktion wurde analog der Bleiche in einem temperierten Schüttelwasserbad in PE-Beuteln durchgeführt. Die Aufarbeitung der Zellstoffe erfolgte wir unter Punkt 3.4.1 beschrieben.

3.6 Analyse von Holz und Zellstoffen

Alle erzeugten Chemie- und Papierzellstoffe wurden nach dem Aufschluss und den einzelnen Bleichstufen hinsichtlich Kappazahl, Viskosität und Weißgrad analysiert. Zusätzlich wurden an ausgewählten Zellstoffen Untersuchungen zur Kohlenhydratzusammensetzung, zum Klason- und säurelöslichen Ligningehalt, zum Extraktgehalt (Cyclohexan-Ethanol-, Dichlormethan (DCM)- und Heißwasser-Extrakt) sowie zum Metallionen- und Stickstoffgehalt vorgenommen. Einige Chemiezellstoffe wurden zudem auf ihren R_{10}/R_{18}-Wert hin untersucht. Zur Prüfung der physikalisch-technologischen Eigenschaften der Papierzellstoffe, wurde die Reißfestigkeit (Reißlänge, Zugfestigkeit), die Durchreißfestigkeit und die Berstfestigkeit bestimmt.

3.6.1 Standardmethoden

Die nach Standardmethoden durchgeführten Analysen sind in Tabelle 49 aufgeführt.

Tabelle 49: Analysen der Chemie- und Papierzellstoffe nach Standardmethoden

Analyse	Vorschrift	Bemerkungen
Stoffdichte und Ausbeute [%]	Zellcheming IV/42/62	Gravimetrische Bestimmung nach 48-stündigem Darren im Trockenschrank bei 103±2°C
Kappazahl [-]	Zellcheming IV/37/80	Semiautomatische Titrieranlage der Fa. Merck
Mikrokappazahl [-]	TAPPI UM 246	bei Kappazahlen <10
Grenzviskosität [ml/g]	Zellcheming IV/36/61	in Kupferethylendiamin-(Cuen)-Lösung mittels Ubbelohde-Kapillarviskosimeter
Weißgrad (Elrepho) [% ISO]	SCAN C 11:75	Elrepho 2000-Photometer der Fa. Datacolor
Weißgradprüfblätter	Zellcheming V/19/63	
R_{10} [%] und R_{18} [%] (Alkaliresistenz)	Zellcheming IV/39/67	
Klasonlignin (säureunlöslicher Anteil)	TAPPI 222 os-88	Gravimetrische Bestimmung
Ligninanteil säurelöslich	TAPPI UM 250	UV-spektroskopische Bestimmung auf Basis eines Extinktionskoeffi-zienten von 110g/l (Buche), 94,5g/l (Fichte)
Cyclohexan-Ethanol- bzw. Dichlormethan (DCM)-Extrakt	TAPPI 204 OS-88	
Heißwasserextrakt	TAPPI 207 om- 99	Jokro-Mühle
Asche	TAPPI 211 om-93	
Cellulose Einjahrespflanzen	-	Ethanol/ Salpetersäuremethode nach Browning (1967)
Mahlung der Zellstoffe für Festigkeitsprüfung	Zellcheming V/8/76	einheitliche Mahldauer von 0,15,30,45 und 60 min
Prüfblätter für Festigkeitsprüfung	Zellcheming V/3/62	Labor-Blattbildner der Fa. Frank
Blatt- und Raumgewicht	Zellcheming V/11/57	
Reißfestigkeit (Reißlänge, Zugfestigkeit)	Zellcheming V/12/57	
Durchreißfestigkeit	Elmendorf gemäß DIN 53 128	
Berechnung von Tensile-, Tear- und Burst-Index	TAPPI 220 sp-96	

3.6.2 Kohlenhydratzusammensetzung (Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie)

Die Kohlenhydratzusammensetzung wurde nach vorheriger Totalhydrolyse des Holzes und der Zellstoffe mit Hilfe der Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie (High Pressure/Performance Liquid Chromatography, HPLC) analysiert (Puls 1982).

Für die Totalhydrolyse wurde das Holz in einer Kreuzschlagmühle zerkleinert und in einer Herzogmühle (<0,25mm) gemahlen. Der Zellstoff wurde in einer Labormühle geflufft. Nach Klimatisierung im Normklima wurde etwa 200mg Probenmaterial mit 2ml kalter Schwefelsäure versetzt und über 60 Minuten bei einer Temperatur von 30°C im Wasserbad unter Rühren hydrolysiert. Anschließend wurde die Schwefelsäurekonzentration in den Proben durch Zugabe von destilliertem Wasser auf 4% verdünnt und die Hydrolyse bei 120°C im Autoklaven für 40 Minuten fortgesetzt, um eine vollständige Spaltung der Oligomere zu monomeren Kohlenhydratbausteinen sicherzustellen. Nach Beendigung der Hydrolyse wurde die Probe durch eine gewogene G4 (Zellstoff)- bzw. G3-Fritte (Holz) filtriert. Der säurefrei gewaschene Hydrolysenrückstand wurde gravimetrisch quantifiziert. Die im Filtrat enthaltenen hydrolysierten Kohlenhydrate wurden mit Hilfe der Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie getrennt (stationäre Phase: Biotronik 2118, Eluent: 0,5mol Borsäure, 1mol Kaliumtetraborat, 1mol Bidest) und photometrisch durch Nachsäulenderivatisierung mit Kupfer-2,2-bicinchonat-Reagenz bei einer Wellenlänge von 546nm detektiert.

Aus den chromatographisch ermittelten Monomergehalten ergibt sich durch Normierung ihrer Summe auf 100 % die relative Monomerzusammensetzung (Anteil der einzelnen Monomere an der Gesamtkohlenhydratfraktion) der Hölzer und Zellstoffe. Korrekturfaktoren wurden nicht berücksichtigt. Aus der relativen Monomerzusammensetzung und dem Rückstand nach Totalhydrolyse wurde bei Einjahrespflanzen die absolute Monomerzusammensetzung berechnet, während bei Holz und Zellstoffen aus Holz der absolute und relative Cellulose-, Xylan- und Mannangehalt nach Janson (1970) ermittelt wurde. Um die Kohlenhydratzusammensetzung von Zellstoffen mit verschiedenen Ligningehalten vergleichen zu können, wurden die relativen Gehalte als vom Rückstand unabhängiges Maß verwendet. Der absolute Cellulosegehalt nach Janson (1970) wird als Maß für den α-Cellulosegehalt herangezogen.

4 Literaturliste

ALBERT, R. J. (1992):
The effluent-free bleached kraft pulp mill – technical and economic considerations
Tappi Pulping Conf., Boston, Proc.: 247-398

ALBRECHT, W. (1985):
Probleme und Fragen bei der Herstellung von modernen cellulosischen Chemiefasern
Das Papier 39, (12): 584-590

ALLAN, G. G. (1971):
Modification reactions, in: Lignins – Occurrence, formation, structure and reactions, K.V. Sarkanen und C.H. Ludwig (Hrsg.), Wiley-Interscience, New York: 540

ALLISON, R. W. (1991):
Potential of ozone in kraft pulp bleaching
Appita J. 44, (6): 405-409

ALSLEBEN, H., P. BURKART UND H. SCHLEICHER (1973):
Zur Delignifizierung von Holz mit Gemischen aus Dimethylsulfoxid und Äthanolamin
Zellstoff und Papier 22, (2): 43-44

AKIM G. L. (1973):
On the degradation of cellulose in oxygen-bleaching
Paperi Puu 55, (5):389-400

AKIM, G. L. (1981):
Oxygen bleaching at different consistencies
Paperi Puu 55, (5): 389-400

AKIM, G. L. (1993):
Russian mills look to non-chlorine bleaching as key to future markets
Non chlorine Bleaching Conf., Hilton Head, Proc.

ATACK, D., C. HEITNER UND A. KARNIS (1980):
Ultra-high yield pulping of eastern black spruce, Part 2
Svensk Papperstidn. 83, (5): 1331-141

BACHNER, K. K. FISCHER UND E. BÄUCKER (1993):
Zusammenhang zwischen Aufbau der Zellwand und Festigkeitseigenschaften bei Faserstoffen von konventionellen und neuen Aufschlussverfahren
Das Papier 10A: V30-V40

BACKMANN, L. UND G. GELLERSTEDT (1993):
Reactions of kraft pulp lignin with alkaline hydrogen peroxide
7th ISWPC, Bejing, Proc.: 223-229

BALSER, K. (1991):
Qualitätsanforderungen an Chemiezellstoffe
in: Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, II. Expertengespräch Lignocellulosen 7. November 1989, Nr. 166: 81-96, Verlag Max Wiedebusch/ Hamburg

BAUCH, J., G. SEEHANN UND H. FITZNER (1976):
Microspectrophotochemical investigations on lignin of decayed wood, Organismen und Holz.
Int. Symp. Berlin-Dahlem. Beiheft 3 zu Material und Organismen: 141-152.

