

Eignung des MEA-Verfahrens zur Herstellung von Chemie- und Papierzellstoffen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
an der Universität Hamburg
Fachbereich Biologie

vorgelegt von

Iris Claus

aus Selsingen

Hamburg 2005

Genehmigt vom
Fachbereich Biologie der
Universität Hamburg
auf Antrag von Herrn Professor Dr. R. PATT
Weitere Gutachter der Dissertation:
Herr Professor Dr. E. GRUBER
Tag der Disputation: 01. November 2005

Hamburg, den 14. Oktober 2005



A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, elongated shape that begins with a small loop and ends with a horizontal line.

Professor Dr. Arno Frühwald
Dekan

Die vorliegende Arbeit entstand am Ordinariat für Holztechnologie der Universität Hamburg und am Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH), Hamburg, in der Zeit von März 2001 bis Dezember 2004.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rudolf Patt für die Themenstellung und Anleitung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Othar Kordsachia danke ich für die zahlreichen Anregungen und Ratschläge, für seine ständige Gesprächsbereitschaft sowie die fachliche und praktische Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Jürgen Puls und den Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Frau Nicole Erasmy und Frau Martina Reisen, danke ich für die zahlreichen Kohlenhydratanalysen.

Ebenso richtet sich mein Dank an Herrn Dr. Dietrich Meier und die Mitarbeiter seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Frau Martina Schirmacher und Frau Gudrun Jesussek, für die Unterstützung bei den gaschromatographischen und flüssigchromatographischen Analysen sowie der Stickstoffbestimmung.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ralph Lehnert und Herrn Dr. Jürgen Odermatt für die fachlichen Diskussionen sowie für die Anregungen zur Arbeit.

Herrn Dr. Gerald Koch und Frau Tanja Potsch danke ich für die Unterstützung der UMSP-Analysen.

Mein spezieller Dank gilt Herrn Dipl. Ingenieur Sahab Hedjazi für die Durchführung des MEA-Aufschlusses von Einjahrespflanzen.

Für die gute Zusammenarbeit danke ich Herrn Dr. Nils Schröder von der Fa. Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, Walsrode, und Herrn Dr. Ties Karstens von der Fa. Rhodia Acetow GmbH, Freiburg i. Breisgau.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und wertvolle Unterstützung. Im Besonderen danke ich Frau Astrid Hermanns, Herrn Patrick Eidam, Herrn Uwe Engel, Frau Cornelia Hamann, Frau Christiane Kühl, Frau Martina Heitmann, Herrn Sascha Lebiada, Frau Christiane Riegert und Frau Inge Stichweh für ihre tatkräftige Unterstützung und die andauernde Bereitschaft, im Laboralltag Hilfestellung zu leisten.

Weiterer Dank gebührt Frau Dagmar Müller, Frau Ester Wietzke, Herrn Philipp Hamann, Frau Dipl. Holzwirtin Susanne Roßkopf und Frau Dipl. Holzwirtin Christina Terhardt für die Durchführung zahlreicher Bleichversuche und Analysen.

Der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) und der Fa. Rhodia Acetow GmbH, Freiburg i. Br. danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	3
2.1	Industrielle Herstellung von Chemie- und Papierzellstoffen.....	3
2.2	Alternative Zellstoffherstellungsverfahren	5
2.3	Anforderungen an neue Zellstoffherstellungsverfahren	6
2.4	Holzaufschluss mit Monoethanolamin (MEA) – Stand der Forschung	7
2.4.1	<i>Literaturüberblick</i>	<i>7</i>
2.4.2	<i>Chemisch-physikalische Eigenschaften und Verwendung von MEA</i>	<i>9</i>
2.4.3	<i>Reaktionen im Holzaufschluss mit MEA</i>	<i>12</i>
2.4.3.1	Reaktionen am Lignin	14
2.4.3.2	Reaktionen an den Polysacchariden	19
2.4.4	<i>Aufschlussparameter und Zellstoffqualität</i>	<i>22</i>
2.4.4.1	Reiner MEA-Aufschluss	22
2.4.4.2	Kombinierte Aufschlussverfahren	24
2.4.5	<i>MEA-Verbrauch</i>	<i>26</i>
2.5	Bleiche von Chemie- und Papierzellstoffen	27
2.5.1	<i>Sauerstoffstufe (O)</i>	<i>28</i>
2.5.2	<i>Ozonstufe (Z)</i>	<i>30</i>
2.5.3	<i>Peroxidstufe (P).....</i>	<i>32</i>
2.5.4	<i>Chlordioxidstufe (D).....</i>	<i>33</i>
2.6	Qualitätsanforderungen und Charakterisierung von Chemiezellstoffen .	34
3	Experimenteller Teil – Material und Methoden.....	39
3.1	Rohmaterial	39
3.2	Vorhydrolyse und Holzaufschluss.....	42
3.2.1	<i>Verwendete Kochsysteme.....</i>	<i>42</i>
3.2.2	<i>Durchführung und Standardbedingungen der Vorhydrolyse.....</i>	<i>43</i>
3.2.3	<i>Durchführung und Standardbedingungen des Aufschlusses.....</i>	<i>43</i>

3.3	Bleiche	44
3.3.1	<i>Allgemeine Durchführung</i>	44
3.3.2	<i>Standardbedingungen der verschiedenen Bleichstufen</i>	45
3.3.3	<i>Sauerstoffstufe (O) und sauerstoffverstärkte Peroxidstufe (P_O)</i>	45
3.3.4	<i>Peroxidstufe (P)</i>	46
3.3.5	<i>Komplexbildnerstufe (Q)</i>	46
3.3.6	<i>Saure Wäsche (A) und Ozonstufe (Z)</i>	47
3.3.7	<i>Chlordioxidstufe (D)</i>	47
3.3.8	<i>Alkalische Extraktionsstufe (E)</i>	48
3.4	Alkaliextraktion zur Veredelung von Chemiezellstoffen.....	48
3.5	Analyse von Holz und Zellstoffen	48
3.5.1	<i>Standardmethoden</i>	49
3.5.2	<i>Kohlenhydratanalyse (Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie)</i>	50
3.5.3	<i>Metallionengehalt (Atomabsorptionsspektroskopie, AAS)</i>	51
3.5.4	<i>Stickstoffanalyse</i>	51
3.5.5	<i>Topochemische Analysen (UV-Mikrospektralphotometrie, UMSP)</i>	51
3.5.5.1	Gerätedaten	51
3.5.5.2	Durchführung	52
3.5.5.3	Probenmaterial und Probenpräparation	53
3.6	Bilanzierung der MEA-Verluste	53
3.6.1	<i>Gewinnung der Ablauge</i>	53
3.6.2	<i>Entwickelte gaschromatographische Analyse</i>	54
3.6.2.1	Geräte und Chromatographiebedingungen	54
3.6.2.2	Quantitative Auswertung	54
3.6.2.3	Interner Standard	55
3.6.2.4	Ermittlung des Response-Faktors/ Kalibrierung	55
3.6.2.5	Präparation der Messprobe.....	56
3.6.2.6	Gaschromatographie.....	56
4	Spezieller Teil – Ergebnisse und Diskussion eigener Untersuchungen	57
4.1	Herstellung von Chemiezellstoffen.....	57
4.1.1	<i>Vorhydrolyse-MEA-Aufschluss von Fichtenholz</i>	58
4.1.1.1	Vorversuche	58
4.1.1.2	Versuche am Großkocher und Vergleich mit anderen Verfahren	61

4.1.2	<i>Vorhydrolyse-MEA-Aufschluss von Buchenholz</i>	64
4.1.2.1	Vorversuche.....	64
4.1.2.1.1	Untersuchungen zur Vorhydrolyse	64
4.1.2.1.2	Einfluss der Aufschlusstemperatur	69
4.1.2.2	Versuche am Großkocher und Vergleich mit anderen Verfahren	70
4.1.3	<i>Sauerstoffvorbleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen</i>	73
4.1.3.1	Fichtenzellstoffe.....	74
4.1.3.1.1	MEA als Bleichalkali.....	74
4.1.3.1.2	NaOH als Bleichalkali.....	77
4.1.3.1.3	Vergleich mit anderen sauerstoffgebleichten Zellstoffen	79
4.1.3.2	Buchenzellstoffe	80
4.1.3.2.1	MEA als Bleichalkali.....	80
4.1.3.2.2	NaOH als Bleichalkali.....	85
4.1.3.2.3	Vergleich mit anderen sauerstoffgebleichten Zellstoffen	89
4.1.3.3	Zusammenfassende Beurteilung der Substitution von NaOH durch MEA	91
4.1.4	<i>Endbleiche der O₂-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Fichtenholz</i>	92
4.1.4.1	ODP _(O) DP-Sequenz	92
4.1.4.2	OQ(P _O)DEDP-Sequenz	96
4.1.5	<i>Endbleiche der O₂-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz</i>	101
4.1.5.1	OAZQP- und OAZDP-Bleiche.....	102
4.1.5.2	ODPDP-Bleiche	106
4.1.5.3	Bleiche eines VH-Soda-AQ-Zellstoffs aus Buchenholz als Referenz	112
4.1.6	<i>Alkaliextraktion</i>	116
4.1.7	<i>Acetylierungs- und Derivatisierungstest</i>	123
4.2	Herstellung von Papierzellstoffen	125
4.2.1	<i>MEA-Aufschluss von Fichtenholz</i>	125
4.2.2	<i>MEA-Aufschluss von Buchenholz</i>	128
4.2.3	<i>Sauerstoffvorbleiche von MEA-Papierzellstoffen</i>	133
4.2.3.1	Fichtenzellstoffe.....	133
4.2.3.2	Buchenzellstoffe	137

4.2.4	<i>Endbleiche der O₂-vorgebleichten MEA-Papierzellstoffe aus Fichtenholz</i>	140
4.2.4.1	OQ(P _O)AZQP-Sequenz	141
4.2.4.2	ODPD-Sequenz	143
4.2.5	<i>Endbleiche der O₂-vorgebleichten MEA-Papierzellstoffe aus Buchenholz</i>	144
4.2.6	<i>Festigkeitseigenschaften</i>	146
4.2.6.1	Fichtenholzzellstoffe	146
4.2.6.2	Buchenholzzellstoffe	150
4.2.7	<i>MEA-Aufschluss von Einjahrespflanzen</i>	153
4.2.8	<i>Bleiche und Festigkeitseigenschaften der Einjahrespflanzenzellstoffe</i>	156
4.3	MEA-Verbrauch während des (VH-) Aufschlussprozesses	160
4.3.1	<i>Bilanzierung der im (VH-) Aufschlussprozess auftretenden MEA-Verluste</i>	160
4.3.2	<i>Stickstoffgehalt der (VH-) MEA-Zellstoffe</i>	168
4.4	Topochemie der MEA-Delignifizierung	170
4.4.1	<i>Flächenscanning</i>	171
4.4.2	<i>Punktanalysen</i>	175
5	Zusammenfassung	178
6	Summary	182
7	Literaturverzeichnis	186
8	Abbildungsverzeichnis	200
9	Tabellenverzeichnis	203
10	Anhang	206

Abkürzungsverzeichnis

A	saure Wäsche
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AQ	Anthrachinon
AS	alkalischer Sulfitaufschluss
ASA	alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon
ASAM	alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol
atro	absolut trocken
b.a.R.	bezogen auf Rohstoff
Cuen	Kupferethyldiamin
D	Chlordioxidstufe
DP	Degree of Polymerisation
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
DTPMPA	Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure
E	alkalische Extraktionsstufe
ECF	elemental chlorine free
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
HEDTA	2-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure
lutro	lufttrocken
MEA	Monoethanolamin
O	Sauerstoffstufe
P	Peroxidstufe
PE	Polyethylen
pH _A	Anfangs-pH-Wert
pH _E	End-pH-Wert
P _O	mit Sauerstoff verstärkte Peroxidstufe
Q	Komplexbildnerstufe
SAQ	Sodaaufschluss mit Anthrachinon
SD	Stoffdichte
°SR	Schopper-Riegler
TCF	totally chlorine free
T _{max}	Maximaltemperatur
UMSP	Universalmikrospektralphotometrie
VH	Vorhydrolyse
Z	Ozonstufe

1 Einleitung

Die weltweite Produktion von Chemiezellstoffen ist seit Beginn der 80iger Jahre bis Mitte der 90iger Jahre von knapp 5 Millionen Jahrestonnen auf unter 3 Millionen Jahrestonnen zurückgegangen (PATT et al. 1997, KORDSACHIA et al. 1999). Seit 1998 hat die Produktion wieder zugenommen und ist auf 3,5 Millionen Jahrestonnen leicht angestiegen (KOCH 2004). Ursachen für den starken Einbruch der Produktionszahlen in Europa waren neben einem weltweiten Rückgang des Verbrauchs vor allem mangelnde Wettbewerbsfähigkeit gegenüber Konkurrenzprodukten aus der Petrochemie aufgrund hoher Holzpreise und Löhne, veralteter Produktionsanlagen sowie stetig gestiegener Umweltauflagen. Auch die Anzahl der Chemiezellstoff produzierenden Werke war in den letzten Jahren stark rückläufig. Gleichzeitig wurde die Produktionskapazität einzelner Werke erhöht, verbunden mit der Entwicklung, dass weniger Chemiezellstoffe speziell nach den Erfordernissen der Kunden hergestellt, 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 europäischen Verarbeiter von Chemiezellstoffen beziehen ihren Rohstoff überwiegend aus dem außereuropäischen Ausland (Westküste Nordamerikas, Südamerika, Südostasien und Südafrika).

Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung eines Verfahrens, das eine rentable Produktion von Chemiezellstoffen in kleineren, dezentralen Anlagen erlaubt. Die in der Industrie zur Herstellung von Chemiezellstoffen derzeit eingesetzten Verfahren, das Sulfit- und das Vorhydrolyse-Sulfatverfahren (Kraftverfahren), können erst in größerem Maßstab wirtschaftlich betrieben werden, da die Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien einen Großteil der Investitionskosten beansprucht. Das MEA (Monoethanolamin)-Verfahren bietet dagegen den Vorteil einer unkomplizierten Rückgewinnung durch einfache Destillation, die neben Kosteneinsparungen eine stoffliche Verwertung der nicht durch anorganische Chemikalien belasteten organischen Substanz erlaubt. Durch den Verzicht auf schwefelhaltige Verbindungen entstehen zudem keine geruchsbelästigenden Gase, wie dies im Kraftverfahren der Fall ist. Auf der anderen Seite ist die Verwendung stickstoffhaltiger Verbindungen nicht unbedenklich, da gesundheitsschädliche Stickstoffoxide gebildet werden können.

Im Vorfeld des Projektes wurde eine Machbarkeitsstudie durchgeführt, in der die prinzipielle Eignung des MEA-Verfahrens für die Herstellung von Chemiezellstoffen festgestellt wurde. Darauf aufbauend entstand in

Zusammenarbeit mit der Chemiezellstoff verarbeitenden Industrie ein vom Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) gefördertes Verbundprojekt zur „Entwicklung einer neuen Verfahrenskette zur Derivatisierung von Chemiezellstoff auf der Basis des MEA-Extraktions-Verfahrens (MEA-Verfahren)“, im Rahmen dessen diese Doktorarbeit entstand.

Das MEA-Verfahren wurde insbesondere im Hinblick auf den Aufschluss in Kombination mit einer Vorhydrolyse und die anschließende Bleiche zur Erzeugung von Chemiezellstoffen aus Fichten- und Buchenholz mit hohem α -Cellulosegehalt und hohem Polymerisationsgrad geprüft. Darüber hinaus wurden die Möglichkeiten einer Kaltalkaliextraktion zur Veredelung der Zellstoffe und der für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens eine wichtige Rolle spielende MEA-Verbrauch während der Aufschlussstufe untersucht. Zusätzlich wurde die Eignung des Verfahrens für die Herstellung von Papierzellstoffen aus Fichten- und Buchenholz sowie Einjahrespflanzen getestet. Ein besonderes Ziel der Arbeit bestand darin, MEA nicht nur als Aufschlusschemikalie zu verwenden, sondern auch als Bleichalkali in der Sauerstoffbleiche zu nutzen, um eine Einbindung der anfallenden Bleichfiltrate in das Recoverysystem der Aufschlussstufe zu ermöglichen.

Im allgemeinen Teil werden zunächst die Stärken und Schwächen der derzeit zur industriellen Herstellung von Zellstoffen eingesetzten Verfahren erläutert und die Erfahrungen auf dem Gebiet der Entwicklung alternativer Zellstoffherstellungsverfahren zusammengefasst. Daraus werden die Anforderungen abgeleitet, die ein neues Zellstoffherstellungsverfahren erfüllen muss, um gegenüber den klassischen Prozessen konkurrenzfähig zu sein. Schwerpunkt des allgemeinen Teils bildet ein ausführlicher Überblick über den Forschungsstand zum Holzaufschluss mit MEA. Daneben wird eine kurze Übersicht über die Bleiche von Zellstoffen gegeben. Zusätzlich werden die Anforderungen, die an die Qualität von Chemiezellstoffen gestellt werden erläutert und die zur Beurteilung der Qualität verwendeten Parameter charakterisiert.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Industrielle Herstellung von Chemie- und Papierzellstoffen

Die industrielle Herstellung von Chemie- und Papierzellstoffen aus Holz erfolgt heute ausschließlich nach klassischen Verfahren, dem sauren Sulfitverfahren und dem alkalischen Sulfatverfahren (Papierzellstoffe) bzw. Vorhydrolyse (VH)-Sulfatverfahren (Chemiezellstoffe). Während bei der Erzeugung von Papierzellstoffen der Sulfatprozess (Kraftprozess) aufgrund der überlegenen Festigkeitseigenschaften der daraus hergestellten Papiere dominiert (über 80%), werden über 60% der Chemiezellstoffe nach dem Sulfitverfahren und knapp 40% nach dem Vorhydrolyse (VH)-Sulfatverfahren produziert. Die Dominanz des Sulfitprozesses bei der Herstellung von Chemiezellstoffen resultiert in erster Linie aus dessen Eignung für die Herstellung von Viskosezellstoff, der einen Marktanteil von knapp $\frac{2}{3}$ ausmacht. Das Sodaverfahren ist nur von geringer Bedeutung und wird lediglich für die Erzeugung von Chemiezellstoffen aus Baumwoll-Linters bzw. für die Produktion von Papierzellstoffen aus Einjahrespflanzen (z.T. mit einem Zusatz von Anthrachinon) angewendet. Insgesamt macht die Chemiezellstoffproduktion nur einen Anteil von knapp 3% der gesamten Zellstoffproduktion aus.

Während der Aufschlussprozess bei der Produktion von Papierzellstoffen darauf ausgelegt ist, die Hemicellulosen möglich weitgehend zu erhalten, da diese eine wichtige Rolle für die Festigkeiten der daraus hergestellten Papiere spielen, müssen zur Erzeugung von Chemiezellstoffen mit hohem Cellulosegehalt die Hemicellulosen neben anderen Verunreinigungen weitgehend entfernt werden. Bei Anwendung des sauren Sulfitverfahrens können die Hemicellulosen über eine Verschärfung der Aufschlussbedingungen (höhere Aufheizrate, Aufschluss temperatur, Acidität und Aufschlussdauer) und eine anschließende Alkaliveredelung der Zellstoffe ausreichend herausgelöst werden. In alkalischen Verfahren, wie dem Sulfatverfahren, sind die Hemicellulosen dagegen vergleichsweise stabil und können erst in Kombination mit einer vorgeschalteten sauren Hydrolysestufe effektiv entfernt werden.

Die Bleiche von Chemiezellstoffen ist aufgrund der hohen Qualitätsansprüche hinsichtlich Weißgrad und Restligningehalt aufwändiger als bei der Produktion von Papierzellstoffen. Die chlorfreie Bleiche (TCF = totally chlorine free) konnte sich bisher nur für die Erzeugung von niedrig- bis mittelviskosen Zellstoffen industriell etablieren (SIXTA et al. 1994). Da der Einsatz ausschließlich chlorfreier Bleichchemikalien aufgrund ihrer geringen Selektivität deutliche Einbußen in der Viskosität zur Folge hat, ist die industrielle TCF-Bleiche von hochviskosen

Qualitäten ein noch ungelöstes Problem. Die technische Herstellung hochviskoser Zellstoffqualitäten ist bisher nur mit chlorhaltigen Bleichchemikalien realisierbar und im Unterschied zur Erzeugung von Papierzellstoffen zurzeit Stand der Technik (PETER und LIMA 1997, SIXTA und BORGARDS 1999).

Auch wenn heute ausschließlich der Sulfit- und der (VH-) Sulfatprozess in der industriellen Erzeugung von Zellstoffen aus Holz eingesetzt werden, weisen diese Verfahren erhebliche Schwächen auf. Ein wesentlicher Nachteil ist, dass die anorganischen Aufschlusschemikalien nur durch eine aufwändige 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 aufwändige Rückgewinnung der Chemikalien beansprucht einen Großteil der Investitionskosten und macht eine Zellstoffproduktion nach den klassischen Verfahren erst in größerem Maßstab rentabel.

Neben den hohen Investitionskosten ist die entstehende Umweltbelastung ein weiterer Nachteil. Bei dem alkalischen Sulfatprozess (Kraftverfahren) sind dies in erster Linie die geruchsbelästigenden Emissionen durch organische Schwefelverbindungen (Merkaptane, Dimethylsulfid) aus dem Kochprozess und die Entstehung chlorierter organischer Verbindungen aus der Bleiche. Durch die Weiterentwicklung des Kraftverfahrens konnten diese Probleme nur zum Teil gelöst werden. Die Entstehung chlorierter organischer Verbindungen konnte durch die Entwicklung der „extended delignification“ (z.B. EMCC = extended modified continuous cooking, ITC = isothermal cooking, super batch und RDH = rapid displacement heating) und durch die Einführung der ECF (elemental chlorine free)-Bleiche zumindest reduziert bzw. durch die TCF-Bleiche vollständig vermieden werden. Die Geruchsbelästigungen durch Schwefelverbindungen konnten durch Verbrennung oder Absorption erheblich vermindert werden.

Ein weiterer Schwachpunkt ist die eingeschränkte Rohstoffbasis bei Anwendung des Sulfitverfahrens. Harz- und extraktstoffreiche Hölzer wie z.B. Kiefer oder Lärche können aufgrund eintretender Kondensationsreaktionen der Inhaltsstoffe mit dem Lignin nicht aufgeschlossen werden. Zusätzlich stellt das Sulfitverfahren höhere Anforderungen an die Rohstoffqualität und den Rindengehalt der Hackschnitzel. Demgegenüber können mit dem Sulfatverfahren bei geringen Anforderungen an die Rohstoffbeschaffenheit praktisch alle cellulosehaltigen Rohstoffe eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von Chemiezellstoffen können im Sulfitprozess hohe Reinheiten nur durch die Durchführung zusätzlicher Stufen (Alkaliextraktion, α -Cellulosegehalte bis 96%) verwirklicht werden, während der in der reinen Sulfitkochung erreichbare α -Cellulosegehalt von 89-92% für Standardviskosezellstoffe ausreichend ist. VH-Sulfatzellstoffe weisen ohne zusätzliche Veredelung dagegen einen α -Cellulosegehalt zwischen 93–96% auf, der mit Hilfe einer Alkaliextraktion auf bis zu 98% angehoben werden kann (HINCK et al. 1985).

In den Industrieländern, insbesondere in Deutschland, hat der Druck auf die Zellstoff- und Papierindustrie hinsichtlich einer Reduzierung der Umweltbelastung in den letzten Jahren stetig zugenommen. Durch die ständig wachsenden Umweltauforderungen wurde die Zellstoff- und Papierindustrie gezwungen, die Umweltbelastungen drastisch zu reduzieren. Da die Unternehmen für ihre Schadstoffemissionen finanziell aufkommen müssen, werden die Abgase und Abwässer von Zellstoff- und Papierfabriken heutzutage aufwändig gereinigt.

2.2 Alternative Zellstoffherstellungsverfahren

Aus den beschriebenen ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten heraus wurde vor allem in den 80iger und 90iger Jahren versucht, alternative, umweltfreundlichere Prozesse für die Papier- und Chemiezellstoffherstellung zu entwickeln. Ein Großteil dieser neu entwickelten alternativen Verfahren arbeitet mit organischen Lösungsmitteln als Aufschlussreagenzien (Organosolvverfahren), wie z.B. der Alcellprozess auf Basis von Ethanol und Wasser (DIEBOLD et al. 1978 und 1988), der Acetosolvprozess auf Basis von Essigsäure (NIMZ und CASTEN 1985 und 1986), der Miloxprozess auf Basis von Ameisensäure und Wasserstoffperoxid (SUNDQUIST 1986 und 1996, SUNDQUIST et al. 1988) und der Formacellprozess auf Basis von Essigsäure und Ameisensäure (NIMZ und SCHÖNE 1994). Die Verwendung organischer Aufschlusschemikalien erlaubt eine einfache Rückgewinnung durch Destillation und eine stoffliche Verwertung der nicht durch anorganische Chemikalien belasteten organischen Substanz. Da die Verfahren schwefelfrei arbeiten, treten keine Geruchsbelästigungen durch schwefelhaltige Verbindungen auf.

Allerdings konnten sich die Organosolvverfahren gegenüber den klassischen Holzaufschlussprozessen nicht durchsetzen. Die Ursachen dafür liegen unter anderem in dem nur begrenzten Delignifizierungsvermögen der meisten organischen Lösungsmittel, insbesondere bei Einsatz von Nadelhölzern als schwerer delignifizierbarem Material. Hinzu kommt der Verbrauch der teureren organischen Aufschlusschemikalien durch Zersetzung oder Reaktion mit den Holzkomponenten. Dies führte zur Entwicklung von Mischverfahren, die neben

der organischen Aufschlusskomponente anorganische Chemikalien verwenden, wie z.B. das Organocellverfahren, das als Sodaverfahren mit einem Zusatz von Anthrachinon und Methanol arbeitet (BAUMEISTER und EDEL 1983, EDEL 1984) und das ASAM-Verfahren, das als alkalisches Sulfitverfahren mit Anthrachinon und Methanol arbeitet (PATT und KORDSACHIA 1986, PATT et al. 1987, 1990, 1998).

Weitere Schwachpunkte der Organosolvprozesse sind die Schädigung der Kohlenhydrate und die Bildung azeotroper Gemische, die eine destillative Rückgewinnung erschweren (z.B. Milox- und Acetosolvverfahren). Darüber hinaus stellt sich die Frage, wie Abwässer aus der Bleiche in den Abwasserkreislauf der organischen Aufschlussstufe eingebunden werden können. Der Einsatz organischer Aufschlussmittel verlangt außerdem eine spezielle Technologie. Bei Einsatz von niedrigsiedenden Alkoholen wie z.B. Methanol müssen die Anlagen hohen Drücken von bis zu 30bar standhalten. Organische Säuren wie Ameisen- oder Essigsäure erfordern korrosionsbeständige Anlagen.

Nicht zuletzt wird die Einführung neuer Technologien dadurch erschwert, dass die zur Zellstoffherstellung benötigten Produktionsanlagen sehr kostenintensiv sind und die Erprobung neuartiger Verfahren ein hohes finanzielles Risiko birgt. Die Zellstoffindustrie steht daher innovativen Verfahren tendenziell konservativ gegenüber. Aus diesen Gründen und angesichts niedriger Zellstoffpreise ist die Entwicklung auf dem Gebiet der Organosolvtechnologie gegen Ende der 90iger Jahre nahezu zum Stillstand gekommen.

2.3 Anforderungen an neue Zellstoffherstellungsverfahren

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

2.4 Holzaufschluss mit Monoethanolamin (MEA) – Stand der Forschung

2.4.1 Literaturüberblick

Bis heute sind nur wenige Arbeiten auf dem Gebiet der Delignifizierung mit Monoethanolamin (MEA) erschienen. Die frühesten Arbeiten zur Behandlung von Holz mit MEA entstanden in den 30iger und 40iger 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,b) und beschreiben die Nachbehandlung von chlogasdelignifiziertem Holzmehl mit Ethylalkohol, der 3% MEA enthält. 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-Benzol extrahiertem Aspen- und Fichtenholz bei einer Kochtemperatur von 168-170°C. Ihre Untersuchungen bestätigen die von REID et al. (1940) bereits veröffentlichten Ergebnisse, die einen wesentlichen Unterschied zwischen dem Aufschluss von Laub- und Nadelholz festgestellt hatten. Während sich Aspenholz innerhalb von 5 bis 6 Stunden weitgehend mit reinem MEA aufschließen lässt, verbleiben unter denselben Bedingungen noch etwa 50% des

Lignins im Fichtenholz. In den Arbeiten von ENKVIST und MOILANEN (1949) wird beschrieben, dass Fichtenholz bereits bei Temperaturen um 100°C unter Zusatz von Hydrogensulfid mit MEA weitreichend aufgeschlossen werden kann.

Erste Analysen zu den chemischen Reaktionen zwischen MEA und Lignin von FISHER und BOWER (1941) sowie REID et al. (1941) zeigten, 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,b) veröffentlichten Patentschriften. Die Patente beschreiben die Verwendung von Aminen (MEA, Dimethylamin, 1,3-Diamino-2-Hydroxypropan 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% und einem Ligningehalt unter 1% wird nach Angaben der Autoren ein α -Cellulosegehalt von 84% erreicht. Nach PETERSON und WISE (1940a,b) wird eine hochwertige α -Cellulose erhalten, die sich für die Weiterverarbeitung zu Celluloseethern und -estern eignet. Die Zellstoffe sollen höhere Festigkeiten und Viskositäten als in herkömmlichen Verfahren hergestellte Zellstoffe aufweisen, wobei nähere Angaben dazu fehlen. Die Ablauge lässt sich ohne Aufbereitung mehrmals wieder verwenden. Darüber hinaus umfasst das Patent die technische Rückgewinnung der Amine aus den Ablaugen, wobei gelöstes Lignin als Nebenprodukt gewonnen werden kann.

Nachdem WISE et al. (1939), PETERSON und WISE (1940a,b), BLOOM und JAHN (1941) 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 70iger und 80iger Jahren im Rahmen der Entwicklung schwefelfreier Aufschlussprozesse eine Vielzahl von Arbeiten zu diesem Thema (STARR und CASEBIER 1970, CHUIKO et al. 1972, 1973 und 1974a,b, ALSLEBEN et al. 1973, MACKIE 1977, KUBES et al. 1978, KUBES und BOLKER 1978, MOSKOVITSEV und CHUPKA 1978 und 1981, JULIEN und SUN 1979, GREEN und SANYER 1982, KAUPPI 1985). Eine Publikation zum Sulfitaufschluss mit MEA und anderen organischen Basen verfassten PICHLER et al. (1969).

OGIYAMA et al. (1973) untersuchten die Eigenschaften von Papierzellstoffen nach einem Holzaufschluss mit MEA ohne weitere Zusätze. Umfangreiche Arbeiten zu einem reinen MEA-Aufschluss leistete WALLIS (1976, 1978a,b 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 und 1974a,b), WALLIS (1976, 1978a,b und 1980) MOSKOVITSEV 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 (1978b) aufgrund eines geschätzten hohen MEA-Verbrauchs während der Delignifizierungsstufe sowie einer fehlenden Nebenproduktverwertung seine Arbeiten auf diesem Gebiet einstellte, erschienen keine weiteren Arbeiten zu diesem Thema mehr.

2.4.2 Chemisch-physikalische Eigenschaften und Verwendung von MEA

MEA (Synonyme: 2-Aminoethanol, Colamin, β -Aminoethanol, β -Hydroxyethylamin u.a.) gehört mit Diethanolamin (DEA) und Triethanolamin (TEA) zur Stoffgruppe der Ethanolamine. Es kann als Derivat des Ammoniaks, in dem ein Wasserstoffatom durch eine Ethylalkoholgruppe ersetzt ist, oder als Additionsprodukt von Ammoniak mit Ethylenoxid aufgefasst werden.

MEA ist eine viskose, ölige, farblose bis leicht gelbe, hochsiedende (Siedepunkt 171°C) Flüssigkeit mit einer Dichte von 1,022g/cm³. Mit steigendem Wassergehalt nimmt der Siedepunkt einer MEA-Lösung ab. MEA ist biologisch abbaubar, hat einen unangenehmen, ammoniakähnlichen Geruch und wirkt haut- und schleimhautreizend. Der MAK-Wert liegt bei 3ppm, die Geruchsschwelle bei 2-4ppm. Ethanolamine sind stark hygroskopische, organische Basen und absorbieren Wasser und Kohlenstoffdioxid aus der Luft. Sie sind in Wasser, Aceton und Alkoholen (Methanol, Glykolen, Glycerin, Glykolethern) sowie in Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform löslich (RÖMPP CHEMIE LEXIKON 1995, DELTREX CHEMICALS 2004, FRAUENKRON et al. 2002, OSHA 2003). Einen näheren Überblick über die physikalischen und chemischen Eigenschaften gibt Tabelle 1.

MEA reagiert infolge seiner basischen Aminogruppe und seiner Hydroxylgruppe sowohl wie ein Amin als auch wie ein Alkohol. Als Amin verhält es sich stark alkalisch (pH-Wert einer reinen Lösung = 13,8) und reduzierend (LÜDEMANN 1979, FRAUENKRON et al. 2002, DOW 2004). An der Luft oxidiert MEA unter Verfärbung (KÜHN-BIRETT 1999). MEA bildet mit Säuren die entsprechenden (Ammonium-)Salze oder Seifen. Mit verdünnten Säuren bildet es Salze, aus denen durch Umsetzung mit Laugen das Aminoethanol wieder frei wird. Aufgrund der Hydroxylgruppe lassen sich auch Ether herstellen, beispielsweise durch Reaktion der Alkoholate mit Alkylhalogeniden. Bei der Umsetzung mit organischen Säuren tritt gegenüber der Veresterung bevorzugt Salzbildung auf,

wobei bei der Salzbildung stets die Aminogruppe reagiert. Gegenüber schwachen anorganischen Säuren wie z.B. H_2S und CO_2 werden in wässriger Umgebung thermisch instabile Salze gebildet. Diese Reaktion macht man sich bei der Anwendung von Ethanolaminen zur Reinigung saurer Naturgase, Refiner- und Synthesegase zunutze. Bei Abwesenheit von Wasser reagiert MEA mit CO_2 unter Bildung von Carbamaten. Unter Zusatz von Metallkatalysatoren kann die Hydroxylgruppe durch eine Aminogruppe ersetzt werden. Hierbei bilden sich Ethylenamine. Ein wesentlicher Anteil von MEA geht in Ethylenimin über, wenn Schwefelsäure zugesetzt wird und anschließend das entstehende Hydrogensulfat mit Natronlauge oder anderen Katalysatoren cyclisiert wird.

Tabelle 1: Physikalische und chemische Eigenschaften von MEA, nach LÜDEMANN (1979), FRAUENKRON et al. (2002), KÜHN-BIRETT (1999), EQUISTAR (2003), NIST (2003), OSHA (2003), DELTREX CHEMICALS (2004), DOW (2004), IDESA (2004)

CAS-Nr.	141-43-5
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$
Molekulargewicht	61,08g/mol
pH-Wert	13,8 in reiner Lösung, 12,1 in 100g/l H_2O (20°C)
Siedepunkt	171°C (1013mbar), 101°C (66mbar), 71°C (13mbar)
Dichte	1,022g/ml (20°C)
Schmelzpunkt	10°C
Dampfdruck	<1mbar (20°C), 800mbar (160°C)
Sättigungskonz.	0,75g/m ³ (20°C), 52g/m ³ (50°C)
rel. Dampfdichte	2,11 (Luft=1)
Flammpunkt	96-97°C
Zündtemperatur	385-410°C
entflammbare Gewichts-% in Luft	5,5-17 (geschätzt)
Viskosität	20-24mPa*s (20°C), 10x so hoch wie von Wasser
Komplett löslich in	Wasser, Aceton, Alkohol (Methanol, Glycerin, Glycolether), Chloroform
Wenig löslich in	Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe
Reaktivität oder Unverträglichkeit	starke Säuren, starke Oxidationsmittel, Nitroparaffine, Halogenkohlenwasserstoffe (heftige Reaktion); Säurechloride und - Anhydride, Monomere (ungesättigte Verbindungen wie Epoxide, Vinylchlorid, Vinylacetat), starke Reduktionsmittel, Aluminium, Cellulosenitrat, galvanisiertes Eisen, rauchende Schwefelsäure, Kohlendioxid in der Luft; Angriff auf Kupfer und Kupferlegierungen, Gummi, Kunststoffe, Beschichtungen
Luftgrenzwert	2ml/m ³ , 5,1mg/m ³ (TRGS 900)
MAK-Wert	3ppm
Geruchsschwelle	2-4ppm, 7,5-10mg/m ³
Wassergefährdungsklasse	1 (WGK-Nr. 94)
Gefahrenhinweise	Xn, R20-36/37/38, LD 50 oral 1000-2140mg/kg

Als primäres Amin reagiert MEA mit Säuren oder Säurechloriden zu Amiden. Zunächst reagiert MEA mit der Säure zu einem Salz, das anschließend durch Erhitzen zu einem Amid dehydratisiert werden kann. Formaldehyd reagiert mit MEA unter Bildung von Hydroxymethylverbindungen, die zu N-Methyl-Derivaten reduziert werden können. Aliphatische und aromatische Aldehyde oder Ketone mit Ausnahme von Formaldehyd bilden mit primären Alkanolaminen Schiffsche Basen, die in Gegenwart von Alkalien zu Oxazolidinen cyclisieren können. Mit Schwefeldioxid bildet MEA das 2-Mercaptothiazolin. MEA kann als Aminokomponente für die Aminoalkylierung verwendet werden (Mannich-Reaktion), die bei der Biosynthese von vielen Alkaloiden eine Rolle spielt. Mit Übergangsmetallionen wie Chrom, Kupfer, Nickel, Cobalt und Eisen bildet MEA Komplexe, die teilweise wasserlöslich sind (LÜDEMANN 1979, FRAUENKRON et al. 2002, Dow 2004).

Aufgrund seiner Reaktionsfähigkeit findet MEA sowohl als Reinsubstanz als auch in Form verschiedenster Derivate vielfältige Anwendung in der Industrie und im häuslichen Gebrauch (Abbildung 1). Der Einsatzbereich erstreckt sich von Schmier- und Korrosionsschutzmitteln über (Spezial-) Reinigungs- und Pflegemitteln sowie Bioziden (Herbizide und Bakterizide) bis zu hochqualitativen Körperpflegeartikeln und pharmazeutischen Produkten. MEA dient hauptsächlich zur Herstellung von Tensiden (LÜDEMANN 1979, KÜHN-BIRETT 1999, EQUISTAR 2003, FRAUENKRON et al. 2002, NIST 2003, OSHA 2003, DELTREX CHEMICALS 2004, DOW 2004 und IDESA 2004).