BALOUSEK, P. J., T. J. MCDONOUGH, R. D. MCKELVEY UND D. C. JOHNSON (1981):
The effects of ozone upon a lignin model containing the β-aryl ether linkage
Svensk Papperstidn 84: R49-R54

BARTUNEK, R. (1968):
Zellstoff-Fremdgruppen und –Begleitstoffe, Einfluss und Bestimmungsmethoden – Zellstoff und Viskose, Part III
Das Papier 22, (9): 534-540

BASTA, J., L. HOLTINGER UND J. HOOK (1991):
Controlling the profile of metals in the pulp before hydrogen peroxide treatment
Int. Wood Chem. and Pulping Symp., Proc.: 237-244

BERGNER, C. H. UND B. PHILIPP (1986):
Analytische Probleme bei der Herstellung und Verarbeitung von Buchentextilzellstoffen
Cell. Chem. Technol. 20: 591-606

BERGNER, C. H., B. PHILIPP UND S. SCHULZE (1990):
Untersuchungen zur Menge und Verteilung mineralischer Verunreinigungen in Buchensulfit-Textilzellstoffen
Zellstoff Papier 39, (1): 11-16

BLOOM, P. UND E. C. JAHN (1941):
Determination of cellulose in wood by the use of ethanolamine
Tech. Assoc. Papers 24: 127-130

BLOOM, P., E. C. JAHN UND L. E. WISE (1942):
Monoethanolamine extraction of wood for the determination of cellulose
Techn. Assoc. Papers 25: 578-585

BLOMBERG, L. UND I. WARTIOVAARA (1986):
Ozone instead of chlorine in the first bleaching stage
XXII. Eucepa Conf., Florence, Proc. Vol.1, (5): 1-12

BÖCKER, J. (1997):
Spektroskopie. Vogel Buchverlag, 519 S.

BOUCHARD, J., H. M. NUGENT UND R. M. BERRY (1994):
A comparison between acid treatment and chelation prior to hydrogen peroxid bleaching of kraft pulps
Int. Pulp Bleaching Conf., Vancouver: 33-39

BRASCH, D. J. (1975):
The chemistry of Pinus radiata. Part 5. The lignins of prehydrolysis sulphate pulps
Appita 29, (2): 98-103

BRAGE, C., T. ERIKSSON UND J. GIERER (1991):
Holzf. 45: 23

BRAGE, C., T. ERIKSSON UND J. GIERER (1991):
Holzf. 45: 147

BRENNER, W. W. (1998):
Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der Mikro-Absorptionsphotometrie für organisch-wandige Mikrofossilien
Dissertation Universität Kiel, Geomar Report 76, 141 S.

BUIJTENHUIJS, F. A., M. ABBAS UND A. J. WITTEVEEN (1986):
The degradation and stabilization of cellulose dissolved in NMMO
Das Papier 40, (12): 615-619

CHANG, H. M., J. S. GRATZL UND W. T. MCKEAN (1974)
Delignification of high yield pulps with oxygen and alkali
Tappi J. 57, (5): 123-126

CHIRAT, C. UND D. LACHENAL (1993):
Non degrading TCF bleaching sequences including an ozone stage for hardwood and softwood kraft pulps and characterisation of the effluents
Tappi Pulping Conf., Atlanta, Proc.: 717-723

CHUIKO, G. V., E. I. CHUPKA UND V. M. NIKITIN (1972):
Effect of MEA on delignification during alkaline cooking
Bum. Prom. 8: 7-8

CHUIKO, G. V., S. E. SOBOLEV, E. I. CHUPKA UND V. M. NIKITIN (1973):
Monoethanolamine additive during alkaline cooking
Bum. Prom. 5: 8

CHUIKO, G. V., E. I. CHUPKA UND V. M. NIKITIN (1974A):
Influence of monoethanolamine on the delignification of wood, V. Sergeev (Hrsg.), Verlag "Zinatna", Riga, USSR, Khim. Ispol´z. Lignina: 289-293

CHUIKO, G. V., E. I. CHUPKA UND V. M. NIKITIN (1974B):
Change in lignin during cooking with monoethanolamine
Khimiya i tekhnol. tsellyulozy: 34-36

CROON, I. (1982):
Technical-economic aspects of some future bleach plant technology
Paperi Puu 64, (3): 139-141

CRÖNERT, H. (1986):
Erzeugung von Vorhydrolyse-Sulfatzellstoff aus pentosanreichen Hölzern (speziell Birkenholz) unter besonderer Berücksichtigung der komplexen Verwertung der Holzsubstanz. Teil 1
Das Papier 40, (12): 619-626

DEVENYNS, N., F. DESPREZ, N. THROUGHTON UND L. PLUMET (1994):
Metals control in TCF bleaching
Tappi Pulping Conf., San Diego, Proc.: 381-390

DILLNER, B. UND W. PETER (1992):
Application of MC ozone delignification to bleaching chemical pulp
Paperi Puu 74, (9): 720-727

DISTLER, H., R. WIDDER UND U. KIRNER (1971):
Stabilisieren von Cellulose in wäßrig-alkalischem Milieu
DE Patent 2005181

ECKERT, R. C., H. M CHIANG UND W. P. TUCKER (1973):
Oxidative degradation of lignin model compounds with oxygen and alkali
Tappi J. 56, (6): 134-138

EDEL, E. (1989):
Das Organocell-Verfahren – Bericht über den Betrieb einer Demonstrationsanlage
Das Papier 43 (10A): V116-V123

EKHOLM, R., W. PETER UND H. SIXTA (1991):
Ozonbleiche im Mittelkonsistenzbereich – Erfahrungen an einer großtechnischen Anlage
Vortrag anlässlich der österreichischen Papierfachtagrung, Graz

ENKVIST, T. UND M. MOLAINEN (1949):
Äthanolamin-Sulfhydrat als Reagens für die Auslösung von Lignin aus Fichtenholz
Svensk Papperstidn. 52, (23): 587-588

ERICSSON, R., B. O. LINDGREN UND O. THEANDER (1971):
Factors influencing the carbohydrate degradation under oxygen-alkali bleaching
Svensk Papperstidn. 74, (22): 757-765

FENGEL, D. UND G. WEGENER (1989):
Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions
Walter de Gruyter, Berlin – New York

FERGUS, B. J. ; PROCTER, A. R. ; SCOTT, J. A. N. ; GORING, D. A. I (1969):
The distribution of lignin in sprucewood as determined by ultraviolet microscopy
Wood Sci and Technol 3, 117-138.

FREUDENBERG, K. (1966):
Analytical and biochemical background of a constitutional scheme of lignin
Adv. Chem. 59, (1): 1-21

FIRGO, H., M. EIBL, W. KALT UND G. MEISTER (1994):
Kritische Fragen zur Zukunft der NMMO-Technologie
in: Proc. Int. Symp. "Alternative Cellulose – Herstellen, Verformen, Eigenschaften", TITK

FISHER, E. UND R. S. BOWER (1941):
The action of organic nitrogen bases on Cornstalk lignin
J. Amer. Chem. Soc. 63: 1881-1883.

FUHRMANN, F. UND W. PETER (1987):
MC-oxygen-peroxide delignification as an economic alternative
TAPPI Int. Oxygen Delignification Conf. Proc.: 183-189

FUNK, E., R. SZOPINSKI, F. MUNRO UND A. VILPPONEN (1992):
Espanola ozone bleaching pilot plant: Status report
Tappi Pulping Conf., Boston, Proc.: 1091-1108

GARDNER, P. E. UND M. Y. CHANG (1974):
The acetylation of native and modified hemicelluloses
Tappi J. 57, (8): 71-75

GAUSE, E. (1994):
Untersuchungen zur chlorfreien Bleiche von Vorhydrolyse-ASAM-Zellstoffen aus Buchen- und Fichtenholz
Dissertation Universität Hamburg

GELLERSTEDT, G. (1993):
Bleaching and environment. Two compatible concepts
7th ISWPC, Bejing: 9-15

GIERER, J. (1982):
The chemistry of delignification - A general concept. Part 2
Holzf. 36, (2): 55-62

GIERER J. (1997):
Formation and involvement of superoxide (O_2-/HO_2) and hydroxyl (OH) radicals in TCF bleaching processes: A review
Holzforschung 51, (1): 43-46

GIERER, J. UND F. IMSGARD (1977):
The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media
Svensk Papperstidn. 80, (16): 510-518

GILBERT, A. F., E. PAVLOVOVA UND W. H. RAPSON (1973):
Mechanism of magnesium retardation of cellulose degradation during oxygen bleaching
Tappi J. 56, (6): 95-99

GODSAY, M. P. UND E. M. PEARCE (1984):
Physico-chemical properties of ozone oxidized kraft pulps
Tappi Oxygen Delig. Conf. Proc.: 55-70

GOLDSCHMID, O. (1971):
Ultraviolet spectra. in: Lignins, Occurrence, formation, structure and reactions, K.V. Sarkanen und C.H. Ludwig (Hrsg.), Wiley Interscience, New York, London, Sidney, Toronto: 241-266

GRATZL, J. S. (1987):
Abbaureaktionen von Kohlenhydraten und Lignin durch chlorfreie Bleichmittel – Mechanismen sowie Möglichkeiten der Stabilisierung
Das Papier 41, (3): 120-130

GRATZL, J. S. (1992):
Die chemischen Grundlagen der Zellstoffbleiche mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Ozon – ein kurzer Überblick
Das Papier 46, (10A): V1-V8

GREEN, J. UND N. SANYER (1982):
Alkaline pulping in aqueous alcohols and amines
TAPPI 65, (5): 133-137

HÄGGSTRÖM, S., A. MARKLUND, C. NORDBERG UND S. WANNSTRÖM (1992):
External versus internal measures
SPCI 92/ Aticelca, Bologna, Proc.: 155-168

HAMILTON, J. K. UND G. R. QUINBY (1957):
The extractive power of lithium, sodium and potassium hydroxide solutions for the hemicelluloses associated with wood cellulose and holocellulose from western hemlock
Tappi J. 40, (9): 781-786

HAMILTON, J. K., E. V. PARTLOW UND N. S. THOMPSON (1958A):
The behaviour of wood hemicelluloses during pulping. I. Examination of the xylose-containing hemicellulose associated with hardwood and softwood pulps
Tappi 41, (12): 803-811