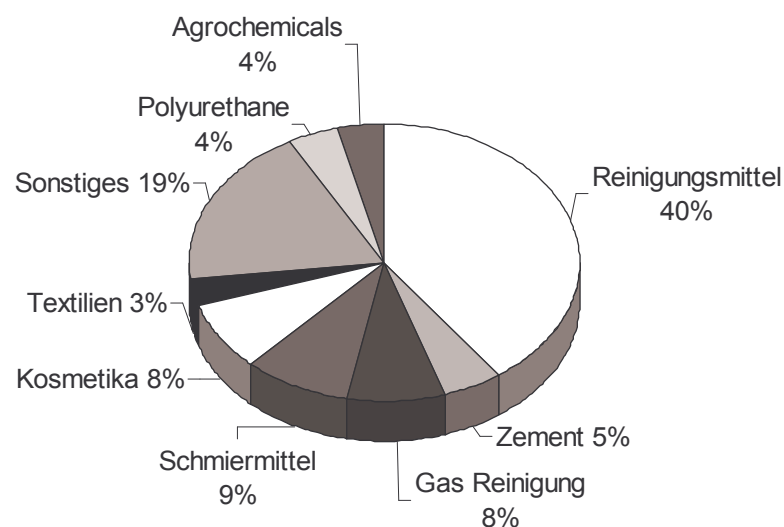


Abbildung 1: Verbrauch von Ethanolaminen nach Anwendungsgebieten (1996)
(FRAUENKRON et al. 2002)

In letzter Zeit findet MEA auf dem amerikanischen Markt verstärkt Anwendung als Holzschutzmittelkomponente. Dies hat zu einer starken Reduktion freier MEA-Kapazitäten geführt, verbunden mit einem erheblichen Preisanstieg. In Holzschutzmitteln kann MEA das ökologisch bedenkliche Chrom als Komplexierungsmittel in kupferhaltigen Holzschutzmitteln ersetzen.

2.4.3 Reaktionen im Holzaufschluss mit MEA

Die im Aufschlussprozess zwischen MEA und den Holzkomponenten ablaufenden chemischen Reaktionen sind bisher nicht genau geklärt. Untersuchungen zum Stickstoffgehalt in MEA-Zellstoffen und MEA-Ligninen, in denen ein Anstieg des Stickstoffgehaltes festgestellt wurde (FISHER und BOWER 1941, REID et al. 1941, ENKVIST und MOILANEN 1949, CHUIKO et al. 1974a,b, WALLIS 1978a und 1980, GREEN und SANYER 1982), zeigen, dass MEA bzw. MEA-stämmige Verbindungen intensive Reaktionen mit den Bestandteilen des Holzes eingehen. Eukalyptuszellstoffe enthalten nach einem 1,25-stündigen MEA-Aufschluss (Aufschlusstemperatur 170°C, Kappazahl 57) etwa 0,21% Stickstoff und nach 4 Stunden Aufschlussdauer 0,17% Stickstoff. Kiefernzellstoffe weisen nach einem 5-stündigen MEA-Aufschluss auf eine Kappazahl von 67 einen Gehalt von etwa 0,24% Stickstoff auf, wobei davon maximal 7% aus dem nativen Holz stammen können (WALLIS 1978a).

Um zu überprüfen, mit welchen Holzkomponenten MEA reagiert, analysierten CHUIKO et al. (1974a) und WALLIS (1978a) den Stickstoffgehalt in Klasonligninproben aus nativem und mit MEA delignifiziertem Holz. In den Untersuchungen von WALLIS (1978a) liegt der Stickstoffgehalt in isoliertem MEA-Lignin aus Eukalyptusholz um das 6-fache und aus Kiefernholz um das 11-fache höher als im Klasonlignin aus nativem Holz. Demzufolge wird MEA während des Aufschlusses an das Restlignin der Zellstoffe gebunden. Die Analyse der Rückstände nach einer Destillation der MEA-Ablauge ergab einen Stickstoffgehalt von 11-12%. Dies steht in Übereinstimmung mit den Arbeiten von CHUIKO et al. (1974a,b) zu MEA-Lignin aus Fichtenholz sowie den Analysen von FISCHER und BOWER (1941) und REID et al. (1940) zu MEA-Lignin aus Weizenstroh. Darüber hinaus wird nicht ausgeschlossen, dass MEA kovalente Bindungen mit den Polysacchariden eingehen kann. PARISH et al. (1975) beschreiben eine chemische Reaktion zwischen dem Amin Piperidin und Holocellulose, wobei Piperidin in erster Linie mit den Hemicellulosen reagiert. WALLIS (1978b) hält daher eine ähnliche Reaktion zwischen MEA und den Polysacchariden für denkbar. Nach GREEN und SANYER (1982) enthalten Soda-Aminzellstoffe etwa 0,1-0,2% Stickstoff, wobei der Stickstoff sowohl an das Lignin als auch an die

reduzierenden Endgruppen der Kohlenhydrate gebunden ist. Diese Gruppen können einen Einfluss auf die Oberflächenladung und die Papiereigenschaften der Fasern ausüben.

Das Auftreten intensiver Reaktionen zwischen MEA und Holz bestätigen auch neueste Untersuchungen von HUMAR et al. (2003), in denen MEA als Reinsubstanz zur Veredelung von Fichtenholz (erhöhte Resistenz gegenüber Abbau durch Weiß- und Braunfäulepilze, reduzierte Brennbarkeit) verwendet wird. Es zeigte sich, dass bei der Reaktion von MEA mit Holz erhebliche Mengen Sauerstoff verbraucht werden. Bei Behandlung von Fichtenholzmehl mit wässrigem MEA (20%) bei Umgebungstemperatur werden innerhalb von 72 Stunden etwa 85% des Sauerstoffs verbraucht. Nach HUMAR et al. (2003) reagiert MEA dabei in gleichem Maße mit Lignin und Cellulose. Nach JAHAN (2001) kommt es bei einem Holzaufschluss unter Zusatz von Aminen zu einer Redoxreaktion, durch die einerseits die Kohlenhydrate stabilisiert werden und andererseits Kondensationsreaktionen des Lignins durch Wechselwirkungen freier Radikale unterbunden werden. Gleichzeitig wird die Lösung des Lignins erleichtert. Eingehende Untersuchungen der während des MEA-Aufschlusses an den Holzkomponenten ablaufenden Reaktionen wurden von WALLIS (1976, 1978a,b, 1980) anhand von Modell- und isolierten Holzsubstanzen sowie einer Analyse der Zellstoffe und der Ablaugen (Destillate und Rückstände) durchgeführt.

Gemäß MELTSNER et al. (1935) können Ethanolamine anorganische Salze und organische Verbindungen reduzieren und dabei zu Ammoniak und Aldehyden zerfallen. Nach Angaben von WALLIS (1978b) kann in Gegenwart von Holz eine Zersetzung von MEA an dessen Siedepunkt bei 171°C eintreten. 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, das mit Hilfe gaschromatographischer Analysen in MEA-Ablaugen nachgewiesen wurde (Abbildung 2). Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des MEA-Verfahrens (MEA-Verlust) kann diese Zersetzungsreaktion neben anderen Wechselwirkungen mit den Holzbestandteilen von Bedeutung sein.

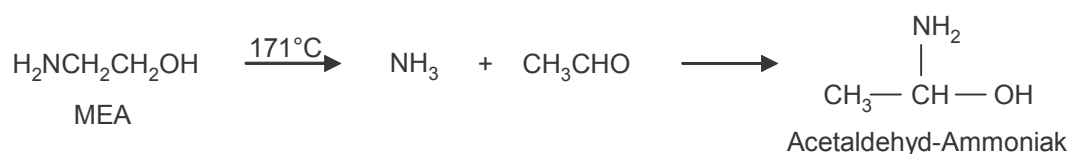


Abbildung 2: Zersetzung von MEA an dessen Siedepunkt

2.4.3.1 Reaktionen am Lignin

Prinzipiell lassen sich fünf verschiedene Reaktionen von MEA mit den funktionellen Gruppen des Lignins beschreiben (WALLIS 1976):

- Depolymerisierung: Spaltung von β -Arylethern in Ligninstrukturen mit einer Carbonylgruppe am α -C-Atom
- Demethylierung: Abspaltung aromatischer Methoxygruppen (Etherspaltung) unter Bildung freier phenolischer Gruppen, N-Methylethanolamin und N,N-Dimethylethanolamin
- Kondensationsreaktion 1: an Dihydroxybenzolen (Ersatz der Hydroxylfunktion) unter Bildung von N-Arylmonoethanolamingruppen
- Kondensationsreaktion 2: an zugänglichen Carbonylgruppen (Aldehyd- oder Ketogruppen) unter Bildung von Iminen und Oxazolidinen
- Kondensationsreaktion 3: an para-Hydroxybenzylalkoholen möglicherweise unter Bildung von N-Benzylmonoethanolaminen

Nur die Spaltung von β -Arylethern führt zum Abbau des Ligninmoleküls und hat daher delignifizierende Wirkung. Allerdings wird vermutet, dass die Bindung von MEA an das Ligninmolekül durch Kondensationsreaktionen zu einer verbesserten Lösung des Lignins in der Aufschlusslösung führt und die Delignifizierung zusätzlich erleichtert. In alkalischen Aufschlussprozessen, in denen MEA als Additiv verwendet wird, beruht die Delignifizierung auf einer kombinierten Wechselwirkung zwischen Alkali, MEA und Holz (KUBES et al. 1978).

Ein Vergleich der drei Ethanolamine MEA, DEA und TEA zeigt, dass ihr Vermögen, β -Etherbindungen des Lignins zu spalten, ausgehend vom MEA über DEA zum TEA abnimmt (BLOOM und JAHN 1941, BLOOM et al. 1942). Diese Reihenfolge entspricht ihrer Alkalinität bzw. ihren pK_a -Werten (FISHER und BOWER 1941). Daher führt WALLIS (1978a) das Delignifizierungsvermögen von MEA in erster Linie auf dessen Alkalinität bzw. nucleophile Reaktivität zurück. Möglicherweise wird das Delignifizierungsvermögen auch durch das Molekulargewicht der Amine beeinflusst. Durch das höhere Molekulargewicht könnte die Reaktion der anderen beiden Ethanolamine DEA und TEA mit dem Lignin sterisch behindert werden.

Darüber hinaus schließen FISHER und BOWER (1941) sowie WALLIS (1978a) nicht aus, dass MEA primär durch dessen Eigenschaft als organisches Lösungsmittel statt durch dessen Basizität Lignin zu lösen vermag. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der Amine wird die Imprägnierung des Holzes forciert, insbesondere bei Einsatz frischen Materials. REID et al. (1940) führen die

delignifizierende Eigenschaft von MEA zumindest zu einem Teil auf seine Wirkung als Reduktionsmittel zurück.

Spaltung von Etherbindungen

Das Ligninpolymer ist hauptsächlich über β -Etherbindungen vernetzt (ca. 50%). Mit Hilfe von Modellsubstanzen konnte nachgewiesen werden, dass es während der Delignifizierung mit MEA zur Spaltung dieser β -Etherbindungen kommt, wenn am α -C-Atom eine Carbonylgruppe (Ketoether) vorliegt. Dagegen sind diese Bindungen stabil, wenn das Benzyl-C-Atom eine OH-Gruppe trägt (Abbildung 3).

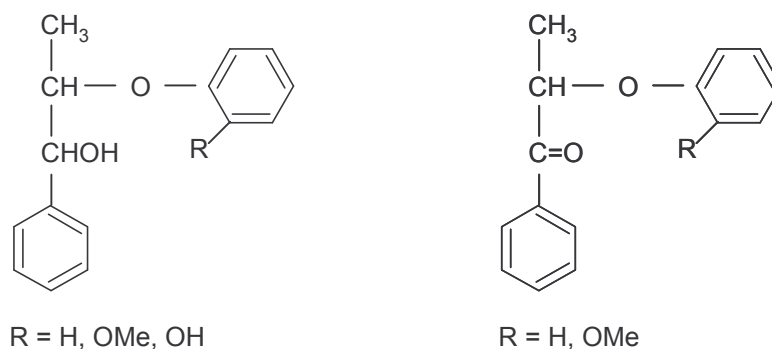


Abbildung 3: β -Ethereinheiten im Lignin mit Carbonyl- oder OH-Gruppe am α -C-Atom (WALLIS 1976)

In Unterschied dazu wird die Spaltung von β -Etherbindungen in Gegenwart von Natronlauge bei Anwesenheit einer Hydroxylgruppe am α -C-Atom erleichtert. Das unterschiedliche Verhalten gegenüber β -Ethern ist nach WALLIS (1976) auf die stärkere Alkalinität der Natronlauge und einer sterischen Hinderung zwischen MEA und Benzyl-Alkoholgruppen zurückzuführen. Da die im Lignin am häufigsten vorkommende Bindung die β -Etherbindung mit Benzylalkoholfunktion ist, beruht die Delignifizierung nach seinen Angaben daher weniger auf einer weitreichenden Depolymerisierung, sondern vielmehr auf der guten Löslichkeit der gebildeten MEA-Ligninderivate in der MEA-Aufschlusslösung.

Die Analyse von Klasonligninproben ergab, dass sich der Methoxylgruppengehalt nach einem MEA-Aufschluss verringert. Im Vergleich zu nativem Holz reduzierte sich der Methoxylgruppengehalt bei *Eukalyptus regnans* um 30% (Aufschluss-temperatur 170°C , Zeit bei T_{max} 1,25 Stunden) und bei *Pinus radiata* um 55% (Aufschluss-temperatur 170°C , Zeit bei T_{max} 5 Stunden) (WALLIS 1976 und 1978b). Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen von REID et al. (1941) sowie ENKVIST und MOILANEN (1949) überein, die eine Demethylierung durch Einwirkung von MEA auf Guaiacol und gelöstes Fichtenlignin beobachteten, verbunden mit

einer Kondensationsreaktion zwischen MEA und reaktiven Gruppen im Lignin (Abbildung 4). Eine partielle Abspaltung aromatischer Methoxylgruppen durch MEA wurde zusätzlich durch den Nachweis von N-Methyl- und N,N-Dimethylmonoethanolamin in den Destillaten der Ablauge bestätigt (WALLIS 1976).

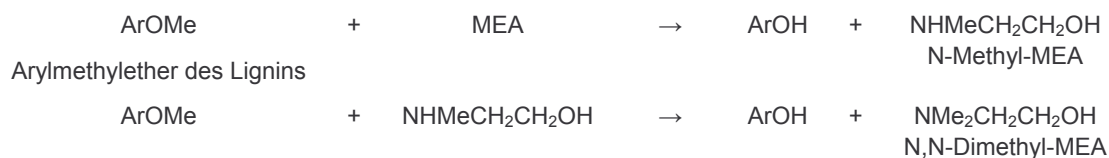


Abbildung 4: Demethylierung von Arylmethylethern im Lignin unter Bildung von N-Methyl- und N,N-Dimethyl-MEA (WALLIS 1980)

Für eine systematische Untersuchung von Etherspaltungen analysierte WALLIS (1976) die Einwirkung von MEA (zw. 19-90 Stunden, 200°C) auf verschiedene einfache Phenoether mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie. Phenol selber erweist sich als stabil, während die Methyl- und Benzylether des Phenols (Anisol und Benzylphenylether) sowie die Methylether des Brenzcatechins (Guaiacol, Veratrol) durch MEA effektiv gespalten werden. Anisol wird dabei fast vollständig zu Phenol demethyliert, wobei sich das N-Methyl-MEA bildet (Abbildung 5).



Abbildung 5: Demethylierung von Anisol unter Bildung von Phenol und N-Methyl-MEA (Wallis 1976)

Die unter Zusatz von MEA verbesserte Delignifizierung in alkalischen Aufschlussprozessen wurde von OBST und SANYER (1980) untersucht. In Gegenwart von MEA werden zusätzlich verstärkt β -Ether nicht phenolischer Lignineinheiten gespalten. Bei Zusatz von Anthrachinon und Sulfiden sowie anderen Redoxadditiven beruht der erhöhte Ligninabbau hingegen auf einer vermehrten β -Etherspaltung phenolischer Einheiten.

Kondensationsreaktionen an Dihydroxybenzolen

MEA reagiert mit Brenzcatechin, 4-Methylbrenzcatechin und Resorcin (114Std., 200°C) unter Substitution einer Hydroxylgruppe zu einem öligen Aminoderivat, das sich in Gegenwart von Sauerstoff dunkel verfärbt (Abbildung 6). Demnach werden die Guaiacylgruppen des Lignins unter Einwirkung von MEA demethyliert, wobei das dabei entstehende Brenzcatechin mit MEA weitere

Kondensationsreaktionen unter Bildung von stickstoffsubstituierten Arylgruppen eingeht. Entsprechend ist bei den im Laubholzlignin enthaltenen Syringylgruppen mit ähnlichen Demethylierungs- und Kondensationsreaktionen zu rechnen (WALLIS 1976).

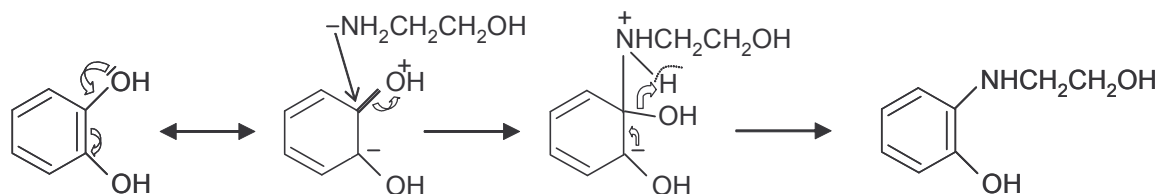


Abbildung 6: Kondensation an Dihydroxybenzolen unter Bildung von N-Aminoderivaten (WALLIS 1976)

Kondensationsreaktionen an Carbonylgruppen

ALLAN (1971) wies darauf hin, dass MEA in Übereinstimmung mit anderen hydroxylgruppenhaltigen organischen Delignifizierungsmitteln am Benzyl-C-Atom mit dem Lignin verethert. Er schließt nicht aus, dass die dabei entstehenden Aminoethylether weiteren Kondensationsreaktionen unterliegen. CHUIKO et al. (1972 und 1974a,b) konnten eine Reaktion von MEA mit den Carbonylgruppen des Lignins mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachweisen. Während das für die C=O-Gruppe typische Absorptionsband bei $1680\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ im Lignin aus einer Sodakochung und in Dioxanlignin deutlich ausgeprägt ist, fehlt dieses Absorptionsband nach der Kochung von Dioxanlignin mit MEA. Nach Angaben von WALLIS (1976) reagiert MEA mit konjugierten Carbonylgruppen unter Bildung von kristallinen, gelblichen Iminen bzw. Schiffchen Basen sowie mit gesättigten Carbonylverbindungen unter Bildung von kristallinen Oxazolidinen (Abbildung 7).

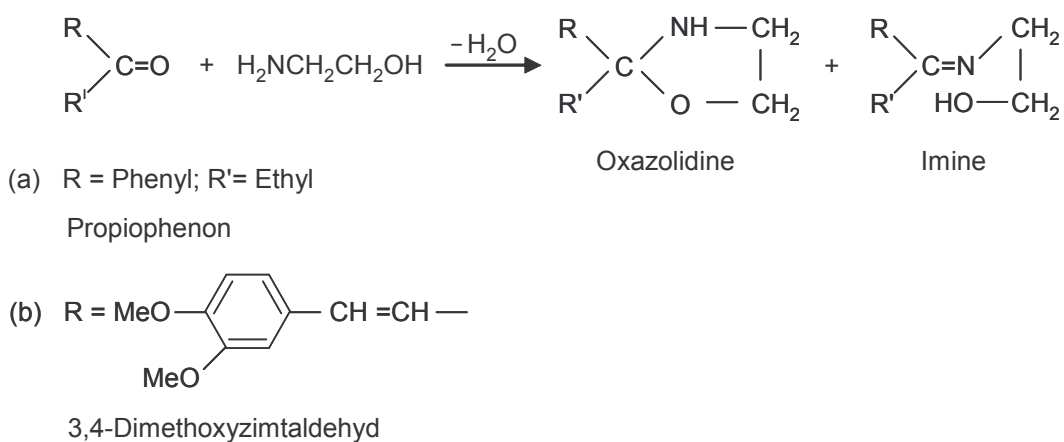


Abbildung 7: Kondensation an Carbonylgruppen unter Bildung von Iminen und Oxazolidinen (WALLIS 1976)

Kondensationsreaktionen an para-Hydroxybenzylalkoholgruppen

MEA kondensiert mit para-Hydroxygruppen tragenden Benzylalkoholen zu nicht näher charakterisierbaren schwer löslichen Ölen, die in 1-molarer Salzsäure, nicht aber in üblichen Lösungsmitteln löslich sind. Die Kondensation erfolgt über die sich aus para-Hydroxybenzylalkoholen im alkalischen Medium leicht bildenden Chinonmethidzwischenstufen, die rasche Additionsreaktionen mit MEA eingehen. Der Angriff von MEA auf das Chinonmethid erfolgt dabei nicht durch die Hydroxylgruppe, sondern durch die stärker basische Aminogruppe, wobei N-substituierte Benzylgruppen gebildet werden. Entsprechend reagiert MEA nicht mit Benzylalkoholen ohne para-Hydroxygruppe, da keine Chinonmethidzwischenstufen gebildet werden können (WALLIS 1976).

Alkalische Prozesse unter Zusatz von MEA

Wie zuvor beschrieben, werden in alkalischen Prozessen unter Zusatz von MEA vermehrt β -Etherbindungen nicht phenolischer Lignineinheiten gespalten. Gegenüber dem reinen Sodaprozess wird bei einem Zusatz von MEA zusätzlich die konkurrierende Nebenreaktion, die Bildung stabiler Vinylether aus freien phenolischen Lignineinheiten unterbunden, indem MEA mit den Chinonmethidzwischenstufen reagiert (OBST und SANYER 1980). Diese Wirkungsweise (Inhibierung der Bildung von Vinylethern), die auch für Anthrachinon bekannt ist, trägt ebenfalls zu einer verbesserten Delignifizierung bei. Entsprechend lässt sich mit einem Zusatz von 40% MEA zur Natronkochung eine ähnlich hohe Delignifizierungsgeschwindigkeit erreichen wie im Sulfatprozess. Die Zugabe von 40% MEA zur Sulfatkochlauge ergibt einen ähnlichen Effekt wie die Zugabe von 0,5% Anthrachinon und erlaubt eine Verkürzung der Kochzeit um ca. 40%. Gleichzeitig wächst die Ausbeute um maximal 2,5%, während der Splitteranteil etwas erhöht wird (MOSKOVITSEV und CHUPKA 1981).

KUBES et al. (1978) schlagen für eine alkalische Delignifizierung unter Zusatz von MEA den in Abbildung 8 dargestellten Mechanismus vor. Im ersten Schritt erfolgt eine reversible Spaltung von Ligninbindungen, die noch nicht zur Löslichkeit des Lignins führt. Finden an diesen Stellen jedoch Reduktionsreaktionen statt, ist eine Rekombination nicht mehr möglich. Unter der Voraussetzung, dass genügend Alkali vorhanden ist, um das reduzierte Lignin in lösliche Fragmente weiter abzubauen, ist die Delignifizierungsrate demnach stark von dem Reduktionspotenzial der Kochlauge abhängig.

Analog konnten KUBES et al. (1978) eine Abhängigkeit der Delignifizierungsrate vom Reduktionsvermögen der Ablauge am Ende der Kochung nachweisen. Nach ihren Angaben sind in Sodalösungen die Endgruppen gelöster Kohlenhydrate

mögliche Reduktionsmittel. In Soda-Aminlösungen, die, je nach verwendetem Amin, verschiedene Reduktionspotenziale aufweisen, kommen verschiedene Zwischenprodukte als Reduktionsmittel in Frage, die sich aus Aminen und gelösten Holzkomponenten bilden.

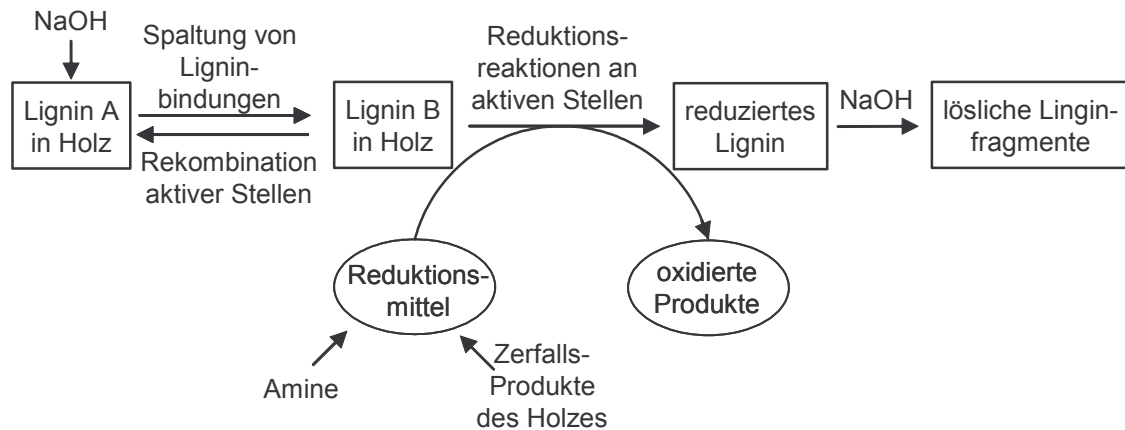


Abbildung 8: Delignifizierungsreaktion im Soda-Aminaufschluss (nach KUBES et al. 1978)

2.4.3.2 Reaktionen an den Polysacchariden

Die Polysaccharide des Holzes werden durch MEA nur in geringerem Maße angegriffen und abgebaut. Die Stabilisierung der Kohlenhydrate beschränkt sich dabei nicht nur auf einen reinen MEA-Aufschluss (REID et al. 1940, BLOOM und JAHN 1941, BLOOM et al. 1942, WALLIS 1978a,b und 1980), sondern wird auch für alkalische Aufschlussprozesse unter Zusatz von MEA beschrieben (CHUIKO et al 1973 und 1974a, ALSLEBEN et al. 1973, KUBES und BOLKER 1978, JULIEN und SUN 1979, GREEN und SANYER 1982, MOSKOVITSEV und CHUPKA 1981). Cellulose und Hemicellulosen werden nicht in gleichem Maße stabilisiert. Während der Hemicellulosegehalt abnimmt, führt eine Delignifizierung in reinem MEA (Kochzeit 5 Stunden, Temperatur 168-170°C) kaum zu einem Abbau der α -Cellulose (REID et al. 1940, BLOOM und JAHN 1941, BLOOM et al. 1942).

Untersuchungen von WALLIS (1978a und 1980) zum Pentosangehalt zeigen, dass MEA-Zellstoffe aus *Eukalyptus regnans* (Kappazahl 18, Ausbeute 61%) mit 15,2% einen deutlich höheren Pentosangehalt aufweisen als vergleichbare Kraftzellstoffe (10,6% Pentosan). MEA-Zellstoffe aus *Pinus radiata* (Kappazahl 55, Ausbeute 65%) besitzen mit 6,1% ebenfalls höhere Pentosanausbeuten als vergleichbare Kraftzellstoffe (5,3% Pentosan). In den Untersuchungen von GREEN und SANYER (1982) zu alkalischen Aufschlüssen unter Zusatz von Aminen liefert Loblolly Pine,

vor allem durch den Erhalt der Glucomannane, gesteigerte Ausbeuten und Hemicellulosegehalte. MEA ist damit ein selektiveres Delignifizierungsmittel als die Chemikalien des Kraftprozesses. Die weniger resistenten Pentosane gehen jedoch in Lösung (REID et al. 1940).

WALLIS (1978a) beobachtete an mit MEA aufgeschlossenen Zellstoffen einen wesentlichen Abbau von Acetyl- und Uronsäuregruppen. Bei *E. regnans* werden ca. 79-87% der Acetylgruppen und ca. 62-73% der Uronsäuregruppen abgebaut (Aufschlusstemperatur 170°C, Zeit bei $T_{\max}$ 1,25 Stunden bzw. 4 Stunden.). Bei *P. radiata* liegt der Abbau von Acetylgruppen bei ca. 86%, der Abbau von Uronsäuregruppen bei ca. 92% (Aufschlusstemperatur 170°C, Zeit bei $T_{\max}$ 5 Stunden). Cyclohexylacetat als Modellschubstanz für die Acetyleinheiten des Holzes wird in Gegenwart von MEA bei einer Temperatur von 170°C vollständig zu Cyclohexanol abgebaut. Entsprechend identifizierte WALLIS (1978b, 1980) im Destillat der Ablauge nach einem Aufschluss von *P. elliotii* N-Acetyl-MEA, das auf die Reaktion mit den Acetylgruppen der Hemicellulosen zurückzuführen ist (Abbildung 9).

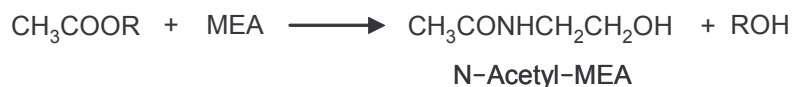


Abbildung 9: Abspaltung von Acetatgruppen aus den Hemicellulosen unter Bildung von N-Acetyl-MEA (WALLIS 1980).

Der Verlust von Uronsäuregruppen beruht auf einer Decarboxylierungsreaktion. Nach Reaktion von 4-O-Methylglucuronoxylan mit MEA entsteht Methanol, das sich ebenfalls in den Destillaten der Ablauge nachweisen ließ. Wie in anderen alkalischen Aufschlüssen und im Sulfitaufschluss entsteht Methanol größtenteils durch die Abspaltung von Uronsäuregruppen aus Hemicellulosen, da es bei der Reaktion von wässrigem MEA mit methoxylgruppenhaltigen Ligninmodellschubstanzen nicht identifiziert werden konnte. Durch die Abspaltung von Uronsäuregruppen wird die Löslichkeit des Xylans in alkalischen Lösungen wesentlich herabgesetzt, was in der Endphase des Kraftprozesses zu einem Niederschlag des Xylans auf die Fasern führt (YLLNER und ENSTRÖM 1957)

FTIR-Analysen von HUMAR und PETRIČ (2000) und ZHANG und KAMDEM (2000) ergaben, dass MEA neben der Reaktion mit Lignin hauptsächlich mit den C=O-Gruppen in Carboxylgruppen der Hemicellulosen reagiert.

Im Rahmen ihrer Untersuchungen zur Entwicklung einer Methode zur Cellulosebestimmung stellten REID et al. (1940), BLOOM und JAHN (1941) und BLOOM et al.

(1942) fest, dass die nach einer MEA-Delignifizierung erhaltene Cellulose mit der Cellulose aus der Bestimmung nach Cross und Bevan sowie Norman und Jenkins vergleichbar ist. KUBES und BOLKER (1978) weisen daher auf die Möglichkeit der Chemiezellstoffherstellung mit Aminen hin. Nach WARWICKER et al. (1966) verursachen einige Amine eine intrafibrilläre Quellung der Cellulose, wodurch die Mikrostruktur der Cellulose modifiziert und die Papiereigenschaften beeinflusst werden. In Untersuchungen von GREEN und SANYER (1982) zeigte die Cellulose nach einem Soda-MEA- und einem Kraft-MEA-Aufschluss eine geringere Kristallinität.

Die Stabilisierung der Kohlenhydrate nimmt mit steigender Aufschluss Temperatur ab. In Abhängigkeit von der Temperatur wird nach einer bestimmten Zeit eine konstante Celluloseausbeute erreicht (CHUIKO et al. 1973). Gleichzeitig steigt die Selektivität mit zunehmender MEA-Konzentration (GREEN und SANYER 1982), wobei sich mit steigender Temperatur die Abhängigkeit des Kohlenhydratabbaus von der MEA-Konzentration verringert (CHUIKO et al. 1974a). Mit zunehmender Aminkonzentration ändert sich in Alkali-Aminaufschlüssen nicht nur die Geschwindigkeit des Kohlenhydratabbaus, sondern auch der maximale Zerfallsgrad der Kohlenhydrate. Bei hohen Aminzusätzen besitzen die Zellstoffe zwar hohe Hemicellulosegehalte, aber geringere Viskositäten und damit schlechtere Festigkeitseigenschaften. Nach GREEN und SANYER (1982) liegt dies bei MEA-Alkaliprozessen an einer durch MEA gesteigerten NaOH-Aufnahme der Hackschnitzel, wodurch vermehrte Spaltungen der Celluloseketten und damit Viskositäts- und Festigkeitsverluste auftreten. Ähnliche Effekte konnten bei einem Zusatz von Aminen zu einer Kraftkochung beobachtet werden.

Der Mechanismus der Kohlenhydratstabilisierung unter Einwirkung von MEA ist nicht vollständig geklärt. In der Literatur finden sich verschiedene Erklärungen. In Gegenwart von Alkali können die Polysaccharide durch Bildung von Schiffchen Basen mit den aldehydischen Endgruppen oder durch Bildung einer reduzierten Endgruppe stabilisiert werden. GREEN und SANYER (1982) führen die geringe Depolymerisation der Cellulose und der Hemicellulosen bei Anwesenheit von MEA auf eine Stabilisierung gegenüber der alkalischen Peelingreaktion zurück. Nach Angaben von REID et al. (1940) wirkt MEA als Reduktionsmittel. WALLIS (1978b) vermutet, dass MEA mit Polysacchariden durch Kondensation mit den aldehydischen Endgruppen unter Bildung von Iminen reagiert. In Übereinstimmung mit CHUIKO et al. (1973), die eine Stabilisierung der Kohlenhydrate auf eine Verringerung von Radikalen in Gegenwart von MEA zurückführen, wirkt MEA nach MOSKOVITSEV und CHUPKA (1981) als Antioxidant und hemmt so den oxidativen Abbau der Polysaccharide.

2.4.4 Aufschlussparameter und Zellstoffqualität

2.4.4.1 Reiner MEA-Aufschluss

Sowohl Laub- als auch Nadelhölzer können mit MEA delignifiziert werden, wobei bei der Delignifizierung von Nadelhölzern schärfere Bedingungen angewendet werden müssen (OGIYAMA et al. 1973, REID et al. 1940, ENKVIST und MOILANEN 1949, WALLIS 1978a,b und 1980). Die Delignifizierung von Einjahrespflanzen wie z.B. Bagasse verläuft relativ schnell (REID et al. 1940). Der MEA-Aufschluss von Laubhölzern kann sowohl in offenen als auch in geschlossenen Systemen durchgeführt werden. Aus Buchenholz können bei einer Aufschlussstemperatur von 165°C und einer Aufschlussdauer von 3 bis 5 Stunden (offenes System) Zellstoffe mit einer Kappazahl zwischen 20-33 hergestellt werden (OGIYAMA et al. 1973). Dabei werden Ausbeuten zwischen 63-65% erzielt (Pentosangehalt: 16%, Cellulosegehalt: 79-82%). Bei Einsatz von Eukalyptusholz werden nach 3- bis 4-stündiger MEA-Kochung bei einer Temperatur von 170°C (offenes System) und einer Flotte von 5:1 Zellstoffe mit einer Kappazahl von 17-22 bei einer Ausbeute von 62-65% erhalten. Die Ausbeuten liegen damit etwa 10-14% höher als für Kraftaufschlüsse auf vergleichbare Kappazahlen (WALLIS 1978a).

Auch durch einen Holzaufschluss im MEA-Dampf bei einer Temperatur von 170°C kann das Lignin aus Eukalyptusholz ausreichend in Lösung gebracht werden. Dies erfordert jedoch einen höheren Zeitaufwand als in MEA-Lösung (WALLIS 1978b).

Im Gegensatz zu den von WALLIS (1978a,b und 1980) durchgeführten Versuchen mit *Eukalyptus regnans* zeigten seine Versuche mit *Pinus radiata* bei einer Aufschlussstemperatur von 170°C im offenen System eine nur sehr langsame Delignifizierungsrate. Der Aufschluss von Kiefernholz auf einen bei Einsatz von Eukalyptusholz vergleichbaren Delignifizierungsgrad nimmt etwa fünfmal so viel Zeit in Anspruch. Nach einem 10-stündigen Aufschluss bei einer Temperatur von 170°C lag die Kappazahl noch bei 38. Erst bei Erhöhung der Temperatur auf 200°C in einem geschlossenen System geht das Lignin ausreichend in Lösung. Bei einer Aufschlussdauer von 3 Stunden und einem Flottenverhältnis zwischen 2:1 und 1:1 ergeben sich Kappazahlen der Zellstoffe zwischen 16 und 27 bei einer Ausbeute von 61-62%. Bei MEA-Holz-Verhältnissen unter 2:1 steigen Ausbeute und Kappazahl wieder an. Insgesamt liefern MEA-Nadelholzaufschlüsse etwa 14-17% höhere Ausbeuten als Kraftaufschlüsse auf ähnliche Aufschlussgrade (Tabelle 2).

Ungebleichte MEA-Zellstoffe sind schwerer mahlbar als Kraftzellstoffe, wobei sich weitgehend delignifizierte MEA-Zellstoffe leichter mahlen lassen als MEA-Hochausbeutezellstoffe. Ein ungebleichter MEA-Eukalyptuszellstoff mit einer

Kappazahl von 18 besitzt ähnliche Festigkeiten wie ein Kraftzellstoff vergleichbaren Aufschlussgrades. Bei annähernd gleichem Durchreißfestigkeitsindex liegen die Reißlängen und Berstfestigkeiten leicht unter der Qualität ungebleichter Kraftzellstoffe. Auch ungebleichte MEA-Zellstoffe aus Kiefernholz zeigen ähnlich gute Festigkeitseigenschaften wie Nadelholzkraftzellstoffe vergleichbarer Kappazahl (Tabelle 3).

Tabelle 2: Eigenschaften ausgewählter MEA-Papierzellstoffe

Rohstoff	Buche	Eukalyptus (<i>E. regnans</i>)	Kiefer (<i>P. radiata</i>)	Kiefer (<i>P. elliotii</i>)
Temperatur	165°C	170°C	170°C	200°C
System	offen	offen	offen	geschlossen
Aufschlussdauer	3-5 Std.	3-4 Std.	10 Std.	3 Std.
Flottenverhältnis	n.a.	5:1	5:1	2:1 bis 1:1
Kappazahl	20-33	16-22	38	16-27
Ausbeute	63-65%	61-65%	63%	61-62%
Viskosität	600-750ml/g	n.a.	n.a.	n.a.
Weißgrad Hunter	23-26%GE	n.a.	n.a.	n.a.
Pentosangehalt	16%	~15%	n.a.	n.a.
Cellulosegehalt	79-82%	~81%	n.a.	n.a.
Quelle	OGIYAMA et al. 1973		WALLIS 1978a, 1978b und 1980	

n.a.: nicht angegeben

Tabelle 3: Festigkeiten ausgewählter MEA-Papierzellstoffe

Rohstoff	<i>E. regnans</i> ungebleicht	<i>P. elliotii</i> ungebleicht
Kappazahl	18	27
CSF-Freeness	543-233	233
Durchreißfestigkeitsindex	7,4-10mN*m ² /g	14,1mN*m ² /g
Reißlänge	6,9-12,7km	8,1km
Berstindex	4-8,7kPa*m ² /g	6,3kPa*m ² /g
Quelle	WALLIS 1978a	WALLIS 1980

Zur Bleichbarkeit von MEA-Zellstoffe liegen nur sehr wenige Informationen vor. WALLIS (1978b) gibt in seinen Arbeiten zur Herstellung von MEA-Papierzellstoffen lediglich an, dass diese mit einer CEHD-Sequenz leicht bleichbar sind und ähnliche Weißgrade wie Kraftzellstoffe aufweisen, verzichtet jedoch gleichzeitig auf jegliche Angaben zu den erreichbaren Weißgraden und den angewendeten Bleichbedingungen.