HAMILTON, J. K., E. V. PARTLOW UND N. S. THOMPSON (1958B):
The behaviour of wood hemicelluloses during pulping. II. The structure of the 4-O-methylglucoronoxylan, arabo-xylan, and xylan of southern pine pulps
Tappi 41, (12): 811-816

HARLOW, W. M., UND L. E. WISE (1938):
Contributions to the chemistry of the plant cell wall. VII. The cellulose in the rhizomes of brake fern (Pteris Aquilina)
Am. J. Botany 25: 217-219

HARTLER, N. UND L. -A. UND LINDSTRÖM (1987):
Experiences from prehydrolyzed kraft for dissolving pulp
TAPPI Int. Dissolving Pulps Conf., Geneva, Proc.: 47-52

HELMLING, O., H. U. SÜSS, J. MEIER UND M. BERGNER (1988):
Mill experience with oxygen/ hydrogen peroxide bleaching stages
Tappi Pulp. Conf. Proc.: 71-80

HERGERT, H. L., T. E. MÜLLER UND S. E. CHURCH (1973):
Chemical cellulose for high performance rayon
Int. Dissolving Pulping Conf., Atlanta, GA., Proc: 135-138

HENRICSON, K. UND C. -A. LINDHOLM (1993):
Ozone bleaching and recycling of filtrates
Paperi Puu 75, (3): 133-139

HIETT, L. A. (1985):
Dissolving cellulose: its present position and prospect for future development
Tappi J. 68, (2): 42-48

HINCK, J. F., R. L. CASEBIER UND J. K. HAMILTON (1985):
Dissolving pulp manufacture in: Pulp and paper manufacture, vol. 4. Sulfite Science & Technology
Joint textbook committee of the paper industry, Atlanta: 213-242

HOFFMANN, P UND R. PATT (1978):
Zum Einfluss des Hemicellulosengehaltes auf technologische Eigenschaften von Zellstoffen
Das Papier 32, (9): 385-390

HOMER, G. H. UND T. GOVERS (1994):
Ozone-based ECF and TCF bleaching: mill experience, laboratory data and cost considerations
Tappi Pulping Conf., San Diego, Proc.: 1051-1062

HURTER, A. M. (1988):
Utilization of annual plants and agricultural residues for the production of pulp and paper
Proceedings of TAPPI Pulping Conference, New Orleans, LA, USA, Book 1: 139-160

JAMIESON, A. G. UND L. A. SMEDMAN (1972):
Integration of oxygen bleaching in the brown stock washing system
Svensk Papperstidn. 76, (5): 187-191

JANSON, J. (1970):
Calculation of the Polysaccharide Composition of Wood and Pulp
Paperi ja Puu 5: 323-328

JAYME, G. (1961):
Neue Beiträge zur Theorie der Entstehung der Blattfestigkeit
Das Papier 15, (10A): 581-600

JAYME, G. UND H. F. TORGERSEN (1967):
Topochemie der Delignifizierung beim Aufschluss von Fichtenholz nach dem Sulfit- und Sulfatverfahren. Teil I: Ultraviolett-mikroskopische Untersuchungen an teilweise delignifizierten Fichtenholz
Holzf. 21, (4): 110-116

JOHNSON, A. P. (1992):
Wordwide survey of oxygen bleach plants
Non-chlorine bleaching Conf., Hilton Head, S.C., Proc.

JULIEN, L. M. UND B. C. H. SUN (1979):
Pulping with amine and soda-amine systems
TAPPI 62, (8): 63-65

KANEKO, H., S. HOSOYA, K. IIYAMA UND J. NAKANO (1983):
Degradation of lignin with ozone
J. Wood Chem. Technol. 3: 399-411

KAPPEL, J., P. BRÄUER UND P. KITTEL (1993):
High consistency ozone bleaching technology
Tappi Pulping Conf., Atlanta, Proc.: 1173-1181

KARSTENS, T. (1999):
DE Patent, 19916347C1

KARSTENS, T. (2000):
DE Patent, 10049340C1

KAUPPI, P. K. (1985):
Pulping process pretreatment using a lower alkanolamine in the presence of ammonium hydroxide
U.S. patent, 4,552,616

KATAI, A. A. UND C. SCHUERCH (1966):
Mechanism of ozone attack on methyl glucoside and cellulosic materials
J. Polym. Sci. 4: 2683-2703

KIBBLEWHITE, R. P. UND A. D. BAWDEN (1989):
Structural organizations and papermaking qualities of Kraft, Soda-AQ, Neutral Sulfite-AQ, Polysulfide and Polysulfide-AQ pulps
Appita 42, (4): 275-281

KLUPSCH, R. (2001):
Untersuchung zu Herstellung von Chemiezellstoff aus Aspen- und Buchenholz nach dem Dampfdruck- Extraktionsverfahren
Dissertation Universität Hamburg

KLUPSCH, R. (2000):
Untersuchungen zur Herstellung von Chemiezellstoff aus Aspen- und Buchenholz nach dem Dampdruck-Extraktionsverfahren
Dissertation Universität Hamburg

KNOBLAUCH, J. (1989):
Reaktionskinetik und Ablaugenuntersuchung zum alkalischen Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol
Dissertation Universität Hamburg

KOLLMANN, F., R. KEYLWERTH UND H. KÜBLER(1951):
Verfärbungen des Vollholzes und der Furniere bei der künstlichen Holztrocknung
Holz als Roh- u. Werkstoff 10, (9), 382-391

KORDSACHIA, O. (1984):
Untersuchungen zur chlorfreien Vorbleiche von Sulfitzellstoffen unter Verwendung von Ozon und Stickstoffdioxid
Dissertation Universität Hamburg

KORDSACHIA, O. UND R. PATT (1987):
Untersuchungen zum Aufschluss von Buche nach dem ASAM-Verfahren und zu Bleiche der Zellstoffe in unterschiedlichen Sequenzen
Das Papier 41, (3): 340-351

KORDSACHIA, O. UND R. PATT (1988A):
Full bleaching of ASAM pulps without chlorine compounds
Holzf. 42, (3): 203-209

KORDSACHIA, O., B. REIPSCHLÄGER UND R. PATT (1990):
ASAM pulping of birch wood and chlorine free pulp bleaching
Paperi ja Puu 72, (1): 44-50

KORDSACHIA, O., R. PATT UND H. SIXTA (1999):
Cellulosegewinnung aus verschiedenen Rohstoffen
Das Papier 2: 96-108

KRATZL, K., P. K. CLAUS, A. HRUSCHKA UND F. W. VIERHAPPER (1978):
Theoretical fundamentals on oxygen bleaching and pulping
Cell. Chem. Technol. 12: 445-462

KUBES, G. J. UND H. I. BOLKER (1978):
Sulphur-free delignification I - Alkaline pulping with monoethanolamine and ethylene diamine
Cellulose Chem. Technol. 12, (5): 621-645

KUBES, G. J., B. I. FLEMING, J. M. MACLEOD UND H. I. BOLKER (1978):
Sulfur-free delignification. Redox potentials and pulping rates of soda-amine liquors
TAPPI 61, (8): 46-50

KUMAR, K. R., H. CHANG, H. JAMEEL UND N. H. SHIN (1992):
Elemental chlorine-free (ECF) and total chlorine-free (TCF) bleaching of RDH hardwoods
Tappi Pulping Conf., Boston, Vol. 1: 169-184

KÜRSCHNER, K. UND A. MELCEROVÁ (1965A):
Über die chemischen Veränderungen des Buchenholzes bei thermischer Behandlung, Teil I, Chemische Veränderungen von Sägespänen bei 1-28tägiger Erhitzung auf 80–160°C
Holzforschung 6: 161-178

KÜRSCHNER, K. UND A. MELCEROVÁ (1965B):
Über die chemischen Veränderungen des Buchenholzes bei thermischer Behandlung, Teil II, Chemische Veränderungen von Buchenholzkanteln bei 1-2tägiger Erhitzung auf 80–130°C unter besonderer Berücksichtigung der UV-Absorptionsspektren
Holzforschung 6:161-178.

LACHENAL, D. UND M. BOKSTRÖM (1985):
Improvement of ozone prebleaching of kraft pulps
Tappi Pulp Bleaching Conf. Proc.: 55-59

LAPIERRE, L, J. BOUCHARD, R. M. BERRY UND B. VAN LIEROP (1995):
Chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps: an overview
J. Pulp and Paper Sci. 21, (8): J268-J273

LAXÉN, T., H. RYYNÄNEN UND K. HENRICSON (1990):
Medium-consistency ozone bleaching
Int. Pulp Bleaching Conf., Stockholm, Vol. 2: 19-31

LESER, A. (1970):
Die Bedeutung der Herstellungsmethode des Zellstoffs für seine Acetyliereignung
Das Papier 24, (12): 910-915

LEITHEM, P. C., Y. HUANG, E. M. WALLACE UND R. L. CASEBIER (1994):
Reduced chlorine usage in the production of sulfite dissolving pulp
Tappi Pulping Conf. Proc.: 669-713

LIEBERGOTT, N., B. VANLIEROP UND A. SKOTHOS (1992):
A survey of the use of ozone in bleaching pulps. Part 1
Tappi J. 75, (1): 145-152

LÖNNEBERG, B., I. PALENIUS UND M. RANUA (1976):
The use of an oxygen stage in the production of special-grade pulps
TAPPI J. 59, (11): 102-106

LUCE, J. E. (1964):
Radial distribution of properties through the cell wall
Pulp Paper Can. 65, (10): T419-T423

MACKIE, D. M. (1977):
Alkaline pulping of lignocellulosic material with amine and nitrate pretreatment
U.S. Patent, 4,045,280

MAGISTER, G. (1981):
Aufschluß und Bleiche von Modalfaserzellstoffen aus Buchenholz nach dem Sulfitverfahren
Zellstoff Papier 30, (5): 201-206