BLOOM und JAHN (1941) und BLOOM et al. (1942) stellten in ihren Untersuchungen fest, dass die Bleiche eines weitgehend delignifizierten MEA-Nadelholzzellstoffs (Restligningehalt von 0,25%) mit Chlorwasser/ Natriumsulfit bzw. Natriumchlorit einen höheren Aufwand erfordert als die Bleiche von MEA-Zellstoffen aus Laubholz.

2.4.4.2 Kombinierte Aufschlussverfahren

Zur Verbesserung der Delignifizierung kann MEA sowohl als Zusatz zur Aufschlusslösung als auch in einer separaten Stufe als Vorbehandlung in konventionellen Holzaufschlussverfahren sowie in Gemischen mit nicht herkömmlichen Aufschlusschemikalien eingesetzt werden. Neben MEA eignen sich hierzu auch weitere Amine.

Durch einen Zusatz von MEA in alkalischen Aufschlüssen wird die Delignifizierung beschleunigt (KUBES et al. 1978, KUBES und BOLKER 1978). Im Sodaaufschluss wird gleichzeitig die Selektivität erhöht. Der Zusatz von MEA erlaubt eine geringere Alkalieinsatzmenge sowie mildere Kochbedingungen. Durch Zugabe von 20% MEA zum Sodaaufschluss lässt sich bei Einsatz von Jute die Kochdauer von 240min um 60min reduzieren (JAHAN 2001). Soda-Aminzellstoffe zeigen daher höhere Ausbeuten und höhere Viskositäten. Im Vergleich zu Kraftzellstoffen weisen Soda-Aminzellstoffe höhere Durchreißfestigkeiten, aber geringere Berst- und Zugfestigkeiten auf (KUBES et al. 1978, GREEN und SANYER 1982).

Die Herstellung eines kraftähnlichen Papier- und Chemiezellstoffs in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel (u.a. MEA) unter Zusatz von NaOH und/ oder Na₂S wird in einem 1970 erschienenen Patent von STARR und CASEBIER (1970) beschrieben. Das Holz wird hier bei Umgebungsdruck bei 170-195°C über 45-90min aufgeschlossen. Die Flotte beträgt 5-6:1, der aktive Alkalieinsatz 25% und die Sulfidität 100%.

Ein von KAUPPI (1985) eingereichtes Patent beschreibt die Vorbehandlung von Holz mit Alkanolaminen, um die Herstellung von Hochausbeutezellstoffen nach den konventionellen Verfahren (Soda-, Kraft-, Sulfitprozess) mit mechanischer Defibrierung zu verbessern. Die Behandlung mit Alkanolaminen (30-100g/l), insbesondere mit MEA, in Gegenwart von Ammoniumhydroxyd kann in wässriger Phase (82-96°C, 15-90min) oder in aminhaltigem Wasserdampf (118-148°C, 15-30min) durchgeführt werden. Nach Angaben von KAUPPI (1985) wird das Lignin vor allem in der Mittellamelle um bis zu 1-5% depolymerisiert, was zu einer Erweichung und dadurch zu einer erleichterten mechanischen Defibrierung ohne wesentliche Schädigung der Cellulosefasern führt. Von besonderem Vorteil ist die

Verwendung von frischem Holz, da durch die starken hygroskopischen Eigenschaften der Amine die Imprägnierung frischen Holzes forciert wird. Gleichzeitig können Aufschlusschemikalien eingespart werden. Die Kombination von Alkanolaminen mit Ammoniumhydroxyd sorgt für bessere physikalische Eigenschaften der Zellstoffe, insbesondere der Reißlänge und des Berstindexes, sowie für höhere Ausbeuten. Im Kraftverfahren können die Ausbeuten so von 45-55% auf 55-65% gesteigert werden.

In seinem Patent zur Verbesserung der Ausbeute bei alkalischen Aufschlüssen beschreibt MACKIE (1977) eine Vorbehandlung, in der das Holz zunächst mit einer 0,1-10% aminhaltigen (u.a. MEA) wässrigen Lösung behandelt wird, die 0,01-1% Kupfernitrat oder Nickelnitrat enthält (Flotte 1:1 bis 10:1, 80-180°C, 5-120min, 0-200psi). Dadurch verbessert sich die Ausbeute in einem anschließenden Soda(-Sauerstoff)- bzw. Kraftaufschluss um 1-8%.

Niedermolekulare Mono- oder Diamine bewirken eine bessere Delignifizierung als hochmolekulare bzw. langkettige Amine. Primäre Amine delignifizieren effektiver als sekundäre Amine (KUBES et al. 1978, JULIEN und SUN 1979, GREEN und SANYER 1982).

Der Einfluss von MEA und anderen Aminen wurde auch auf den sauren Sulfitaufschluss untersucht. Obwohl die meisten organischen Basen schwächer als die gebräuchlichen anorganischen Basen waren, hatten einige der Zellstoffe nicht nur gleichwertige, sondern zum Teil bessere Eigenschaften als die nach den konventionellen Verfahren hergestellten Zellstoffe. Mit MEA lassen sich nach Angaben von PICHLER et al. (1969) besonders helle Zellstoffe mit geringem Splittergehalt in hoher Ausbeute herstellen. Keine brauchbaren Zellstoffe wurden dagegen mit Ethylendiamin erhalten, das sich von MEA nur durch die zweite Aminogruppe anstelle der Hydroxylgruppe unterscheidet.

Um die Delignifizierung mit MEA, insbesondere bei Verwendung von Fichtenholz, zu verbessern, wurde der Einsatz von MEA im Gemisch mit verschiedenen Substanzen untersucht. ALSLEBEN et al. (1973) berichten über einen Holzaufschluss von Fichtenspänen mit einem Gemisch von Dimethylsulfoxid und Ethanolamin. Sie stellten fest, dass die delignifizierende Wirkung eines Gemisches aus DMSO und MEA deutlich größer als die der reinen Komponenten ist, wobei reines MEA stärker delignifiziert als reines Dimethylsulfoxid (DMSO), dabei aber weniger Hemicellulosen herauslöst. Im Vergleich zu einem reinen MEA-Aufschluss (170°C, 5 Stunden) kann bei Zusatz von 30% DMSO die Kappazahl eines Zellstoffes *Pinus radiata* von 67 auf 54 verbessert werden, (WALLIS 1978a). ENKVIST und MOILANEN (1949) gelang die fast vollständige Lösung des Lignins aus Fichtenholz bei einer Temperatur von 100°C mit

schwefelwasserstoffgesättigtem MEA. Die Wirkung zahlreicher anderer Substanzen im MEA-Aufschluss wurde von BLOOM und JAHN (1941) und BLOOM et al. (1942) getestet. Unter den getesteten Substanzen zeigten nach Angaben der Autoren nur Natriumhydroxid und Glucose eine Verbesserung der Delignifizierung.

2.4.5 MEA-Verbrauch

Angesichts des im Vergleich zu herkömmlichen Aufschlusschemikalien höheren Preises spielt der MEA-Verlust während des Aufschluss eine entscheidende Rolle für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Durch Neutralisation der aus dem Holz freigesetzten Säuren sowie der intensiven Reaktionen am Lignin muss mit einem erheblichen Alkaliverbrauch gerechnet werden. Der sich während einer Delignifizierung zersetzende MEA-Anteil wurde bisher nur indirekt über eine Analyse des im Zellstoff und im Destillationsrückstand der Ablauge verbliebenen Stickstoffgehalts ermittelt (WALLIS 1978a und 1980, GREEN und SANYER 1982). Hierbei handelt es sich lediglich um Schätzungen, da das Destillat der Ablauge neben MEA flüchtige MEA-Derivate enthält, die nicht bilanziert wurden. Andererseits werden möglicherweise während der Ablaugendestillation weitere MEA-Anteile durch Reaktion mit gelösten Holzkomponenten umgesetzt.

Für den Aufschluss von Nadelholz (*Pinus elliottii*) bei einer Temperatur von 200°C (3 Stunden) auf eine Kappazahl von 34,2 (59,8% Ausbeute) errechnete WALLIS (1978b und 1980) einen durchschnittlichen MEA-Verbrauch von 36% bezogen auf atro eingesetztes Holz. Der Aufschluss von Laubholz (*Eukalyptus regnans*) bei einer Temperatur von 180°C (1 Stunde) auf eine Kappazahl von 24,7 (68,0% Ausbeute) ergab einen durchschnittlichen MEA-Verlust von 27% bezogen auf atro eingesetztes Holz. Der geringere Abbau von MEA bei dem Aufschluss von Laubhölzern wird auf die milderen Prozessbedingungen zurückgeführt. Aufgrund des ermittelten hohen MEA-Verbrauchs und wegen einer fehlenden Verwertung der im MEA-Prozess anfallenden Nebenprodukte stellte WALLIS (1978b) seine Arbeiten zum Holzaufschluss mit MEA ein.

Auch ein kombinierter Soda-Aminprozess lässt nach GREEN und SANYER (1982) relativ große chemische Verluste erwarten. Die Autoren schließen eine industrielle Anwendung eines Aminzusatzes in der Zellstoffherstellung daher aus und halten lediglich dessen Anwendung in Untersuchungen zur Delignifizierung und Modifizierung des Zellstoffs für sinnvoll.

2.5 Bleiche von Chemie- und Papierzellstoffen

Die Bleiche von Chemiezellstoffen ist aufgrund der hohen Qualitätsansprüche hinsichtlich Weißgrad und Restligningehalt aufwändiger als bei der Produktion von Papierzellstoffen. Im Unterschied zur Herstellung von Papierzellstoffen dient die Bleiche von Chemiezellstoffen nicht nur der Aufhellung des Zellstoffs, sondern schließt den Aufschlussprozess durch die weitere Entfernung von nichtcellulosischen Bestandteilen wie Restlignin, Schwermetallen, Extraktstoffen und Resthemicellulosen ab. Ungebleichte Chemiezellstoffe aus Laubholz weisen einen Restligningehalt von 0,6-1,5% auf (Kappazahl 4-10), der aufgrund des hohen spezifischen Extinktionskoeffizienten der Restligninreststrukturen (Kraftlignin >> Sulfitlignin) für eine chemische Weiterverarbeitung weiter reduziert werden muss. Außerdem können alle nichtcellulosischen Bestandteile die chemischen Verarbeitungsprozesse stören. Gleichzeitig darf die Cellulose des Holzes während der Bleichbehandlung nicht zu stark angegriffen werden, um einen möglichst hohen Polymerisationsgrad zu erhalten, bzw. den Polymerisationsgrad auf einen für die spätere Anwendung erforderlichen Wert einzustellen (SINGH und DILLNER 1979).

Entsprechend ist der Gegensatz zwischen einer umweltfreundlichen, chlorfreien Bleiche auf der einen und hoher Produktqualität auf der anderen Seite auf dem Chemiezellstoffsektor wesentlich stärker ausgeprägt als bei der Herstellung von Papierzellstoffen. Da der Einsatz ausschließlich chlorfreier Bleichchemikalien (Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxid und Peressigsäure) aufgrund ihrer im Vergleich zu chlorhaltigen Bleichchemikalien (Chlor, Chlordioxid und Hypochlorit) geringeren Selektivität deutliche Einbußen in der Viskosität zur Folge hat, ist die industrielle TCF(= totally chlorine free)-Bleiche von hochviskosen Qualitäten ein noch ungelöstes Problem. Die chlorfreie Bleiche konnte sich bisher nur für die Erzeugung von niedrig- bis mittelviskosen Zellstoffen industriell etablieren (SIXTA et al. 1994, PETER und LIMA 1997, SIXTA und BORGARDS 1999). Die technische Herstellung hochviskoser Zellstoffqualitäten ist bisher nur mit chlorhaltigen Bleichchemikalien realisierbar. Im Unterschied zur Erzeugung von Papierzellstoffen ist auf dem Gebiet der Chemiezellstoffherstellung der Einsatz von Chlor, Chlordioxid und Hypochlorit daher derzeit Stand der Technik. TCF-gebleichte Chemiezellstoffe weisen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit z.T. ähnlich gute Eigenschaften wie ECF-Zellstoffe auf. Nach Angaben von MARON et al. (1997) lässt sich im Viskoseprozess der CS₂-Einsatz nach einer TCF-Bleiche aufgrund der besseren Faserqualität sogar reduzieren. Während die Verspinnung gegenüber ECF-gebleichten Zellstoffen im Viskoseprozess stabiler ist, zeigt die Spinnlösung im Alceru-Prozess¹ eine schlechtere Qualität.

*¹: Alceru = Alternative Cellulose Rudolstadt, Direktlöseverfahren zur Herstellung von Celluloseregenerat-faserstoffen in NMMO (= N-Methylmorpholin-N-Oxid)

Die Bleichbarkeit von Zellstoffen hängt nicht nur von dem verwendeten Aufschlussverfahren (z.B. sind Sulfatzellstoffe schwerer bleichbar als Sulfitzellstoffe) und dem nach dem Aufschluss im Zellstoff verbliebenen Restligningehalt ab, sondern auch vom eingesetzten Rohstoff. Wie die Delignifizierung erfordert auch die Bleiche von Nadelhölzern einen höheren Aufwand als die Bleiche von Laubhölzern. Während für die Bleiche von Nadelsulfatzellstoffen in Abhängigkeit vom Verwendungszweck bis zu 9 Bleichstufen erforderlich sind, ist bei Laubholzsulfatzellstoffen eine Abfolge von 5-6 Stufen im Allgemeinen ausreichend. So werden in der Industrie beispielsweise Buchensulfitzellstoffe zur Herstellung von Viskose in einer EOZP- bzw. (EOP)ZP-Sequenz (Fa. Lenzing, Österreich) und VH-Kraft-Zellstoffen zur Herstellung von Reifencord in einer CEHXD oder XCEHDED-Sequenz gebleicht (HINCK et al. 1985).

2.5.1 Sauerstoffstufe (O)

Sowohl bei Durchführung einer TCF- als auch einer ECF-Sequenz ist eine Vorbleiche mit Sauerstoff technisch und ökonomisch aus verschiedenen Gründen sinnvoll und hat sich, zumindest in der Papierzellstoffbranche sowie bei Neu- und Ersatzinvestitionen, als Stand der Technik etabliert (JOHNSON 1992). Die Sauerstoffstufe substituiert die Chlorierungs- und Extraktionsstufe und lässt sich aufgrund der hohen Reaktionstemperatur und der Unempfindlichkeit gegenüber Ablaugen-carry-over (oxidierbare Waschverluste) in das Recovery-System (Gegenstrom) der Aufschlussstufe konventioneller Verfahren einbinden. Dies wirkt sich günstig auf den Wasserverbrauch, das Abwasservolumen, die Abwasserbelastung (Reduzierung des CSB um ca. 50%) und das Temperaturprofil der Bleiche aus (JAMIESON und SMEDMAN 1973, HRUSCHKA 1986, FUHRMANN und PETER 1987). Die Einbindung der Filtrate aus der Sauerstoffstufe in das Recovery-System der Aufschlussstufe setzt voraus, dass in beiden Systemen die gleiche Base verwendet wird. Auch in Kombination mit dem MEA-Verfahren kann der Vorteil einer Sauerstoffbleiche hinsichtlich einer gemeinsamen Aufarbeitung der Bleichfiltrate mit der Ablaue aus dem Aufschluss genutzt werden, sofern es gelingt, die in dieser Stufe üblicherweise als Bleichalkali verwendete Natronlauge durch MEA zu ersetzen.

Da Sauerstoff zudem preiswert ist und gleichzeitig die am wenigsten reaktive und unselektivste aller sauerstoffhaltigen Bleichchemikalien darstellt, ist ein Einsatz bei relativ hohen Restligningehalten sinnvoll. Bei der Herstellung von Chemiezellstoffen können mit der Sauerstoffvorbleiche darüber hinaus zwei Verfahrensschritte, die Delignifizierung und Bleiche auf der einen sowie die Heißalkaliveredelung auf der anderen Seite miteinander kombiniert werden. Nach SINGH und DILLNER (1979) sowie HARTLER und LINDSTRÖM (1987) ist es möglich,

die technologischen Eigenschaften der Chemiezellstoffe wie Reinheit bzw. Harzgehalt, molekulare Homogenität und Zellstoffviskosität durch die Sauerstoffstufe günstig zu beeinflussen.

Ein wesentlicher Nachteil der Alkali/ Sauerstoffstufe ist die geringe Selektivität, die insbesondere bei der Herstellung hochviskoser Chemiezellstoffe problematisch ist. Trotz Zugabe von Stabilisatoren werden daher in der Praxis Delignifizierungsraten von 50-60% meist nicht überschritten, wohingegen in chlorhaltigen Sequenzen bis zu 90% des Lignins in Chlorierung und Alkaliextraktion entfernt werden. In der Sauerstoffbleiche von Chemiezellstoffen kann mehr Lignin entfernt werden als in der Sauerstoffstufe von Papierzellstoffen. Der Delignifizierungsgrad liegt zwischen 45-75% (HARTLER und LINDSTRÖM 1987, SIXTA et al. 1994, ZIMMERMANN 1996). Aufgrund des niedrigeren Hemicellulosen- und Ligningehaltes von Chemiezellstoffen wird gleichzeitig jedoch auch die Cellulose stärker geschädigt.

In der Sauerstoffvorbleiche sollte eine Kappazahl unter 10 angestrebt werden, um den Bleichaufwand in den folgenden Stufen möglichst gering zu halten. Die Effizienz und Selektivität einer Sauerstoffvorbleiche kann durch eine zweistufige Durchführung verbessert werden (SIXTA et al. 1994). Zusätzlich ist der Einsatz von Peroxid möglich, der die Einstellung milderer Bedingungen erlaubt.

Der Viskositätsabbau erfolgt in erster Linie über die Einführung von Carbonylgruppen in die Cellulose (Oxidation der OH-Gruppen an C₂ und C₃), die eine Spaltung glycosidischer Bindungen über β -Alkoxy-Eliminierungsreaktionen im alkalischen Medium begünstigen (SAMUELSON 1983, GODSAY und PEARCE 1984, GIERER 1990b). Daher wird der Kohlenhydratabbau neben der Temperatur wesentlich durch den Alkalieinsatz beeinflusst. Zusätzlich können Carboxylgruppen aus den Carbonylgruppen gebildet werden. Alkalische Peelingreaktionen sind nur von untergeordneter Bedeutung. Für die Bildung alkalilabiler Carbonylgruppen sind intermediäre Radikale verantwortlich, vor allem das sehr unselektiv wirkende Hydroxyl-Radikal. Die Radikale entstehen aus dem Zerfall des Sauerstoffs und durch homolytische Zersetzung der daraus gebildeten Peroxide. Die Entstehung dieser Radikale wird durch Schwermetalle induziert, vor allem durch Kobalt, Eisen, Mangan und Kupfer (ERICSSON et al. 1971, SJÖSTRÖM und VÄLTILÄ 1978, SAMUELSON 1983). Zur Stabilisierung des Perhydroxylanions und zur Entfernung schädlicher Übergangsmetalle können Magnesiumsalze, Komplexbildner sowie weitere Additive eingesetzt werden oder separate Vorbehandlungsstufen durchgeführt werden (KUMAR et al. 1992, BOUCHARD 1994).