MAŠURA, V. (1987):
Prehydrolysis of beechwood
Wood Sci. Technol. 21: 89-100

MAULER, D., P. WIEßNER UND K. FISCHER (1993):
Bleiche von Buchen-Chemiefaserzellstoff mit chlorreduzierten und chlorfreien Sequenzen
Wochenblatt d. Papierf. 7: 244-250

MCDONOUGH, T. J. (1986):
Oxygen bleaching processes
Tappi J. 69, (6): 46-52

MELTSNER; M; C. WOHLBERG UND M. J. KLEINER (1935):
Reduction of organic compounds by ethanolamines
J. Amer. Chem. Soc. 57: 2554

MOSKOVTSEV, N. G. UND E. I. CHUPKA (1978):
Effect of monoethanolamine and hydrazine on the addition of lignin from solution to lignocellulose residue during alkali pulping
Khim. Drev. 4: 57-59

MOSKOVTSEV, N. G. UND E. I. CHUPKA (1981):
Effect of monoethanolamine and anthraquinone on pinewood alkaline pulping
Khim. Drev. 3: 31-33

MELLER, A. (1950):
Eucalypt pulps from water prehydrolysis and sulphate pulping. The process and resultant pulp properties
Tappi 33, (5): 248-253

MÜLLER, F. (1985):
Organische Celluloseester
Das Papier 39, (12): 591-600

NIMMERFROH, N., H. U. SÜSS UND V. HAFNER (1992):
Überlegungen zum großtechnischen Einsatz von Ozon zur Zellstoffbleiche
Wochenbl. F. Papierf. 120, (21): 860-868

NIMZ, H. (1966):
Oligomere Abbauprodukte des Fichtenlignins
Chem. Ber. 99, (8): 2638-2651

NIMZ, H. (1967):
Über zwei aldehydische Dilignole aus Fichtenholz
Chem. Ber. 100: 2633-2639

NORDEN, S., R. REEVES UND M. DAHL (1992):
Bleaching of extremely low kappa Southern pine, cooked by superbatch process
Tappi Pulping Conf, Boston, Proc: 159-168

NORRSTRÖM, H. (1969):
Svensk. Papperstidn. 72: 25-38

NUTT, W. E., S. W. EACHUS, B. F. GRIGGS UND M. A. PIKULIN (1992):
Development of an ozone bleaching process
Tappi Pulping Conf., Boston, Proc.: 1109-1126

OBST, J. R. UND N. SANYER (1980):
Effect of quinones and amines on the cleavage rate of β-O-4-ethers in lignin during alkaline pulping
TAPPI 63, (7): 111-114

OGIYAMA, K., E. TANIGUCHI, T. SASAKI UND M. YASUE (1973):
Pulp-properties obtained from the delignification with monoethanolamine
Kami Pa Gikyoshi 27, (3): 123-130

OLTUS, E. UND P. SZALAI (1969):
Chemische Reaktionen in der Vorhydrolyse
Cell. Chem. Technol. 3: 107-113

PAGE, D. H. (1969):
A theory for the tensile strength of paper
Tappi 52, (4): 674-681

PAN, G., C. -L. CHEN, H. -M. CHANG UND J. S. GRATZL (1984):
Studies on ozone bleaching. Part 1. The effect of pH, temperature, buffer systems and heavy metal ions on stability of ozone in aqueous solutions
J. wood chem. tech. 4, (3): 367-387

PATT, R. UND O. KORDSACHIA (1986):
Herstellung von Zellstoffen unter Verwendung von alkalischen Sulfitlösungen mit Zusatz von Anthrachinon und Methanol
Das Papier 40 (10A): V1-V8

PATT, R., E. GAUSE, B. REIPSCHLÄGER UND B. SAAKE (1991):
Gewinnung von Chemiezellstoffen aus einheimischen Rohstoffen mit hohem DP-Wert und Alpha-Cellulosegehalt
unveröff.

PATT, R., O. KORDSACHIA UND K. KOPFMANN (1989):
Wirtschaftliche, technologische und ökologische Aspekte der Zellstoffherstellung nach dem ASAM-Verfahren
Das Papier 43, (10A): V108-V115

PATT, R., M. ZIMMERMANN, O. KORDSACHIA UND J. F. HINCK (1994):
Optimization of the prehydrolysis and pulping steps in ASAM-dissolving pulp production
Tappi Pulping Conf., Proc.: 141-146

PATT, R. O. KORDSACHIA UND H. -L. SCHUBERT (1997):
The ASAM Process. in: Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry. R.A. Young und J. Akthar (Hrsg.), New York, John Wiley & Sons, Inc.: 110-131

PATT, R., M. HAMMANN UND O. KORDSACHIA (1991B):
The role of ozone in chemical pulp bleaching
Holzforschung 45: 87-92

PATT, R., O. KORDSACHIA UND H. SIXTA (1997):
Eignung von Rohstoffen und Verfahren zur Herstellung von Chemiezellstoffen
Das Papier 51: 637-643

PATT, R. UND D. L. -K. WANG (1987):
Qualitätsbeurteilung von Chemiezellstoffen, Teil 2: Alkalilöslichkeit und Gesamtzuckeranalyse
Das Papier 41, (1): 7-12

PAAVILAINEN L. (1996):
Reed canary grass. A new Nordic material for high-quality fine papers. Know-How Wire
Jaakko Pöyry Magazine 2: 8-11

PETER, W., W. RÜCKL UND G. GÖTZINGER (1993):
Ergebnisse aus der ersten großtechnischen Realisierung einer Ozonbleiche nach dem Mittelkonsistenzkonzept. Eucepa, Wien: 121-132

PETERSON, F. C. UND L. E. WISE (1940A):
U.S. patent, 2192202

PETERSON, F. C. UND L. E. WISE (1940B):
U.S. patent, 2218479

PICHLER, R. M., A. HRUSCHKA UND V. PREY (1969):
Sulfitaufschluss mit organischen Basen
Holzforschung 23, (6): 192-198

PULS, J., J. L. LIN UND H. U. KÖRNER (1987):
Non-traditional analytical technics and enzymatic treatments of pulps, Proc. Int. Dissolving Pulps Conf. Geneva, March 24-27,
TAPPI Press, Atlanta, GA 30348: 39-42

RAPSON, W. H. UND G. K. MORBEY (1959):
Highly purified cellulose from wood
Tappi J. 42, (2): 125-130

REID, J. D., G. H. NELSON UND S. I. ARONOVSKY (1940):
Determination of cellulose in fibrous agricultural wastes
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, (5): 255-259

REID, J. D., E. C. DRYDEN UND S. I. ARONOVSKY (1941):
Effect of monoethanolamine upon corncob lignin
Paper Trade J. 113, (7): 27-29

RICHTER, G. A. (1955):
Production of high alpha-cellulose wood pulps and their properties
Tappi J. 38, (3): 129-150

RICHTER, G. A. (1956):
Some aspects of prehydrolysis pulping
TAPPI 39, (4): 193-210

ROßKOPF, S. (2003):
Herstellung von Chemiezellstoffen nach dem ASA-Prozess mit Vorhydrolyse
Diplomarbeit Universität Hamburg

RYDHOLM, S. A. (1965):
Pulping processes
Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York

ROSE, B. (2003):
Modifikation von alkalischen Sulfitverfahren zur Herstellung hochwertiger Zellstoffe
Dissertation Universität Hamburg

SAAKE, B., J. PULS UND R. PATT (1989):
Herstellung von Chemiezellstoffen mit hohem DP und hohem Alpha-Celluloseegehalt
Das Papier 43, (12): 681-687

SAKAKIBARA, A. (1991):
Chemistry of lignin. in: Wood and cellulosic chemistry, D.N.S. Hon und N. Shiraishi (Hrsg.), New York and Basel, Marcel Dekker: 113-175.

SAMUELSON, O. (1970):
Abbau von Cellulose bei verschiedenen Bleichmethoden
Das Papier 24, (10A): 671-678

SAMUELSON, O. (1983):
Suppression of undesirable carbohydrate reactions during oxygen bleaching of wood pulp
Pure & Appl. Chem 55, (4): 695-704

SAMUELSON, O. UND L. -A. SJÖBERG (1982):
Alkaline delignification of kraft pulp after nitrogen dioxide/oxygen pretreatment
Svensk Papperstidn. 85: R69-R72

SANDRITTER, W. (1958):
Ultraviolettmikropektrophotometrie. in: Handbuch der Histochemie, Band 1, Erster Teil, W. Graumann und K. Neumann (Hrsg.), Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 697 S.

SCHLEICHER, H., J. KUNZE UND B. PHILIPP (1987):
Untersuchungen zur Accessibilität und Reaktivität von Chemiezellstofenn
Das Papier 41, (12): 645-651

SCHMIDT, O. UND J. BAUCH (1980):
Lignin in woody tissues after chemical pretreatment and bacterial attack.
Wood Sci. Technol. 14: 229-239.

SCHUBERT, H. -L. (1989):
Chemische und morphologische Untersuchungen zum alkalischen Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol (ASAM)
Dissertation Universität Hamburg

SEGER, G. E., H. -M. CHANG UND H. JAMEEL (1991):
Tappi 74, (12): 195

SHACKFORD, L. (1992):
Commercial implementation of ozone bleaching technology
Non-chlorine bleaching Conf., Hilton Head, S.C., Proc.

SINGH, R. P. (1982):
Advances in ozone bleaching. Part 1. Ozone replaces chlorine in the first bleaching stage
Tappi J. 65, (2): 45-48

SINGH, R. P. UND B. C. DILLNER (1979):
Oxygen bleaching, Kap.7 in: The bleaching of pulp, 3. Aufl., R.P. Singh (Hrsg.), TAPPI Press Atlanta, USA: 315-316

SIXTA, H., G. SCHILD UND TH. BALDINGER (1992):
Die Wasservorhydrolyse von Buchenholz
Das Papier 9: 527-541

SIXTA, H., A. GÖTZINGER, A. SCHRITTWIESER UND P. HENDEL (1991):
Medium consistency ozone bleaching: Laboratory and mill experience
Das Papier 45, (10): 610-625

SIXTA, H., J. SCHUSTER, C. MAYRHOFER, W. KROTSCHEK UND W. RÜCKL (1994):
Towards effluent-free-bleaching of eucalyptus prehydrolysis kraft pulp
Das Papier 48, (8): 526-537

SIXTA H. UND A. BORGARDS (1999):
New technology for the production of high purity dissolving pulps
Das Papier 53, (4): 220-234

SJÖBERG, J., M. KLEEN UND O. DAHLMAN (2002):
Analyses of carbohydrates and lignin in the surface and inner layers of softwood pulp fibers obtained employing various alkaline cooking processes
Nord. Pulp and Paper Research J. 17, (3): 295-301

SJÖSTRÖM, E. (1977):
The behaviour of wood polysaccharides during alkaline pulping processes
Tappi 60, (9): 151-154

SJÖSTRÖM, E. (1981):
The chemistry of oxygen delignification
Paperi Puu 63, (6-7): 438-442

SJÖSTRÖM, E. UND O. VÄLTTILÄ (1978):
Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. Part 2. The catalytic activity of transition metals and the effect of magnesium and triethanolamine
Paperi Puu 60, (1): 37-43

SOHN, A. W. (1950):
UV-Absorptionsspektren von Lignin und ligninartigen Substanzen
Das Papier 4, (19/20): 379-385

SOTELAND, N. (1978):
Bleaching of chemical pulps with oxygen and ozone
Norsk Skogind. 32: 199-204

SPURR A. R. (1969):
A low viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy
J. Ultrastruct. Res. 26: 31-43

STARR, L. D. UND R. L. CASEBIER (1970):
Improvements in alkaline-solvent wood pulping
Brit. Patent, 1,217,573

STANCIU, C. (1974):
Prehydrolysis of beech wood
Cel. Si Hirtîe 23, (4): 149-158

SZALAI, P. (1975):
Neue Aspekte bei der Anwendung von Laubhölzern bei der Herstellung von Viskosezells7toffen
Cell. Chem. Technol. 9: 283-294

TIMELL, T. E. (1964):
Wood hemicelluloses: Part I
Advan. Carbohydrate Chem. 19: 247-302

TAKABE, K., S. MIYAUCHI, R. TSUNODA UND K. FUKAZAWA (1992):
Distribution of guaiacyl and syringyl lignins in japanese beech (Fagus crenata), Variation within an annual ring
IAWA Bulletin, Vol. 13 (1), 105-112.

TREIBER, E. (1971):
Charakterisierung von Chemiefaserzellstoffen
Das Papier 25, (12): 830-833

TREIBER, E. (1983):
Einfluss der Hemicellulosen auf die Weiterverarbeitung von Chemiefaserzellstoffen
Das Papier 37, (12): 591-599

TREIBER, E. (1988):
Zellstoffe für Modalfasern
Lenzinger Berichte 64: 19-22

TUOMINEN, M. V. (1968):
Experience gained in manufacturing viscose pulp by the prehydrolysis-kraft method
Paper och Trä 9: 517-528

VAN BECKUM, G. UND G. J. RITTER (1937A):
Chemical Composition of Wood
Paper Trade J. 104, (19): 49-50

VAN BECKUM, G. UND G. J. RITTER (1937B):
Rapid methods for the determination of holocellulose and Cross and Bevan Cellulose in Wood
Paper Trade J. 105, (18): 127-130

VAN KOEPPEN, A. (1964):
Structural and chemical differences between sulfite and kraft pulps
Tappi 47, (10): 589-595

WALLIS, A. F. A. (1976):
Reaction of lignin model compounds with ethanolamine
Cellul. Chem. Technol. 10 (3): 345-555

WALLIS, A. F. A. (1978A):
Wood pulping with mono-, di- and triethanolamine
Appita 31, (6): 443-448

WALLIS, A. F. A. (1978B):
Monoethanolamine pulping
Res. Rev.-Aust., CSIRO, Div. Chem. Technol.: 56-61

WALLIS, A. F. A. (1980):
Wood pulping with monoethanolamine in pressure vessels
Appita 33, (5): 351-355

WANG, D. L. -K. (1982):
Vergleichende Untersuchungen über den Einsatz verschiedener Bleichmittel zur Bleiche von Sulfitzellstoffen
Dissertation Universität Hamburg

WELLS, F. L., W. C, SCHATTNER UND A. WALKER (1963):
Hemicellulose and false viscosity in cellulose acetate
Tappi J. 46, (10): 581-586

WILSON, K., E. RINGSTRÖM UND I. HEDLUND (1952):
The alkali solubility of pulp
Svensk Papperstidn. 55, (2): 31-37

WISE, L. E., F. C. PETERSON UND W. M. HARLOW (1939):
The action of ethanolamine on woody tissue
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11: 18-19

ZIMMERMANN, M. (1996):
Herstellung hochviskoser chlorfrei gebleichter ASAM-Chemiezellstoffe
Dissertation Universität Hamburg

5 Anhang

Tabelle 50: Versuchsbedingungen und Ergebnisse zum VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz mit variabler Aufschlusstemperatur in Abhängigkeit unterschiedlicher Vorhydrolysebedingungen

H_2SO_4 in VH [%]	T_{max} Aufschluss [°C]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [%]	Cellulose rel. [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Versuchsnr.
0,5	160	128	-	10,0	87,4	2,8	79,8	132
	170	122	-	12,2	87;0	7,0	73,7	201
	180	75	-	8,7	87,5	53,7	0,2	133
	190	27,8	1042	9,1	87,1	47,2	0,0	130
1,0	160	122	-	8,0	90,2	3,5	81,4	25.02
	170	102	-	8,8	91,9	21,5	36,1	25.04
	180	61	-	9,9	91,8	50,0	0,2	25.03
	190	22,9	874	11,1	91,3	49,8	0,0	25.01

Vorhydrolyse: Aufheizen 90min, MK-Kocher; Aufschluss: Aufheizen 87min (160°C), 76min (170°C), 85min (180°C), 92min (190°C), Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 51: Untersuchungen zum VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz bei einer Aufschlusstemperatur von 185°C am Großkocher

Säure in VH [%]	Aufschluss [Std.]	Ausbeute*[1] [%]	Kappa-zahl [%]	Visko-sität [%]	Weiß-grad [%]	Cellulose rel. [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	Versuchs-nummer
1	3	46,3	10,4	1100	10,4	89,5	90,1	91,5	36
	4	46,3	16,8	1089	11,7	88,7	90,2	91,6	42
	5	45,2	13,6	1031	11,1	90,6	91	92,5	35
	7	43,0	11,1	877	11,6	92,8	92,1	93,7	34
0,5	4	50,4	16	1190	11,2	84,7	88,7	89,7	45

x[1]: 0% Splittergehalt
Vorhydrolysebedingungen: Aufheizen 15min; Aufschlussbedingungen: Aufheizen 60min, MEA:Holz 6:1; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 52: Untersuchungen zur Säurevorhydrolyse bei der Herstellung von MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

T_{max} VH [°C]	Zeit bei T_{max} [min]	Gutstoff [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [%]	Weißgrad [%]	Cellulose rel. [%]	Versuchsnr.
120	60	49,6	20,3	1271	20,8	71,7	14
		43,5	17,9	1196	22	81,5	15
		42,6	17,8	1108	21,6	80,1	16
155	30	41,9	17,7	1123	20,2	83,7	18
		35,9	17,3	931	17,5	91,5	19
		35,3	17,8	789	18,4	92,7	20
155	60	36,5	14,4	812	19,3	92,6	10
		34,3	13,8	887	18	92,7	11
		32,8	16,4	685	15,6	94,8	12

Vorhydrolyse: Drehkocher; Aufschluss: Aufheizen 90min, Drehkocher;
übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 53: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf den VH-MEA-Aufschluss von Chemiezellstoffen aus Buchenholz

T_{max} Aufschluss [°C]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Gut-stoff [%]	Cellulose abs. [%]	Cellulose rel. [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	Versuchs-nr.
165	20,8	1004	17,4	46,2	85,8	89,3	89,5	91,5	63.01
175	11,8	942	20,3	46,0	97,5	90,6	89,8	92,7	63.03
185	7,8	902	23,2	44,4	86,1	89,5	89,5	92,5	63.06

Vorhydrolyse: Aufheizen 60min, Drehkocher; Aufschluss: Aufheizen 60min (165°C), 80min (175 u. 185°C), Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 54: Einfluss unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse auf die MEA-Delignifizierung von Buchenholz bei unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen

H_2SO_2 in VH [%]	T_{max} Aufschluss [°C]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [%]	Cellulose rel. [%]	Gutstoff [%]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	Versuchsnr.
0,5	160	20,9	1198	19,9	76,2	47,4	87,4	90,6	80
	185	10,3	1053	15,0	86,9	45,8	88,5	91,6	40.01
1,0	160	17,3	903	22,5	92,9	39,4	88,8	92,2	50
	185	10,4	870	15,0	92,4	37,3	89,5	92,5	41.01

Vorhydrolyse: 155°C, Aufheizen 19min, Großkocher; Aufschluss: Aufheizen 36min (160°C), 60min (185°C), Großkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 55: Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche eines VH-Soda-AQ-Zellstoffs aus Buchenholz