Andererseits tragen diese Radikale einen erheblichen Anteil zur Delignifizierung bei. In begrenztem Umfang ist die Entstehung der Radikale daher durchaus

erwünscht. Im Unterschied zum molekularen Sauerstoff, der lediglich die phenolischen Strukturen im Restlignin angreift, können die Radikale darüber hinaus nicht-phenolische Ligninstrukturen (Spaltung von C-C-Bindungen in der Seitenkette) fragmentieren. Die Reaktionen in der Sauerstoffbleiche werden eingehend von ECKERT et al. (1973), GIERER und IMMSGARD (1977), KRATZL et al. (1978), SINGH und DILLNER (1979), GIERER (1987 und 1990a,b) und GRATZL (1987 und 1992) beschrieben. Es laufen ähnliche Mechanismen wie in der alkalischen Peroxidbleiche ab, da Sauerstoff zum Teil in Peroxid zerfällt und die gleichen reaktiven Spezies entstehen.

Die Reaktionstemperaturen liegen in der Sauerstoffstufe zwischen 80°C und 98°C. Da Sauerstoff, insbesondere bei den erhöhten Bleichtemperaturen, nur begrenzt wasserlöslich ist, muss die Sauerstoffstufe unter Druck erfolgen. Im Hinblick auf die geringeren Investitionskosten und die erhöhte Selektivität der Delignifizierungsreaktion wird die Sauerstoffbleiche bevorzugt im Mittelkonsistenzbereich (üblicherweise 10-16% Stoffdichte) durchgeführt (JOHNSON 1992). Im Allgemeinen sind Alkalieinsatzmengen zwischen 1-4% NaOH/ atro Holz ausreichend.

2.5.2 Ozonstufe (Z)

Erst durch die Entwicklung der Ozonbleiche wurde die vollständig chlorfreie Bleiche von Buchenviskosezellstoffen möglich. Heute wird Ozon zur Bleiche von niedermolekularen Buchenviskosezellstoffen und von Papierzellstoffen erfolgreich eingesetzt (NUTT et al. 1992, DILLNER und PETER 1992, SIXTA et al. 1994). Infolge der hohen Reaktivität des Ozons können Zellstoffe mit niedrigen Kappazahlen hergestellt werden. Gleichzeitig kann die Ozonstufe zur Einstellung der Zellstoffviskosität genutzt werden.

Sowohl für die Herstellung hochviskoser Chemiezellstoffe als auch fester Papierqualitäten ist die drastische Abnahme der Zellstoffviskosität ein erheblicher Nachteil der Ozonbleiche. Nach KATAI und SCHUERCH (1966) wird die Cellulose direkt durch Spaltung der glycosidischen Bindungen abgebaut. Zusätzlich findet, wie in der Sauerstoffstufe, ein autoxidativer Abbau durch radikalische Kettenreaktionen statt, der mit der Einführung alkalilabiler, oxidierte funktioneller Gruppen, insbesondere Carbonylgruppen in die Kohlenhydratkette einhergeht. Dies führt insbesondere bei alkalischen Nachbehandlungen zu einem massiven Kohlenhydratabbau. Die entstehenden Carbonyl- und Carboxylgruppen können darüber hinaus die Derivatisierungsreaktionen während der Weiterverarbeitung der Chemiezellstoffe beeinträchtigen (GODSAY und PEARCE 1984). Restmengen an Harzen werden vollständig abgebaut (HRUSCHKA 1986). Für den radikalischen

Kohlenhydratangriff werden insbesondere unselektiv reagierende Hydroxylradikale als wichtigstes Zerfallsprodukt aus der Homolyse des Ozonmoleküls verantwortlich gemacht. Deren Bildung wird durch eine ansteigende Reaktionstemperatur gefördert und durch Übergangsmetallionen wie Kobalt, Eisen, Chrom und Kupfer katalysiert (STAEHLIN und HOIGNÉ 1982, PAN et al. 1984). Schädliche Übergangsmetallionen können entweder über chelatbildende Reagenzien wie EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure), DTPA (Diethlentriaminpentaessigsäure) und HEDTA (2-Hydroxyethylethyldiamintriessigsäure) im pH-Bereich zwischen 5-6 entfernt oder durch eine saure Vorbehandlung im pH-Bereich um 3 eliminiert werden. Darüber hinaus wird die Zersetzung des Ozons durch Hydroxylionen (pH-Wert) beschleunigt (STAEHLIN und HOIGNÉ 1982). Um die Zersetzung möglichst gering zu halten, sollte die Ozonstufe daher bei einem pH-Wert von 3 und darunter durchgeführt werden. Gleichzeitig können in einer vorgeschalteten sauren Wäsche mit Schwefelsäure vorhandene Übergangsmetalle durch Bildung hydratisierter Salze inaktiviert und z.T. eliminiert werden. Aufgrund der extrem kurzen Reaktionszeiten der Ozonbleiche soll der Einfluss der Übergangsmetallionen aber geringer sein als in der Peroxid- oder Sauerstoffbleiche (HENRICSON und LINDHOLM 1993).

Auch bezüglich der industriellen Anwendungstechnik stellt Ozon eine besondere Schwierigkeit dar. Als niedrigkonzentrierte, gasförmige Bleichchemikalie ist Ozon ebenso wie Sauerstoff nur in geringem Maße wasserlöslich und unterliegt in Gegenwart von Wasser einer schnellen Zersetzung. Da für die Effektivität der Ozonreaktion eine ausreichende und gleichmäßige Heranführung des Ozons an die Fasern ausschlaggebend ist, spielt die Stoffdichte eine wichtige Rolle in der Ozonbleiche. Eine Gasphasenreaktion bei hoher Stoffdichte (Hochkonsistenzbereich 30-55%) ermöglicht eine schnelle Reaktion, da hier der die Fasern umgebene immobile Hydratfilm besonders dünn ist und das Ozon nur kurze Diffusionswege zurücklegen muss. Eine gleichmäßige Reaktion wird durch eine optimale Vereinzelung der Fasern durch Fluffen des Zellstoffs im Refiner gewährleistet. Die Abhängigkeit der Ozonbleiche von der Stoffdichte (Niederkonsistenzbereich <3%, Mittelkonsistenzbereich 8-15% und Hochkonsistenzbereich 30-55%) wird ausführlich von LINDHOLM (1991), SIXTA et al. (1991), OLTMANN et. al (1992), KAPPEL et al. (1993) und OLTMANN (1993) beschrieben. Um eine ausreichende Delignifizierung bei möglichst geringer Schädigung der Kohlenhydrate zu erhalten, ist die Einhaltung restriktiver Parameter in der Ozonbleiche besonders wichtig.

Durch die hohe Reaktivität des Ozons kann die Einsatzmenge sehr gering gehalten werden. Je nach Art des Zellstoffs, Ausgangsligningehalt und angestrebtem Delignifizierungsgrad sind Ozonmengen zwischen 0,15%-1%

ausreichend. Im Allgemeinen ist eine Reaktionsdauer von wenigen Sekunden bis 10 Minuten ausreichend. Mit steigendem Ozoneinsatz wird der Angriff auf die Kohlenhydrate verstärkt (HRUSCHKA 1986, PATT et al. 1991). Ozon wird daher am besten nach einer weit geführten Vorbleiche eingesetzt. Auf der anderen Seite ist die Ozonbleiche bei weitgehend aufgeschlossenen Chemiezellstoffen besonders kritisch, da die Depolymerisation der Cellulose mit sinkendem Restligningehalt der Zellstoffe zunimmt. Daher wird ein ozongebleichter Zellstoff üblicherweise in weiteren Stufen nachgebleicht (z.B. Peroxidstufe). Dazu sollte die Delignifizierung in der Ozonstufe bis auf Kappazahlen von 3–4 geführt werden. Während die maximale Delignifizierung bei minimalem Kohlenhydratabbau bei Temperaturen zwischen -10°C und 0°C erreicht wird (SOTELAND 1978), erfolgt die industrielle Ozonbleiche in dem für die Praxis relevanten Temperaturbereich zwischen 40-50°C.

Als elektrophiles, starkes Oxidationsmittel vermag Ozon hochkondensierte Ligninstrukturen aufzubrechen, die für Sauerstoff oder Peroxid nicht zugänglich sind. Es werden sowohl phenolische und nicht-phenolische aromatische Ligninstrukturen abgebaut (Ringsprengung) als auch Doppelbindungen in der Seitenkette des Lignins gespalten. Gleichzeitig werden die für die Depolymerisierung des Lignins wichtigen β -Arylether gespalten (BALOUSEK et al. 1981, KANEKO et al. 1983). Das durch Ozon fragmentierte Lignin ist wasser- und alkalilöslich und kann durch nucleophile Bleichreagenzien in nachfolgenden Stufen weiter abgebaut werden. Die ligninabbauenden Reaktionen werden von GIERER (1982), KORDSACHIA (1984) und GRATZL (1987 und 1992) ausführlich beschrieben.

2.5.3 Peroxidstufe (P)

Bei der Herstellung von Chemiezellstoffen kann Wasserstoffperoxid separat oder in Kombination mit Sauerstoff oder einer alkalischen Extraktion eingesetzt werden. In der Bleiche weit aufgeschlossener Chemiesulfitzellstoffe wird die Peroxidstufe als Ersatz der Vorbleiche mit Chlor eingesetzt (FUHRMANN und PETER 1987, HELMLING et al. 1988). Bei der Herstellung von Viskosezellstoff wird die Peroxidstufe in der Endbleiche als Ersatz für Hypochlorit verwendet (MAULER et al. 1993). In der Peroxidstufe lassen sich hohe Weißgrade und Weißgradstabilitäten erreichen. Daher dient eine Nachbleiche mit Peroxid auch der Einstellung des gewünschten Endweißgrades. Wenn diese Stufe in Verbindung mit einer Sauerstoffvorbleiche eingesetzt wird, kann der Verbrauch von Peroxid erheblich reduziert werden.

Für eine ausreichende Delignifizierung ist die Zersetzung des Peroxids

notwendig. Neben dem Perhydroxylanion sind das Hydroxyl-Radikal und das Superoxid-Anion die reaktiven Spezies in der Peroxidbleiche. Während das Perhydroxylanion lediglich mit den Carbonylgruppen im Lignin reagiert, erfolgt der effektive Ligninabbau in wasserlösliche Fragmente über das Hydroxyl- und Sauerstoff-Radikal (GIERER 1982). Um eine optimale Bleiche zu erreichen, muss diese Zersetzung jedoch kontrolliert erfolgen, da insbesondere das Hydroxyl-Radikal als starkes Oxidationsmittel sehr unselektiv auch die Kohlenhydrate angreift. Im Zellstoff vorhandene Metallionen wie Mangan, Kupfer oder Eisen forcieren im alkalischen Bereich den Zerfall des Peroxidmoleküls. Durch ein sorgfältiges Metallionenmanagement kann die Entstehungsrate der reaktiven Zerfallsprodukte kontrolliert werden. Schädliche Metallionen können entweder über eine der Peroxidbleiche vorausgehende Chelatbildnerstufe mit EDTA oder DTPA im pH-Bereich zwischen 4 und 7 (BASTA et al. 1991) oder durch eine saure Wäsche im pH-Bereich um 1,5 bis 3 entfernt oder zumindest deaktiviert werden. Da in der sauren Wäsche auch auf das Peroxidmolekül stabilisierend wirkende Metallionen wie Magnesium entfernt werden, werden diese Metalle in Form von Stabilisatoren (Magnesiumhydroxid) in der Peroxidstufe wieder zugegeben (BOUCHARD et al. 1994).

Die während der Peroxidbleiche am Lignin und den Kohlenhydraten ablaufenden Reaktionen sind den in der Sauerstoffbleiche ablaufenden Reaktionen ähnlich, da Sauerstoff zum Teil in Peroxid umgewandelt wird und umgekehrt. Die H_2O_2 -Einsatzmengen liegen üblicherweise zwischen 1% und 4%, die Temperaturen zwischen 70°C und 90°C und die Stoffdichte zwischen 10% und 20%.

2.5.4 Chlordioxidstufe (D)

Unter den verschiedenen Bleichreagenzien ist Chlordioxid das selektivste und effektivste Bleichmittel und wird daher ungeachtet seines hohen Preises in ECF-Sequenzen eingesetzt. Außerdem ist die Entstehung chlorierter organischer Verbindungen gegenüber der Anwendung von Chlor und Hypochlorit stark reduziert. Es ermöglicht im Gegensatz zu sauerstoffhaltigen, chlorfreien Bleichmitteln wie Wasserstoffperoxid eine effektive und schonendere Delignifizierung, da die Kohlenhydrate kaum angegriffen werden (CHANG et al. 2001).

Die Reaktionen in der Chlordioxidbleiche sind in der Literatur ausführlich beschrieben (BRAGE et al. 1991a,b und 1995, SEGER et al. 1991). Chlordioxid reagiert sowohl mit phenolischen Ligninstrukturen unter Bildung von Phenoxyradikalen als auch mit nichtphenolischen Ligninstrukturen unter Bildung von Kationenradikalen. In weiteren Reaktionen wird das Lignin zu

Muconsäurederivaten (Ringspaltung) und Chinonen abgebaut. Die in der Chlordioxidstufe gebildeten Ligninfragmente sind alkalilöslich und können in einer anschließenden alkalischen Behandlung (alkalische Wäsche oder Peroxidstufe) entfernt werden. Dadurch werden gleichzeitig auch die entstehenden organischen Säuren neutralisiert und Bindungen zwischen Chlor und Zellstoff hydrolysiert, was zu einer verbesserten Wasserlöslichkeit der Ligninfragmente beiträgt.

Die maximale Delignifizierung wird bei pH-Werten zwischen 6 und 7,5 erreicht, da hier die Entstehungsrate des unreaktiven Chlorations am niedrigsten ist. Maximale Weißgrade werden hingegen bei pH-Werten zwischen 3,5 und 4 erhalten. Daher sollte der pH-Wert zu Beginn der Reaktion bei etwa 6 und am Ende bei einem pH-Wert um 4 liegen. Die Chlordioxidbleiche wird bei Temperaturen zwischen 70°C-80°C bei einer Stoffdichte von 10%-12% durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt 3–4 Stunden. Die notwendigen Einsatzmengen hängen von der Platzierung der Chlordioxidstufe innerhalb der Bleichsequenz ab. Üblicherweise werden 0,5%-1,5% aktives Chlor/ atro Holz eingesetzt (DENCE und REEVE 1996).

2.6 Qualitätsanforderungen und Charakterisierung von Chemiezellstoffen

Chemiezellstoffe dienen der chemischen Industrie als Ausgangsstoff für die verschiedenartigsten Produkte. Der Großteil der Chemiezellstoffe (63%) wird für die Herstellung von Celluloseregeneraten verwendet. Hierzu zählt in erster Linie die Viskose, die zu unterschiedlichsten Geweben, Garnen, Watten und Vliesstoffen verarbeitet wird, aber auch Cellophan, aus dem z.B. Verpackungsfolien, Kunst-Därme, Klebestreifen oder Trennfolien hergestellt werden. Etwa 21% der Chemiezellstoffe gehen in die Produktion von organischen Celluloseestern, vor allem Celluloseacetate, die bei der Erzeugung von Fotofilmen, Kunstseiden, Zigarettensfiltern, Brillengestellen, Armaturen und diversen Plastikteilen eingesetzt werden. Die anorganischen Celluloseester, hauptsächlich Cellulosenitrat, machen nur einen geringen Anteil aus und dienen u.a. der Herstellung von Lacken, Celluloid, Collodium, Klebstoffen und Explosivstoffen. Etwa 12% der Chemiecellulosen werden bei der Erzeugung von Celluloseethern, wie z.B. Carboxymethyl- und Methylcellulose eingesetzt, die als Zusatz in diversen Bereichen Anwendung finden, u.a. als Schmutzträger in Reinigungsmitteln, Verdickungsmitteln in Salben und Zahncremes, Emulgator in Lebensmitteln sowie als Stabilisatoren in Lacken und Farben. Abbildung 10 gibt einen Überblick über Verbrauchs- und Rohstoffmengen der Cellulose in den verschiedenen Anwendungsbereichen. In Abhängigkeit von den vielfältigen

Verwendungsmöglichkeiten können die Qualitätsanforderungen an Chemiezellstoffe auch innerhalb einer Produktgruppe erheblich variieren.

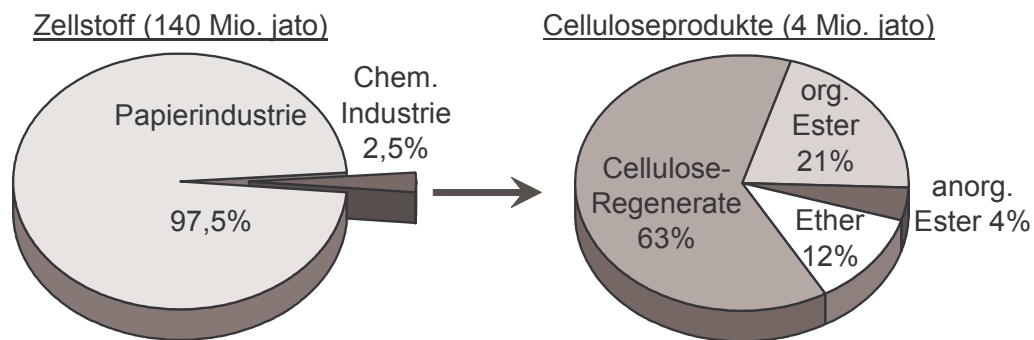


Abbildung 10: Rohstoff- und Produktionsmengen von Chemiezellstoffen nach Anwendungsbereichen (verändert nach KOCH 2004).

Zur Beurteilung der Qualität von Chemiezellstoffen gibt es eine Vielzahl von Kriterien, wobei Reinheit und Polymerisationsgrad die wichtigsten Parameter sind. Chemiezellstoffe sollten möglichst rein sein, d.h. sie sollten einen möglichst hohen Gehalt an α -Cellulose (>89%->96%) bzw. ein möglichst geringen Anteil nichtcellulosischer Bestandteile aufweisen. Jegliche Begleitstoffe, wie Hemicellulosen (<0,5-9%), Lignin (<0,1-1%), Extraktstoffe (<2%), Metallionen (Asche <1%) und sonstige Verunreinigungen, z.B. Fremdgruppen wie Carbonyl- und Carboxylgruppen, beeinträchtigen die Weiterverarbeitung zu Fasern und Derivaten und vermindern die Qualität der Endprodukte (WELLS et al. 1963, BARTUNEK 1968, LESER 1970, GARDNER und CHANG 1974, TREIBER 1983, HINCK et al. 1985, BUIJTENHUIJS et al. 1986, BALSER 1991, FIRGO et al. 1994, LEITHEM et al. 1994, KORDSACHIA et al. 1999). Damit verbunden werden hohe Weißgrade von 88–95%ISO gefordert, die deutlich höher liegen als bei der Herstellung von Papierzellstoffen (LEITHEM et al. 1994).

Die Reinheit der Chemiezellstoffe darf in gewissen Grenzen schwanken. Während Chemiezellstoffe für die Erzeugung von Celluloseacetaten einen sehr hohen α -Cellulosegehalt von 96-99% aufweisen müssen, kann beispielsweise in der Verarbeitung zu Viskoseprodukten ein geringfügig höherer Hemicellulosegehalt toleriert werden (α -Cellulosegehalt 91-92%), da der Viskoseprozess einen zusätzlichen Reinigungsschritt (Kalkalkaliextraktion, Mercerisierungsstufe) beinhaltet, in dem kurzkettige Polysaccharide herausgelöst werden. Die meisten Chemiezellstoffe weisen einen α -Cellulosegehalt über 94% auf. Bei Papierzellstoffen hingegen ist der Herstellungsprozess darauf ausgelegt, die Hemicellulosen weitgehend zu erhalten (α -Cellulosegehalt von 80%-90%), da diese eine wichtige Rolle für die Festigkeitseigenschaften des Papierblattes spielen (RICHTER 1955).

In der Industrie ist zur Beurteilung des Veredelungsgrades von Chemiezellstoffen die Analyse der Lösungsresistenz der Zellstoffe unter Standardbedingungen (60min bei 20°C) gegenüber 10%- und 18%iger wässriger Natronlauge, ausgedrückt als R_{10} - und R_{18} -Wert, gebräuchlich. Im Idealfall werden bei Behandlung des Zellstoffs mit 18%iger Natronlauge lediglich die Hemicellulosen entfernt, während die stärker quellend wirkende 10%ige Natronlauge neben den Hemicellulosen auch niedermolekulare Cellulosebestandteile bis zu einem DP_w von etwa 150 aus dem Zellstoff herauslöst (HINCK et al. 1985). Der R_{18} -Wert kann als Richtwert für den absoluten Cellulosegehalt und der R_{10} -Wert als Richtwert für den Gehalt an langkettiger Cellulose angesehen werden. Die Differenz der beiden R-Werte ist somit ein Maß für den Anteil niedermolekularer Cellulose im Zellstoff. Ein Anstieg dieser Differenz weist auf einen verstärkten Abbau der Cellulose und eine zunehmende Polydispersivität hin. In Abhängigkeit vom Aufschlussverfahren und von der Zellstoffviskosität können die R-Werte jedoch durch stärker degradierte und daher leichter lösliche, kurzkettige Cellulose oder stabilisierte und daher schwerer lösliche Hemicellulosen mit Abweichungen von über 2% verfälscht werden (RICHTER 1955, PATT und WANG 1987). Der Faserrückstand nach Behandlung mit 18%iger Natronlauge kann daher lediglich als approximatives Maß für den Cellulosegehalt des Zellstoffes angesehen werden.

Der tatsächliche Cellulosegehalt kann bei Sulfitzellstoffen mit niedrigem DP (<1200) höher als der R_{18} -Wert liegen, da nicht nur Hemicellulosen, sondern auch niedermolekulare Cellulose gelöst wird. Bei hohen DP-Werten sowie alkalisch aufgeschlossenen Zellstoffen verbleiben bei der R_{18} -Bestimmung z.T. hochmolekulare und alkalistabile Hemicellulosen im Zellstoff, insbesondere Xylan. Hier kann der tatsächliche Cellulosegehalt unter dem R_{18} -Wert liegen. Zudem ist die R_{10}/R_{18} -Methode nur für endgebleichte Chemiezellstoffe anwendbar, da der Faserrückstand anderenfalls noch Ligninreste enthält, die bei der Bestimmung des R_{10} - und R_{18} -Wertes mit erfasst werden. Der R_{18} -Wert ist ein gutes Maß für die im Viskoseprozess zu erwartenden Faserausbeuten, da der Prozess üblicherweise eine Alkalisierung (Herstellung der Alkalicellulose) mit 18%iger Natronlauge beinhaltet.

Die Gesamtkohlenhydratanalyse mit Hilfe der HPLC liefert nicht nur eine exaktere quantitative Bestimmung, sondern gibt zusätzlich Aufschluss über die qualitative Kohlenhydratzusammensetzung. Die genaue Charakterisierung der qualitativen Zusammensetzung ist wichtig, da verschiedene Hemicellulosenbestandteile die Endproduktqualität unterschiedlich beeinflussen können. Bei der Herstellung von Celluloseacetaten beeinträchtigen beispielsweise Mannane die Filtrierbarkeit und false viscosity, während Xylan die Farbe und Trübung der Produkte negativ beeinflussen (WELLS et al. 1963, WILSON und TABKE 1974, TREIBER 1983, HINCK et

al. 1985). Dabei sind Sulfat-Xylan und Sulfit-Glucomannan wesentlich störender als Sulfit-Xylan und Sulfat-Glucomannan (WELLS et al. 1963, GARDNER und CHANG 1974).

Abhängig vom Anwendungsbereich müssen Chemiezellstoffe einen geeigneten Polymerisationsgrad (DP) bei möglichst homogener Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Alkalisch aufgeschlossene Zellstoffe können für die Herstellung von Viskose einen niedrigeren Polymerisationsgrad aufweisen als Sulfitzellstoffe, da sie in alkalisch oxidativen Verarbeitungsstufen resistenter gegenüber Kettenspaltungen sind. Gegenüber Papierzellstoffen ist die Molekulargewichtsverteilung deutlich einheitlicher. Der Polymerisationsgrad der Cellulose wird üblicherweise nach Auflösung der Zellstoffe in einem geeigneten Lösungsmittel (meist Kupferethylendiamin = Cuen) als Viskositätswert gemessen.

Organische Extraktstoffe werden häufig über eine Extraktion mit Dichlormethan bestimmt (DCM-Extrakt). Erhöhte Konzentration an Harzen, Fetten und Wachsen können in der Herstellung von Viskose die Spinn Düsen verstopfen sowie die Entlüftung der Viskose und den Weißgrad der Regenerate beeinträchtigen (BARTUNEK 1968).

Die Summe anorganischer Verunreinigungen wird durch Veraschung bestimmt. Anorganische Verunreinigungen können Ablagerungen verursachen und in höheren Konzentrationen durch Ausbildung koordinativer Bindungen mit den OH-Gruppen der Cellulose die Reaktivität der Zellstoffe beeinträchtigen (LENZING 2003). Häufig wird zusätzlich die Konzentration katalytisch aktiver Schwermetalle wie z.B. Eisen, Kupfer und Nickel sowie die Konzentration von Kalzium-, Magnesium- und Silikat-Ionen angegeben. Eisen und Mangan katalysieren Kettenspaltungen in Gegenwart von Alkali, während Silikate im Viskoseprozess ebenfalls Verstopfungen der Spinn Düsen verursachen (BARTUNEK 1968).

Fremdgruppen wie Carbonyl- und Carboxylgruppen verschlechtern die Filtrierbarkeit einer Viskoselösung und beeinträchtigen in alkalischen Verarbeitungsprozessen die Viskosität der Produkte durch Kettenspaltungen. Carboxylgruppen beeinflussen die Ionenaustauschkapazität von Zellstoffen (BARTUNEK 1968, MÜLLER 1985).

Zusätzlich können Chemiezellstoffe hinsichtlich ihrer übermolekularen Struktur beurteilt werden. Die Charakterisierung der übermolekularen Struktur erfolgt meist mit physikalischen Methoden (z.B. Röntgenstreuung, spektroskopische Methoden) und beinhaltet Aussagen zum Ordnungsgrad, der Kristallinität und Zugänglichkeit der Zellstoffe (SCHLEICHER et al. 1987).

Letztendlich kann jedoch nur die Reaktivität des Zellstoffes eine zuverlässige Auskunft darüber geben, inwieweit sich dieser für die Herstellung des

gewünschten Endproduktes eignet. Die Reaktivität der Zellstoffe ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig (Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen, Kristallinität, Porenvolumen, Faserhomogenität, Quellungsvermögen etc.) und muss daher meist über die jeweilige Umsetzungsreaktion selbst bestimmt werden (z.B. Derivatisierungs- oder Acetylierungstest).

In Tabelle 4 und Abbildung 11 sind die Anforderungen an Chemiezellstoffe in den unterschiedlichen Einsatzbereichen dargestellt. Für besonders hochwertige Anwendungen, die eine hohe Reinheit bei gleichzeitig hoher Viskosität erfordern, wird Baumwoll-Linters verwendet. Linters besitzt bereits im nativen Zustand einen hohen Cellulosegehalt von über 80% und wird mit vergleichsweise geringem Aufwand unter Erhalt eines hohen Molekulargewichts nach dem Sodaverfahren aufgeschlossen (α -Cellulosegehalt 98-99%, gebleicht).

Tabelle 4: Anforderungen an Chemiezellstoffe nach Einsatzarten (KLUPSCH 2000).

	Viskose	Celluloseacetat	Celluloseether
α -Cellulose [%]	89–98	92–97	88–97
R ₁₈ [%]	91–99	96–98	90–98
R ₁₀ [%]	88–98	94–97	>89
Asche [%]	<0,1	<0,1	<0,2
Ca [ppm]	40–250	<100	<250
Fe [ppm]	<5	<10	<5
Cu [ppm]	<3	<3	<5
Mn [ppm]	<0,05	<1	<1
SiO ₂ [ppm]	<50	<30	<50
DCM-Extrakt [%]	0,05–0,3	0,05–0,2	0,1–0,4
Weißgrad [% ISO]	85–94	90–93	88–93
DPw [-]	600–1800	1000–2500	700–4500

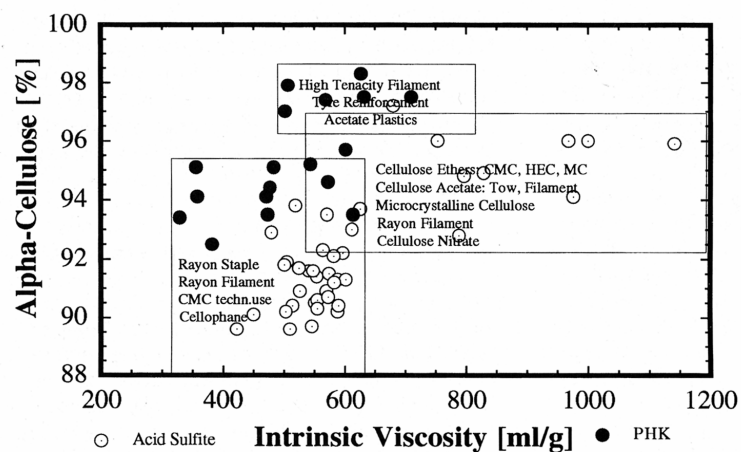


Abbildung 11: Anforderungen an den α -Cellulosegehalt und die Viskosität von Chemiezellstoffen für verschiedene Anwendungsbereiche (SIXTA et al. 1994)

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.

Die Industriehackschnitzel 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 eine 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 wurden die Halme in etwa 2-3cm lange Abschnitte zerkleinert.

Die für den (VH-) MEA-Aufschluss eingesetzten Fichten- und Buchenhackschnitzel sowie die Einjahrespflanzenrohstoffe wurden hinsichtlich der Kohlenhydratzusammensetzung, des Ligningehaltes, 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 5, die der Einjahrespflanzenrohstoffe in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung und Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Fichten- und Buchenhackschnitzel

	Fichte (<i>Picea abies</i>)			Buche (<i>Fagus sylvatica</i>)		
	Zellstoffwerk SCA Mannheim			Zellstoff- werk Stockstadt	Fa. Lenzing	Zellstoff- werk SCA Mannheim
Charge	Charge I	Charge II	Charge III			
Stoffdichte [%]	39-59	76-81	65-68	58-63	59-63	55-63
Kohlenhydratzusammensetzung [%]						
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
Ligningehalt [%]						
Klason-Lignin	27,7	27,7	27,9	-	20,1	-
Säurelösliches Lignin	0,3	0,4	0,5	-	5,0	-
Gesamtlinin	28,0	28,1	28,4	-	25,1	-
Aschegehalt [%]						
Asche 525°C	0,34	-	-	-	0,50	-
SiO ₂ 700°C	0,02	-	-	-	0,01	-
Extraktstoffgehalt [%]						
Cyclohexan-Ethanol-Extrakt	1,50	1,86	3,20	-	1,95	-
Heißwasser-Extrakt	1,70	1,95	1,50	-	2,40	-
Metallionen- gehalt [ppm]						
Calcium	-	-	973	-	1439	-
Magnesium	-	-	172	-	430	-
Mangan	-	-	155,5	-	62,0	-
Eisen	-	-	51,3	-	47,2	-
Kupfer	-	-	3,3	-	7,8	-
Stickstoffgehalt [%]	-	-	0,05	-	0,12	-

alle Angaben beziehen sich auf atro Holz

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung und Feuchtigkeitsgehalt des verwendeten Weizenstroh-, Reisstroh- und Bagasserohmaterials

	Weizenstroh (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Reisstroh (<i>Oryza sativa</i>)	Bagasse (<i>Saccharum officinarum</i>)
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
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
Asche-Gehalt [%]			
Asche 525°C	8,71	20,70	2,37
SiO ₂	3,41	15,55	1,52

alle Angaben beziehen sich auf atro Holz

Die für Fichten- und Buchenholz analysierten Werte liegen innerhalb der in der Literatur angegebenen natürlichen Schwankungsbreite (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).

Einen Überblick über die in den verschiedenen Versuchen verwendeten Chargen geben Tabelle 7 (Fichtenhackschnitzel) und Tabelle 8 (Buchenhackschnitzel).

Tabelle 7: Verwendete Rohstoffchargen für die Versuche unter Einsatz von Fichtenholz

	Chemiezellstoffherstellung VH-MEA-Fi... [Versuchsnr.]	Papierzellstoffherstellung MEA-Fi ... [Versuchsnr.]
Charge I	1 bis 17, 20, 22 bis 27, 30, 43 bis 45,	23, 27, 46, 47
Charge II	33 bis 42	37, 38
Charge III	53	54, 59

Tabelle 8: 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.

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 9 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 9: Standardbedingungen der Vorhydrolyse

	H ₂ SO 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 10 (Chemiezellstoffherstellung) und Tabelle 11 (Papierzellstoffherstellung) aufgeführt. Wurden einzelne Parameter davon abweichend gewählt, sind diese jeweils bei den entsprechenden Untersuchungen vermerkt.

Das eingesetzte MEA besaß eine Reinheit von über 99% (Lieferfirma: Th. Geyer & Co. GmbH).

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 (0,15mm Schlitzweite) abgetrennt. Anschließend wurde der Zellstoff in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge auf eine Stoffdicke 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.

Tabelle 10: 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 11: 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

x¹: alle Versuche zum Aufschluss von Einjahrespflanzen erfolgten im 15-L-Drehkocher nach Jayme mit einer Aufheizzeit von 60min

3.3 Bleiche

3.3.1 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.

3.3.2 Standardbedingungen der verschiedenen Bleichstufen

Die Standardbedingungen der verschiedenen Bleichstufen, wie sie den meisten Versuchen zugrunde liegen, sind in Tabelle 12 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 12: Standardbedingungen der verschiedenen Bleichstufen

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

3.3.3 Sauerstoffstufe (O) und sauerstoffverstärkte Peroxidstufe (P_O)

Die Sauerstoffstufe und die sauerstoffverstärkte Peroxidbleiche wurden in Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz durchgeführt, die in einem elektrisch beheizten Silikonölbäd 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. 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 3.3.4 beschriebenen Reihenfolge zugegeben. Die iodometrische Ermittlung des Restperoxidgehalts der Bleichflotte wird ebenso unter Punkt 3.3.4 beschrieben.

3.3.4 Peroxidstufe (P)

Zur Stabilisierung der Kohlenhydrate wurde MgSO₄, zur Stabilisierung des Peroxids der Komplexbildner DTPMPA 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 MgSO₄ versetzt und die NaOH anschließend hinzugefügt. Das sich leicht zersetzende Wasserstoffperoxid wurde als letztes zugesetzt. Nach jeder Zudosierung wurden die Chemikalien gründlich eingemischt. Die angewandten Standardbedingungen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

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.

3.3.5 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.

3.3.6 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 in einer sauren Wäsche behandelte Zellstoff unmittelbar vor der Ozonierung in einem Laborrefiner (Scheibenabstand 2mm) zweimal geflufft. Die Ozonbleiche erfolgte mit Hilfe einer von KORDSACHIA (1984) beschriebenen Bleichapparatur in einem rotierenden 4-Liter-Rundkolben, in den das Ozon über eine Gasfritte kontinuierlich eingeleitet wurde. Die in ein temperiertes Wasserbad eintauchenden Rundkolben wurden jeweils mit 40-50g trockengeflufften 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 trockenen 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.

3.3.7 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 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.

3.3.8 Alkalische Extraktionsstufe (E)

Zur Entfernung des alkalilöslichen Ligninanteils nach der D-Stufe wurde in der Bleiche des nach dem VH-Soda-AQ-Verfahren hergestellten Referenzzellstoffes eine alkalische Extraktionsstufe durchgeführt. Die angewendeten Standardbedingungen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

3.4 Alkaliextraktion zur Veredelung von Chemiezellstoffen

In der Alkaliextraktion zur Veredelung 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 wie unter Punkt 3.3.1 beschrieben.

3.5 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.

3.5.1 Standardmethoden

Die nach Standardmethoden durchgeführten Analysen sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: 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 Kupferethyldiamin-(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 om-98	gravimetrische Bestimmung
Lignin säurelöslich	TAPPI UM 250	UV-spektroskopische Bestimmung auf Basis eines Extinktionskoeffizienten von 110g/l (Buche), 94,5g/l (Fichte)
Cyclohexan-Ethanol- bzw. Dichlormethan (DCM)-Extrakt	TAPPI 204 cm 97	
Heißwasserextrakt	TAPPI 207 cm-99	Jokro-Mühle
Asche 525°C	TAPPI 211 om-93	
SiO ₂	Tappi 245 cm-98	
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	

3.5.2 Kohlenhydratanalyse (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 ($<0,25\text{mm}$) gemahlen. Der Zellstoff wurde in einer Labormühle geflufft. Nach Klimatisierung im Normklima wurden 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 Hydrolyserückstand 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 und Einjahrespflanzenzellstoffen die absolute Monomerzusammensetzung berechnet, während bei Holz und Holzzellstoffen 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.

3.5.3 Metallionengehalt (Atomabsorptionsspektroskopie, AAS)

Zur Bestimmung des Gehaltes von Calcium, Magnesium-, Eisen-, Mangan- und Kupferionen in Holz und Zellstoffen wurde ein Flammenatomabsorptionsspektrometer (AAS) 1100 B der Fa. Perkin-Elmer verwendet. Zur Präparation der Proben wurde eine definierte Zellstoffmenge zunächst 2 Stunden bei 250°C trocken vorverascht. Anschließend wurde die Veraschung bei 420°C 12 Stunden lang fortgesetzt. Der Veraschungsrückstand wurde nach Zusatz von 4ml 65%iger Salpetersäure unter Rückfluss 4 Stunden lang bei 250°C erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde mit zweifach deionisiertem Wasser verdünnt und durch einen Membranfilter (8µm Porenweite) filtriert und mittels der Atomabsorptionsspektroskopie analysiert. Veraschung und Säureaufschluss erfolgte in einem Kjeldahltherm-Veraschungsblock der Fa. Gerhard.

3.5.4 Stickstoffanalyse

Der Stickstoffgehalt in Holz und Zellstoffen wurde mit Hilfe der Elementaranalyse (Flash EA 1112, Thermo Quest) bestimmt. Zur Kalibrierung wurde ein Elementarstandard für niedrige Stickstoffgehalte der Fa. Elementar Analysensysteme GmbH (Artikelnummer: 05000959) verwendet.

3.5.5 Topochemische Analysen (UV-Mikrospektralphotometrie, UMSP)

Der Verlauf der MEA-Delignifizierung wurde mit Hilfe der UV-Mikrospektralphotometrie (UV-Absorptionsspektroskopie) topochemisch charakterisiert.