Temperatur [°C]	Stoffdichte Bleiche [%]	NaOH [%]	$MgSO_4$ [%]	Kappa-zahl [-]	Delignfz.-Grad [%]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Aus-beute [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
90	12	1,0	–	5,3	58,3	1114	45,6	34,3	12,3	10,1
		1,5	–	4,9	61,4	1038	47,5	35,1	12,5	10,6
		2,0	–	4,5	64,6	1041	50,1	33,8	12,6	11,7
		2,5	–	3,5	72,4	982	55,7	34,3	12,7	11,8
90	16	2,0	–	3,3	74,0	923	56,5	34,9	12,5	11,7
		2,0	0,25	3,6	71,7	1002	54,3	34,9	12,5	11,6
90	20	2,0	–	3,2	74,8	834	56,5	34,9	12,6	10,9
		2,0	0,25	3,8	70,1	992	51,4	34,8	12,5	11,2
80	12	2,0	0,25	5,7	55,1	1191	45,4	35,1	12,4	12,0
	16	1,5	0,25	5,1	59,8	1163	48,7	34,9	12,4	11,2
	16	2,0	0,25	4,4	65,4	1135	49,8	35,2	12,5	11,8
	20	1,0	0,25	5,7	55,1	1193	44,6	35,2	12,0	9,8

übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 56: Vergleichsdaten zur Sauerstoffbleiche eines VH-ASAM-Zellstoffs, Daten entnommen aus Gause (1994)

Temperatur [°C]	Stoffdichte Bleiche [%]	NaOH [%]	Kappazahl [-]	Delignfz.grad [%]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]
Ausgangszellstoff			11,9	-	1135	31,8	34,3
80	10	1,5	3,1	74	1026	58,5	34,1
		2,5	2,5	79	973	62,1	33,9
		3,5	2,3	81	906	65,2	33,8
		4,5	2,1	82	863	64,4	33,7

Bleichbedingungen: 90min, 7bar, 10% Stoffdichte;

Tabelle 57: Untersuchungen zur D-Stufe in der OD-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	ClO_2 [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Aus-Beute [%]	Verbrauch ClO_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
Fi 43-O5	OD3	0,6	2,2	827	36,2	x	97,5	1,8	1,8
	OD13	0,8	1,8	828	42,3	x	98,1	2,1	2,3
	OD14	1,0	1,5	829	44,6	x	98,0	2,6	2,6
	OD15	1,2	1,4	832	50,1	x	96,7	2,2	2,2
	OD16	1,4	1,2	834	49,3	x	95,8	2,1	2,1
	OD7 gr. Charge	1,0	1,3	842	49,0	44,6	98,0	2,3	1,9

Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 58: Untersuchungen zur P-Stufe in der ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	H_2O_2 [%]	NaOH [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H_2O_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
OD7	ODP1	0,5	1,8	0,9	821	66,9	43,2	47,6	12,2	12,1
	ODP2	1,0		0,9	812	66,2	43,5	30,2	11,9	11,8
	ODP3	1,5		0,8	813	71,3	42,9	36,8	11,7	11,6
	ODP4	2,0		0,7	797	72,0	43,8	28,9	11,5	11,3
	ODP5 gr. Charge	1,5	1,8	1,0	799	69,8	42,9	22,7	11,7	11,5
OD13	ODP9	1,5	1,8	0,8	789	68,0	x	50,1	11,2	10,7
OD14	ODP10			0,7	769	71,4	x	45,1	11,5	11,3
OD15	ODP11			0,4	757	72,2	x	43,5	11,4	11,0
OD16	ODP12			0,5	757	73,8	x	48,4	11,5	11,1
OD13	$OD(P_O)13$	1,5	1,8	1,1	670	72,9	x	93,0	11,3	9,9
OD14	$OD(P_O)14$			1,1	654	76,3	x	94,4	11,3	9,8
OD15	$OD(P_O)15$			0,8	629	75,3	x	95,1	11,4	1,0
OD16	$OD(P_O)16$			0,6	625	77,7	x	95,8	11,4	9,9

P_O-Stufe: 14% Stoffdichte; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 59: Untersuchungen zur D_2-Stufe in der ODPD-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	ClO_2 [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch ClO_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
ODP5	ODPD4	0,2	0,4	821	76,1	42,7	94,0	5,3	4,6
	ODPD5	0,6	0,3	800	79,1	41,2	73,6	5,7	3,8
	ODPD6	1,0	0,3	814	80,5	42,7	82,2	6,1	3,7
	ODPD2	1,4	0,2	797	81,3	x	92,3	3,1	2,5
	ODPD3	1,6	0,2	786	82,0	x	92,8	3,0	2,3

D_2-Stufe: 60°C; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 60: Untersuchungen zur P_2-Stufe in der ODPDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	H_2O_2 [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H_2O_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
ODPD4	ODPDP1		0,5	732	82,9	42,5	27,7	11,8	11,8
ODPD5	ODPDP2	2,0	0,4	758	85,3	41,2	27,7	11,8	11,8
ODPD6	ODPDP3		0,3	754	85,9	42,0	27,0	11,8	11,8

Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 61: Untersuchungen zur Q-Stufe von sauerstoffvorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangszellstoff	Versuch	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
VH-Fi 43-$O_{10\%MEA}$9	$O_{10\%MEA}$Q2	7,3	817	17,4	46,8	5,4	7,0
VH-Fi 43-$O_{60\%MEA}$5	$O_{60\%MEA}$Q1	4,6	804	29,2	43,9	4,6	5,3

Q-Stufe: 0,2% DTPA; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 62: Untersuchungen zur P_O-Stufe in der OQ(P_O)-Bleiche von sauerstoffvorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	H_2O_2 [%]	NaOH [%]	$MgSO_4$ [%]	DTPMPA [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H_2O_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
$O_{10\%MEA}Q2$	OQ(P_O)2*[1]	1,0	1,5	0	0	3,0	588	27,4	45,2	99,0	12,5	9,4
$O_{60\%MEA}Q1$	OQ(P_O)1*[1]	1,0	1,5	0	0	2,5	571	43,1	42,6	99,0	12,5	9,8
$O_{60\%MEA}Q1$	OQ(P_O)3*[2]	2,0	1,8	0	0	2,3	518	46,3	39,9	99,7	12,0	10,6
	OQ(P_O)4*[2]	2,0	1,8	0,1	0,5	2,0	645	55,4	41,4	89,0	11,8	10,5
	OQ(P_O)5*[2]	2,0	1,8	0,2	0	1,8	617	58,7	41,4	89,6	11,8	10,5
	OQ(P_O)6*[2]	2,0	1,8	0,4	0	1,8	628	58,4	41,7	89,6	11,7	10,3
	OQ(P_O)8*[2] gr. Charge	2,0	1,8	0,1	0,5	2,4	659	53,0	41,1	60,0	11,8	11,7

P_O-Stufe: 14% Stoffdichte, x[1]: 98°C, x[2]: 90°C; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 63: Untersuchungen zur D-Stufe in der OQ(P_O)D-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	ClO_2 [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Aus-Beute [%]	Verbrauch ClO_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
OQ(P_O)8	OQ(P_O)D1	0,5	0,9	639	69,6	39,7	95,1	6,2	3,4
	OQ(P_O)D2	1,0	0,7	631	72,7	39,2	98,5	9,0	2,8
	OQ(P_O)D3	1,5	0,5	633	75,5	39,7	98,0	5,8	2,7
	OQ(P_O)D4	2,0	0,7	608	80,2	37,9	97,5	6,5	3,9
	OQ(P_O)D5	2,5	0,5	621	78,6	39,8	98,6	6,0	2,6
	OQ(P_O)D6 gr. Charge	0,5	0,6	641	70,3	40,9	92,1	6,5	3,1

Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 64: Untersuchungen zur EDP-Endsequenz in der OQ(OP)DEDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	ClO_2 [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [% ISO]	Aus-beute [%]	Verbrauch Chemik. [%]	pH_A [-]	pH_E [-]	R_{10} [%]	R_{18} [%]	DCM-Extrakt [%]
OQ(PO)D6	OQ(P_O)DE1	-	0,3	663	74,3	38,7	-	12,7	12,4	-	-	-
	OQ(P_O)DED1	0,3	0,5	601	82,6	38,5	90,1	6,7	3,7	-	-	-
	OQ(P_O)DED2	0,5	0,5	599	83,6	38,5	90,1	6,6	3,4	-	-	-
	OQ(P_O)DEDP1	-	0,3	583	85,7	38,2	22,7	12,0	11,9	-	-	-
	OQ(P_O)DEDP2	-	0,2	580	86,5	37,7	15,2	11,9	11,8	86,7	94,3	0,19

E-Stufe: 1% NaOH; ; P-Stufe: 0,5% H_2O_2, 1% NaOH; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 65: Untersuchungen zur Ozonstufe (Z) in der OAZ-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Versuch	Ozon [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch O_3 [%]	pH_E [-]
OAZ1	0,20	3,0	754	49,4	43,4	98	3,6
OAZ2	0,35	2,3	658	56,2	43,2	98	3,7
OAZ3	0,50	1,7	639	62,8	44,0	95	3,6
OAZ4	0,65	1,4	586	69,9	42,2	94	3,3
OAZ5	0,80	1,4	565	74,9	44,1	93	3,3

Ausgangszellstoff: VH-MEA-Bu 1;
A-Stufe: 40°C, 30min, 3% Stoffdichte, pHE=2,8
Z-Stufe: 50°C, 40% Stoffdichte, pHA=2,8

Tabelle 66: Untersuchungen zur Peroxidstufe (P) in der OAZQP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Verbrauch H_2O_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
OAZ1	OAZQP1	1,9	721	68,6	30,8	11,5	11,3
OAZ2	OAZQP2	1,4	672	74,8	41,4	11,7	11,4
OAZ3	OAZQP3	0,8	609	81,3	27,7	11,5	11,2
OAZ4	OAZQP4	0,5	568	86,4	24,5	11,5	11,1
OAZ5	OAZQP5	0,4	533	88,9	25,2	11,5	11,1

Q-Stufe: 50°C%, 0,1% DTPA, 30min, 3% Stoffdichte
P-Stufe: 70°C, 2% H_2O_2, 1,8% NaOH, 0,1% $MgSO_4$, 120min

Tabelle 67: Untersuchungen zur Chlordioxid- und Peroxidstufe (DP) in der OAZDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Verbrauch ClO_2 bzw. H_2O_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
OAZ1	OAZD1	2,1	783	57,9	100	3,3	3,2
OAZ2	OAZD2	1,4	728	66,3	100	3,4	3,0
OAZ3	OAZD3	1,1	663	72,0	100	3,2	2,9
OAZ4	OAZD4	0,7	619	77,4	100	3,1	2,8
OAZ5	OAZD5	0,7	575	81,4	100	3,1	2,8
OAZD1	OAZDP1	1,2	730	79,2	7	11,4	11,2
OAZD2	OAZDP2	1,0	659	84	13	11,4	11,2
OAZD3	OAZDP3	0,6	627	86,6	5	11,4	11,2
OAZD4	OAZDP4	0,2	559	89,3	8	11,4	11,1
OAZD5	OAZDP5	0,3	535	91,3	11	11,4	11,1

D-Stufe: 0,3% ClO_2, 0,1% DTPA, 70°C, 12% Stoffdichte, 180min
P-Stufe: 2% H_2O_2, 1,8% NaOH, 70°C, 120min, 12% Stoffdichte

Tabelle 68: Untersuchungen zur Chlordioxidstufe (D) in der ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Versuch	ClO_2 [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch ClO_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
OD1	0,2	3,4	935	49,3	x	100,0	2,4	2,7
OD2	0,3	2,8	902	53,3	x	100,0	2,4	2,5
OD3	0,4	2,5	906	54,5	x	100,0	2,4	2,4
OD4	0,5	2,4	902	56,9	x	100,0	2,2	2,3
OD5	0,6	2,1	904	58,3	x	100,0	2,2	2,3
OD17	0,8	1,7	882	65,6	x	100,0	3,7	2,7
OD18	1,0	1,7	878	66,3	x	100,0	3,4	2,7
OD19	1,2	1,2	876	71,5	x	99,4	3,5	2,3
OD20	1,4	1,3	880	70,1	x	99,4	3,5	2,3
OD15*[1]	0,6	2,0	852	63,0	x	100,0	5,2	5,4
OD9		2,5	898	59,0	x	76,0	6,4	7,4
OD12		2,5	897	60,9	x	81,0	6,0	6,9
OD13		2,3	896	63,0)	x	94,0	5,6	6,0
OD16	0,6	2,2	-	62,1	x	98,0	4,5	3,8
OD14		2,0	907	61,5	x	97,0	3,5	3,1
OD10		1,8	903	61,7	x	97,0	2,0	2,0
OD11		1,6	865	61,9	x	98,0	1,3	1,5
OD21 Gr.Charge	0,6	2,0	884	59,9	44,9	100	1,9	2,1

x[1]: ohne DTPA-Zusatz; Ausgangszellstoff VH-MEA-Bu 1; D-Stufe: 70°C%, 0,1% DTPA, 180min, 12% Stoffdichte

Tabelle 69: Untersuchungen zur Peroxidstufe (P) in der ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H_2O_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
OD1	ODP1	1,8	859	72,7	x	30,0	11,6	11,5
OD2	ODP2	1,7	852	77,1	x	29,0	11,5	10,9
OD3	ODP3	1,4	849	80,1	x	20,0	11,5	10,9
OD4	ODP4	1,2	851	81,6	x	28,0	11,5	11,0
OD5	ODP5	1,1	839	82,4	x	30,0	11,5	11,1
OD17	ODP17	0,9	840	82,3	x	32,0	11,4	11,1
OD18	ODP18	0,8	841	82,9	x	31,8	11,4	11,2
OD19	ODP19	0,7	818	85,2	x	34,5	11,5	11,2
OD20	ODP20	0,8	823	84,5	x	32,7	11,5	11,1
OD15	ODP15*[1]	1,3	572	85,1	x	97,0	11,4	11,9
OD9	ODP9	1,5	856	79,5	x	42,0	11,5	11,4
OD12	ODP12	1,4	872	80,2	x	35,0	11,5	11,3
OD13	ODP13	1,4	872	82,5	x	31,0	11,5	11,3
OD16	ODP16	1,2	875	83,1	x	-	11,5	11,5
OD14	ODP14	1,0	874	84,2	x	25,0	11,4	11,2
OD10	ODP10	0,9	831	84,7	x	25,0	11,5	11,3
OD11	ODP11	0,9	831	85,3	x	21,0	11,4	11,2
OD21	ODP21 gr. Charge	1,1	872	80,8	44,8	28,9	11,8	11,4

x[1]: ohne DTPA-Zusatz in D_1; P-Stufe: 70°C, 2% H_2O_2, 1,8% NaOH, 0,1% $MgSO_4$, 120min

Tabelle 70: Untersuchungen zur zweiten Chlordioxid- und Peroxidstufe (D_2P_2) in der ODPDP-Bleiche von MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	ClO_2 [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch ClO_2 bzw. H_2O_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
ODP21	ODPD21.1	0,2	0,8	848	82,5	x	100,0	1,8	2,0
	ODPD21.2	0,4	0,9	852	82,7	x	100,0	2,0	2,2
	ODPD21.3	0,6	0,8	844	82,8	x	100,0	2,0	2,2
	ODPD21.4	0,2	0,8	873	82,9	x	100,0	3,3	3,5
	ODPD21.5	0,4	0,9	861	84,7	x	100,0	3,9	3,7
	ODPD21.6	0,6	0,7	858	84,7	x	100,0	3,9	3,7
	ODPD21.7	1,4	0,6	848	86,8	x	100,0	3,8	3,1
ODP22	ODPD22.1	0,6	0,5	808	87,3	x	100,0	2,0	1,9
	ODPD22.2	1,0,	0,5	813	88,2	x	100,0	3,3	3,0
	ODPD22.3	1,4	0,5	817	89,1	42,5	100,0	3,7	3,2
ODPD22.1	ODPDP22.1	-	0,5	789	90,3	x	3,8	11,5	11,4
ODPD22.2	ODPDP22.2	-	0,5	768	91,5	x	7,9	11,4	11,3
ODPD22.3	ODPDP22.3	-	0,4	750	91,4	42,2	2,3	11,3	11,3

D-Stufe: 70°C%, 0,1% DTPA, 180min, 12% Stoffdichte
P-Stufe: 70°C, 2% H2O2, 1,8% NaOH, 0,1% MgSO4, 120min

Tabelle 71: Untersuchungen zur OAZQP-Bleiche des sauerstoffvorgebleichten VH-Soda-AQ-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Referenz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	Ozon [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch Ozon [%]	Verbrauch H_2O_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
VH-Soda-AQ-Bu-O46b	OAZ51	0,20	2,7	932	63,4	34,2	98,8	-	3,1	3,6
	OAZ52	0,35	2,4	820	70,5	33,7	97,9	-	3,1	3,2
	OAZ53	0,50	1,6	739	75,9	34,0	96,7	-	3,1	3,2
	OAZ54	0,65	1,3	666	79,2	34,2	65,5	-	3,1	3,2
	OAZ55	0,80	1,2	605	81,4	33,9	93,6	-	3,1	3,2
OAZ51	OAZQP56	-	1,6	899	79,7	33,4	-	31,4	11,8	11,7
OAZ52	OAZQP57	-	0,8	713	86,3	33,7	-	38,9	11,7	11,6
OAZ53	OAZQP58	-	0,6	688	88,9	32,1	-	31,4	11,8	11,5
OAZ54	OAZQP59	-	0,5	620	90,7	33,1	-	32,7	11,8	11,6
OAZ55	OAZQP60	-	0,3	557	91,7	33,4	-	40,8	11,8	11,5

Z-Stufe: 50°C, 39,7% SD; Q-Stufe: 50°C, 3% SD, 30min, 0,1% DTPA, pHE 5,1-5,3; P-Stufe: 70°C, 2% H_2O_2, 1,8% NaOH, 0,1% $MgSO_4$, 12% SD, 120min

Tabelle 72: Untersuchungen zur ODEDP-Sequenz des sauerstoffvorgebleichten VH-Soda-AQ-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Referenz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	ClO_2 [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch ClO_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
O46b	OD47	1,0	0,9	1058	83,0	34,2	100	2,5	2,0
OD47	ODE48	-	0,7	1001	82,6	32,7	-	11,1	11,7
ODE48	ODED61	0,2	0,5	988	90,7	32,7	100,0	4,2	3,5
	ODED62	0,4	0,4	979	91,5	32,7	100,0	4,2	3,0
	ODED63	0,6	0,4	963	91,7	31,7	100,0	4,3	2,9

D_1 und D_2-Stufe: 70°C, 12% SD, 180min; E-Stufe: 70°C, 10% SD, 60min;

Tabelle 73: Untersuchungen zur DEDED-Bleiche des VH-Soda-AQ-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Referenz

Ausgangs-zellstoff	Versuch	ClO_2 [%]	NaOH [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch ClO_2 [%]	pH_A [-]	pH_E [-]
VH-Soda-AQ1	D28	1,00		5,8	1150	39,6	34,6	99,0	2,0	2,0
	D29	1,25		5,3	1154	43,1	34,5	99,0	2,0	2,0
	D30	1,50	-	4,9	1142	44,4	34,6	99,0	2,1	1,8
	D31	1,75		4,5	1139	47,7	34,9	99,0	2,1	1,8
	D32	2,00		3,6	1139	53,0	34,7	99,0	2,0	1,7
D28	DE28		1,32	2,0	1130	56,6	35,5		12,2	12,0
D29	DE29		1,64	1,8	1116	58,8	34,0		12,3	12,0
D30	DE30	-	1,97	1,7	1119	61,1	34,0	-	12,3	12,0
D31	DE31		2,30	1,5	1104	62,5	34,0		12,4	12,3
D32	DE32		2,63	1,3	1088	67,3	34,0		12,5	12,3
DE28	DED28			0,7	1040	85,2	34,1	100,0	2,5	2,1
DE29	DED29			0,6	1026	88,0	33,8	99,0	2,7	2,1
DE30	DED30	1	-	0,6	1003	88,8	32,9	97,0	2,7	2,1
DE31	DED31			0,5	1012	88,8	33,7	97,0	2,7	2,1
DE32	DED32			0,5	1014	89,7	33,8	97,0	2,7	2,2
DED28	DEDE28			0,6	1005	83,8	33,7		12,0	11,7
DED29	DEDE29			0,5	1000	85,9	32,7		12,0	12,0
DED30	DEDE30	-	1	0,5	979	86,7	32,9	-	12,0	11,9
DED31	DEDE31			0,6	983	86,8	33,7		12,0	12,0
DED32	DEDE32			0,4	983	87,9	33,7		12,0	11,9
DEDE28	DEDED28			0,5	985	91,0	33,7	98,0	4,2	4,0
DEDE29	DEDED29			0,4	976	92,3	32,7	100,0	4,2	3,5
DEDE30	DEDED30	0,3	-	0,3	944	93,3	32,1	99,0	4,2	3,2
DEDE31	DEDED31			0,3	963	93,5	33,7	99,0	4,7	3,4
DEDE32	DEDED32			0,4	955	93,6	33,4	99,0	4,3	3,5

D_0-Stufe: 70°C, 12% SD, 60min; E_1-Stufe: 75°C, 10% SD, 90min; D_1 und D_2-Stufe: 70°C, 12% SD, 180min; E_2-Stufe: 70°C, 10% SD, 60min;

Tabelle 74: Versuche zur Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit variierender Konzentration der NaOH-Lösung

	NaOH in Lösung [%]	Cellulose rel. [%]	Xylan rel. [%]	Mannan rel. [%]	Cellulose abs. [%]	Xylan abs. [%]	Mannan abs. [%]	Rück-stand [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß grad [%]	Gesamt-ausbeute [%]
VH-MEA 5	5,0	95,28	3,82	0,89	90,96	3,65	0,85	4,5	12,9	828	30,0	39,4
	6,0	97,21	2,79	0,00	92,66	2,66	0,00	4,7	12,7	878	30,0	39,2
	6,5	97,55	2,45	0,00	92,88	2,33	0,00	4,8	12,0	877	29,8	39,4
	7,0	98,01	1,99	0,00	93,25	1,90	0,00	4,9	12,5	880	29,6	38,5
	7,5	97,21	1,91	0,87	94,35	1,86	0,85	2,9	12,7	838	29,8	38,2
	10,0	98,67	1,33	0,00	95,45	1,28	0,00	3,3	11,7	855	28,2	39,3
VH-MEA 8	5,0	88,93	7,84	3,23	85,00	7,49	3,09	4,4	16,5	1369	24,4	41,8
	6,0	91,00	6,27	2,73	87,12	6,01	2,61	4,3	16,3	1449	25,1	39,2
	6,5	91,19	5,97	2,84	86,42	5,65	2,69	5,2	15,9	1431	25,2	39,8
	7,0	91,98	5,62	2,40	87,53	5,35	2,28	4,8	14,5	1487	24,7	38,3
	7,5	92,49	4,98	2,53	89,09	4,80	2,44	3,7	15,5	1392	25,7	39,4
	10,0	94,33	3,70	1,97	90,63	3,55	1,90	3,9	15,0	1379	25,0	38,9

Reaktionsbedingungen: Temperatur 35°C, 60min, Flotte 10:1

Tabelle 75: Einfluss der Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz auf die erste Sauerstoff- und Chlordioxidbleichstufe

Ausgangs-zellstoff	Behandlungsstufen	Cellulose rel. [%]	Cellulose abs. [%]	Rück-stand [%]	Kappa-zahl [-]	Visko-sität [ml/g]	Weiß-grad [%]	Gesamt-ausbeute [%]
VH-MEA 5	nach Alkaliextraktion	98,31	90,93	7,5	11,8	884	30,4	37,8
	O-Stufe nach Alkaliextraktion	x	x	x	3,3	595	53,9	x
	O-Stufe ohne Alkaliextraktion	x	x	x	6,4	772	43,7	x
	D-Stufe nach Alkaliextraktion	x	x	x	3,9	755	55,2	x
VH-MEA 8	nach Alkaliextraktion	93,84	84,05	10,4	14,4	1398	28,9	39,5
	O-Stufe nach Alkaliextraktion	x	x	x	4,2	770	56,4	x
	O-Stufe ohne Alkaliextraktion	x	x	x	9,3	1238	36,4	x
	D-Stufe nach Alkaliextraktion	x	x	x	6,2	1307	43,3	x

Alkaliextraktion: 10% NaOH in Lösung, 35°C, 60min, Flotte 40:1; O-Stufe: 2% NaOH; D-Stufe: 1,4% ClO_2: übrige Bleichbedingungen: Standard

Tabelle 76: Herstellung von Papierzellstoffen aus Fichtenholz nach dem MEA-Verfahren

Vordämpfen [min]	ohne	30	30	ohne
T_{max} [°C]	185	185	185	175
Zeit bei T_{max} [Std.]	4	4	5	6
Kochsystem	MK-Kocher	MK-Kocher	Großkocher	MK-Kocher
MEA:$Holz_{atro}$ [-]	4:1	4:1	6:1*[1]	4:1
Aufheizdauer	80	70	65	70
Gutstoff*[2] [%]	60,9	62,4	62,7	64,7
Kappazahl [-]	26,5	24,7	17,3	40,2
Viskosität [ml/g]	1273	1267	1239	932
Weißgrad [% ISO]	10,2	9,2	9,6	9,9
Rückstand [%]	2,3	-	2,7	-
Cellulose rel. [%]	69,7	-	67,3	-
Glucoronoxylan rel. [%]	7,6	-	8,6	-
Glucomannan rel. [%]	22,7	-	24,1	-
Versuchsnummer	47	46	37	59

x[1]: MEA:Holz-Verhältnis aus technischen Gründen im Großkocher angehoben; x[2]: 0% Splitteranteil; übrige Reaktionsbedienungen: Standard

Tabelle 77: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf den MEA-Aufschluss von Buchenholz

T_{max} [°C]	165	175	185
Gutstoff*[1] [%]	63,6	62,1	56,2
Kappazahl [-]	21,8	17,0	13,2
Viskosität [ml/g]	1335	1327	1182
Weißgrad [% ISO]	14,8	15,4	15,0
Rückstand [%]	1,6	1,8	0,6
Cellulose rel. [%]	67,9	67,1	67,8
Glucoronoxylan rel. [%]	28,8	29,6	29,3
Glucomannan rel. [%]	3,4	3,3	2,9
Versuchsnummer	55	56	57

x[1]: 0% Splitter; Aufschlussbedingungen: 70min Aufheizen, MK-Kocher, übrige Bedingungen Standard

Tabelle 78: MEA-Verfahren im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren bei Einsatz von Weizenstroh

Verfahren	MEA	MEA	Soda	Soda-AQ	AS-AQ
T_{max}[°C]	170	165	165	165	170
Zeit bei T_{max} [min]	60	60	30	30	40
Aufheizen [min]	60	60	70	70	70
Gutstoff [%]	52,1	50,4	45,3	46,6	51,5
Splitter [%]	3,8	1,3	0	1,9	2,4
Kappazahl [-]	13,0	13.1	18,4	13,0	11,6
GVZ [ml/g]	994	1018	892	990	994
Weißgrad [% ISO]	18,9	18,2	22,7	23,0	31,1
Quelle	eigene	eigene	Gouxing und Jianghua 1995		

übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 79: MEA-Verfahren im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren bei Einsatz von Reisstroh

Verfahren	MEA	Soda-AQ	AS-AQ
T_{max} [°C]	160	165	170
Zeit bei Tmax [min]	60	30	40
Aufheizen [min]	60	70	70
Gutstoff [%]	57,3	44,2	51,7
Splitter [%]	0	0,5	1,2
Kappazahl [-]	5,5	10,6	7,0
GVZ [ml/g]	780	970	695
Weißgrad [% ISO]	36,3	22,7	37,4
Quelle	eigene	Gouxing und Jianghua 1995	

übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 80: MEA-Verfahren im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren bei Einsatz von Bagasse

Verfahren	MEA	MEA	Soda
T_{max}[°C]	160	170	175
Zeit bei Tmax [min]	60	60	40
Aufheizen [min]	60	60	x
Gutstoff [%]	55,6	58,3	34,8
Splitter [%]	9,8	1,7	4,0
Kappazahl [-]	13,5	11,2	14,8
GVZ [ml/g]	1030	1125	x
Weißgrad [% ISO]	24,3	21	23,7
Quelle	eigene		Kordsachia und Patt 1991

übrige Reaktionsbedingungen: Standard