3.5.5.1 Gerätedaten

Die topochemischen Untersuchungen erfolgten am Universal-Mikrospektralphotometer UMSP 80 der Fa. Zeiss mit integrierter Scanningeinrichtung. Die Beleuchtung für Durchlicht- bzw. Absorptionsmessungen erfolgt am UMSP 80 durch eine hochstabilisierte Xenon- (XBO) und Halogenlampe, wobei der Xenonlampe ein Gittermonochromator (Bereich 240-850nm) zur sequentiellen Zerlegung des Lichts nachgeschaltet ist. Die PMT-Detektoreinheit besteht aus einem Photomultiplier (Sekundärelektronenvervielfacher) mit einem Messbereich von 240-2100nm, dem ein VIS-Monochromator (Bereich 360-1050nm) vorgeschaltet ist (Abbildung 12). Die Steuerung und die Datenaufzeichnung bzw. -ausarbeitung erfolgt mit einer PC-gesteuerten Photometerelektronik (MLP 64) in Verbindung mit dem Auswertungsprogramm „Lamwin®“ (Zeiss) für die Punktmessungen, sowie dem

Scanprogramm „Apamos®“ (Zeiss) für die Flächen-Scanning-Aufnahmen. Semiquantitative Änderungen der Ligninkonzentration in der Zellwand werden nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz analysiert.

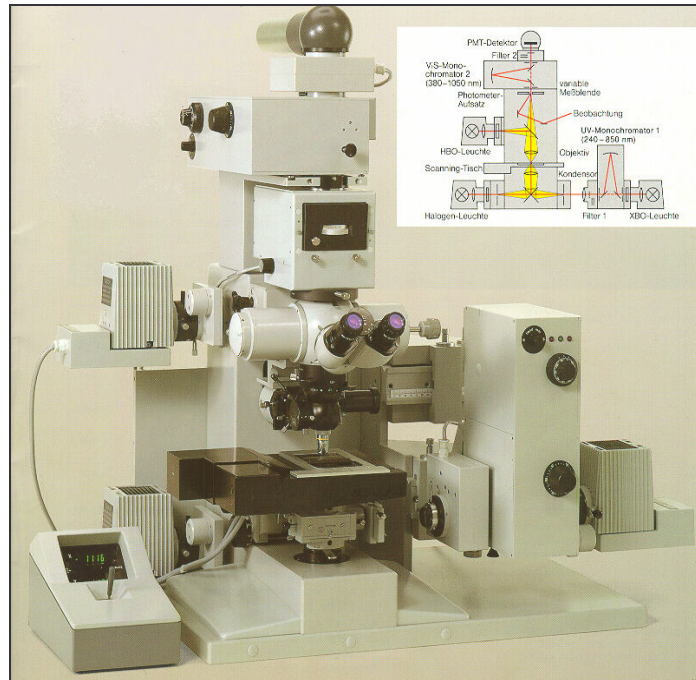


Abbildung 12: Aufbau des UMSP 80 (Fa. Zeiss)

3.5.5.2 Durchführung

Die UV-spektroskopischen Punktmessungen (Messpunktfläche $1\mu\text{m}^2$) wurden bei sequentiell ansteigender Wellenlänge im Bereich zwischen 240-400nm bei ca. 1000-facher Vergrößerung durchgeführt. Zur optischen Dokumentation wurden Flächen-Scanning-Aufnahmen (Messpunktfläche $0,25\mu\text{m}^2$) bei konstanter Wellenlänge von 280nm ausgeführt und die Absorption des Holzgewebes als zwei- und dreidimensionales UV-Profil dargestellt sowie in Form eines Histogramms ausgewertet.

Vor jeder Messreihe wurde das System durch Ermittlung einer Nullkurve (Transmissionsspektrum des Einbettmediums) kalibriert. Die Berechnung der Nullkurve erfolgte aus dem Quotienten der gemessenen Transmissionen einer Leerstelle im Präparat (reines Einbettmedium) und der Transmission des Messobjektes. Hierbei ergibt die Division der gerätespezifischen Abweichung durch sich selbst den numerischen Wert Eins und kann vernachlässigt werden.

3.5.5.3 Probenmaterial und Probenpräparation

Die UV-spektroskopischen Analysen erfolgten an Fichtenholz, das bei einer Maximaltemperatur von 185°C und einer Aufschlussdauer von 6,5 Stunden inklusive 90 Minuten Aufheizzeit mit MEA delignifiziert wurde. Der MEA-Aufschluss wurde zu verschiedenen Zeitpunkten während der Aufheizphase und nach Erreichen der Maximaltemperatur (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 und 270 Minuten inklusive 90 Minuten Aufheizzeit) abgebrochen und das Probenmaterial UV-spektroskopisch analysiert.

Die zu verschiedenen Zeiten der Kochung entnommenen Holzproben wurden vorsichtig gewaschen und gemäß dem Probenpräparationsverfahren für die Elektronenmikroskopie aufgearbeitet. Dazu wurden pro Kochphase 3 Proben (ca. 1mm × 1mm × 5mm) aus dem Versuchsmaterial herauspräpariert, in einem Exsikkator für drei bis fünf Tage vorgetrocknet, in einer Acetonreihe vollständig entwässert und nach SPURR (1969) in Epoxydharz eingebettet. Die eingebetteten Proben wurden unter einem Binokular mit einer Apolloklinge im Querschnitt auf ein Trapez von ca. 0,5mm² bis 1mm² vorgetrimmt. An einem Ultradünnschnittmikrotom (Lkb, Bromma, 2218, Historange) mit mechanischem Vorschub wurden mit einem Diamantmesser 1µm dicke Querschnitte hergestellt. Die Semidünnschnitte wurden auf nicht-absorbierende Quarzglas-Objektträger übertragen und auf einer Heizplatte gestreckt.

3.6 Bilanzierung der MEA-Verluste

Die Bilanzierung der während des Aufschlussprozesses auftretenden MEA-Verluste erfolgte anhand der Bestimmung des restlichen MEA-Gehalts in der Ablauge. Die Quantifizierung des MEA-Gehalts wurde anhand einer selbst entwickelten gaschromatographischen Methode vorgenommen.

3.6.1 *Gewinnung der Ablauge*

Die Vorhydrolyse des für die MEA-Bilanz verwendeten Buchen- und Fichtenholzes wurde in einer Charge am MK-Kocher mit Laugenumwälzung durchgeführt. Es wurden die in Tabelle 9 auf Seite 43 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

Wasser in einem Ultraturrax defibriert, um eine effektive Wäsche zu ermöglichen. Nach der Zerkleinerung im Ultraturrax wurde der Zellstoff wieder in die Filternutsche überführt und ausgiebig mit 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, nachdem das erhaltene Waschwasser keine Trübung mehr zeigte und einen pH-Wert von 7 aufwies. Zur Wäsche des Zellstoffs wurde ausschließlich destilliertes Wasser verwendet. 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.

3.6.2 Entwickelte gaschromatographische Analyse

3.6.2.1 Geräte und Chromatographiebedingungen

Gaschromatograph	Chrompack CP9000
Säule	Rtx®-5 Amine (fused silica) der Fa. Restek (5% Diphenyl/ 95% Dimethyl Polysiloxane), Länge: 15m, Innendurchmesser: 0,25mm, Filmdicke: 0,5
mobile Phase	Helium mit konstanter Flussrate von 26cm/s
Brenngase	Luft und Wasserstoff
Detektor	FID, Temperatur 300°C
Injektor	Temperatur: 280°C, Split: 1:30
Temperaturprogramm	Von 50°C (2min isotherm) bis 180°C (Haltezeit am Ende: 10min) mit einer Aufheizrate von 10°C/min

3.6.2.2 Quantitative Auswertung

Die Bestimmung des MEA-Gehaltes in der Ablauge erfolgte nach der Methode des internen Standards mit Hilfe von Response-Faktoren. Das Prinzip des internen Standards beruht auf der Auswertung von relativen Werten, die innerhalb ein und derselben Analyse ermittelt werden und damit unabhängig von Abweichungen im Injektionsvolumen und eventuellen Geräteschwankungen des Detektors sind, da alle Effekte gleichermaßen auf Analysesubstanzen wie internen Standard wirken. Zur quantitativen Bestimmung der Analysesubstanzen wird das Flächenverhältnis der Analyten zum internen Standard ermittelt und mit Hilfe der Response-Faktoren errechnet. Der Response-Faktor und die absolute Probenmenge in der Analyseprobe berechnen sich wie folgt:

$$\text{Response-Faktor} = \frac{\text{Menge}_{\text{Probe}}}{\text{Fläche}_{\text{Probe}}} \times \frac{\text{Fläche}_{\text{interner Standard}}}{\text{Menge}_{\text{interner Standard}}}$$

$$\text{absolute Probenmenge} = \frac{\text{Fläche}_{\text{Probe}} \times \text{Response-Faktor}}{\text{Fläche}_{\text{interner Standard}}} \times \text{Menge}_{\text{interner Standard}}$$

Zur Quantifizierung des MEA-Gehalts wurde jeweils eine Dreifachbestimmung von mindestens vier verschiedenen Messproben des Ablaugen-Waschwasser-Gemisches durchgeführt.

3.6.2.3 Interner Standard

Als interner Standard wurde mit Wasser verdünntes 1,2-Butandiol verwendet (Verdünnung 1:125).

3.6.2.4 Ermittlung des Response-Faktors/ Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Verfahrens wird die Signalhöhe bekannter MEA-Konzentrationen in Bezug auf den internen Standard in definierter Konzentration herangezogen.

Die Untersuchungen zur Bestimmung des optimalen Arbeitsbereichs ergaben, dass die Kalibriergerade bei einer Konzentration zwischen 100-400ppm MEA in der Messprobe linear verläuft. Die Kalibrierfunktion wurde daher anhand von 4 Proben mit einer Konzentration von jeweils ca. 100ppm, 200ppm, 300ppm und 400ppm erstellt (Abbildung 13).

Zur Herstellung der Kalibrierproben wurden ca. 22mg des internen Standards und jeweils 50mg, 100mg, 150mg und 200mg des externen Standards (mit Wasser verdünntes MEA, Verdünnungsfaktor 1:140) in das Analysefläschchen eingewogen und auf 1500mg mit Wasser aufgefüllt.

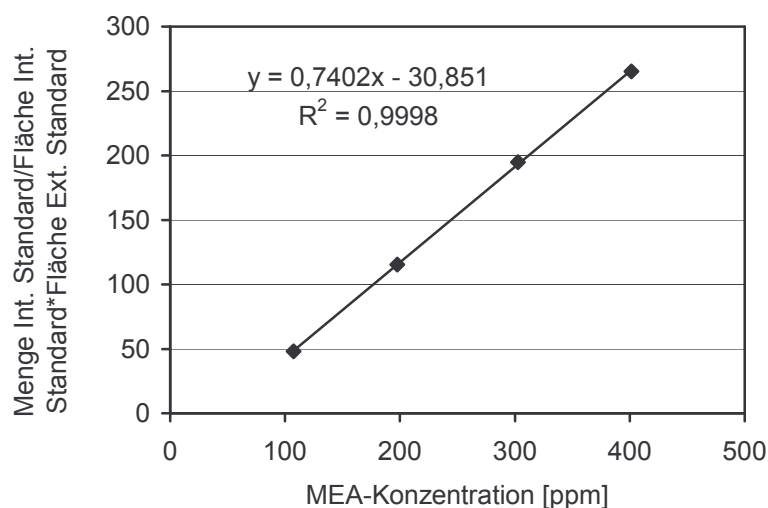


Abbildung 13: Optimaler Arbeitsbereich der gaschromatographischen Methode, in dem die Kalibrierfunktion linear verläuft

3.6.2.5 Präparation der Messprobe

Zur Herstellung der Messprobe wurden etwa 22mg des internen Standards mit 10mg des Ablaugen-Waschwasser-Gemisches versetzt (bei einem zu erwartenden MEA-Gehalt in der Ablauge von ca. 5,5%) und auf 1500mg mit Wasser aufgefüllt. Die Einwaage der Originalprobe richtet sich nach dem zu erwartenden Gehalt an MEA in der Ablauge und wurde im Bereich zwischen 6-12mg entsprechend variiert.

3.6.2.6 Gaschromatographie

Von den Kalibrier- und Messproben wurden jeweils 1µl in den GC injiziert und unter den in Punkt 3.6.2.1 beschriebenen Bedingungen gaschromatographisch aufgetrennt und mittels FID detektiert (Abbildung 14).

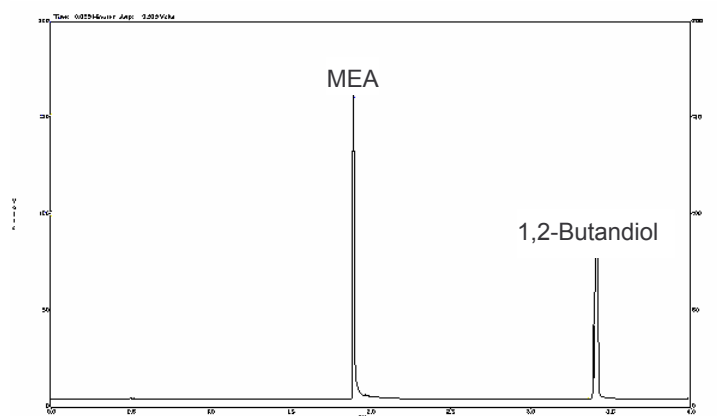


Abbildung 14: FID-Chromatogramm einer Messprobe

4 Spezieller Teil – Ergebnisse und Diskussion eigener Untersuchungen

4.1 Herstellung von Chemiezellstoffen

Der VH-Aufschlussprozess wurde im Hinblick auf die Herstellung von möglichst reinen Zellstoffen mit einem α -Cellulosegehalt über 93-96% untersucht. Die bei alkalischen Prozessen zur Entfernung der Hemicellulosen vorgeschaltete saure Hydrolyse erfolgt mit reinem Wasser oder unter Zusatz von Mineralsäuren. Aufgrund der hohen Kristallinität und der Bildung des stabilen Carbeniumions ist die Cellulose unter sauren Bedingungen wesentlich resistenter als die Hemicellulosen. Bei einer weitreichenden Entfernung der Hemicellulosen wird jedoch auch die Cellulose geschädigt, was zu einer Verringerung des Polymerisationsgrades und zu Ausbeuteverlusten führt (RYDHOLM 1965). Höhere Reinheiten können daher nur auf Kosten der Viskosität der Zellstoffe verwirklicht werden. Um eine Anwendung der Zellstoffe auch für Einsatzbereiche mit höheren Anforderungen an den Polymerisationsgrad der Cellulose zu ermöglichen, wurde versucht, die Viskosität der Zellstoffe möglichst hoch zu halten. Auch das Lignin wird während der sauren Vorhydrolyse modifiziert. Insbesondere das Lignin der Nadelhölzer neigt zu Kondensationsreaktionen, die eine anschließende Delignifizierung erschweren. Die in der Vorhydrolyse gewählten Bedingungen haben daher großen Einfluss auf das Reaktionsverhalten des Stoffes in der nachfolgenden Aufschlussstufe und der Bleiche. Um den Bleichaufwand in wirtschaftlich vertretbaren Grenzen zu halten, wurde nach dem Aufschluss eine Kappzahl von unter 25 bei Verwendung von Fichtenholz bzw. eine Kappzahl von unter 20 bei Einsatz des leichter delignifizierbaren Buchenholzes angestrebt.

Zum Vergleich der Reinheit von Zellstoffen mit unterschiedlichen Ligningehalten wird der vom Ligningehalt unabhängige, relative Celluloseanteil an der Gesamtkohlenhydratfraktion als Maß für den α -Cellulosegehalt der Zellstoffe verwendet. Der relative Cellulosegehalt wurde aus der Analyse der Kohlenhydratzusammensetzung nach Totalhydrolyse des Holzes ermittelt. Zusätzlich wird die Alkaliresistenz der Zellstoffe (R_{10} - und R_{18} -Werte) als in der Industrie gebräuchliches Maß für die Reinheit angegeben. Neben dem Polymerisationsgrad, ausgedrückt als Viskosität (Cuen), wurden der Aufschlussgrad als Kappzahl sowie der Weißgrad der Zellstoffe bestimmt.

4.1.1 Vorhydrolyse-MEA-Aufschluss von Fichtenholz

4.1.1.1 Vorversuche

Im Gegensatz zu Laubhölzern enthalten die Hemicellulosen der Nadelhölzer weniger leicht hydrolysierbare Acetylgruppen, die die Vorhydrolyse durch Bildung von Essigsäure katalysieren. Zudem besitzen die Hemicellulosen der Nadelhölzer mehr stabile 4-O-Methyl-Glucuronsäureseitenketten und sind aus morphologischen Gründen weniger leicht zugänglich. Obwohl Nadelhölzer insgesamt weniger Hemicellulosen aufweisen als Laubhölzer, ist für eine effektive Entfernung der Hemicellulosen daher ein Zusatz von Säure zur Absenkung des pH-Wertes erforderlich. In der Praxis erfolgt die Vorhydrolyse mit Säure bei Temperaturen zwischen 120°C und 140°C, wobei etwa 0,3-0,5% Schwefelsäure eingesetzt werden (RYDHOLM 1965).

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% H₂SO₄, in der zweiten Versuchsreihe mit 1% H₂SO₄ 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 (Aufschlussdauer: 5 Stunden, MEA:Holz-Verhältnis: 4:1). Der Einfluss der Aufschlusstemperatur auf Kappazahl und Weißgrad der Zellstoffe ist in Abbildung 15, auf den Splitter- und Gutstoffgehalt in Abbildung 16 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 wurde lediglich die Hälfte des im nativen Holz ursprünglich 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

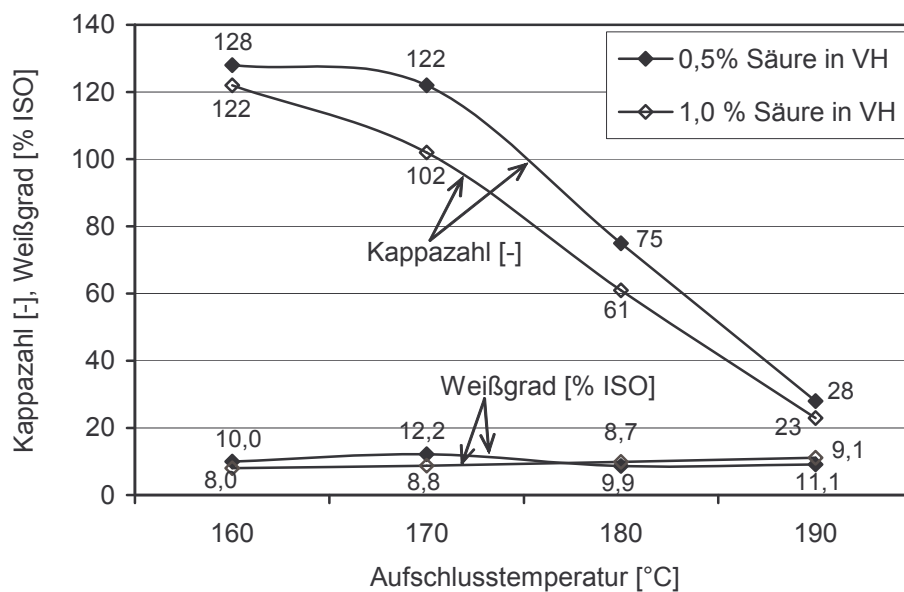


Abbildung 15: Einfluss der Aufschluss-temperatur auf die Kappazahl und den Weißgrad von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse

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 60 im Anhang

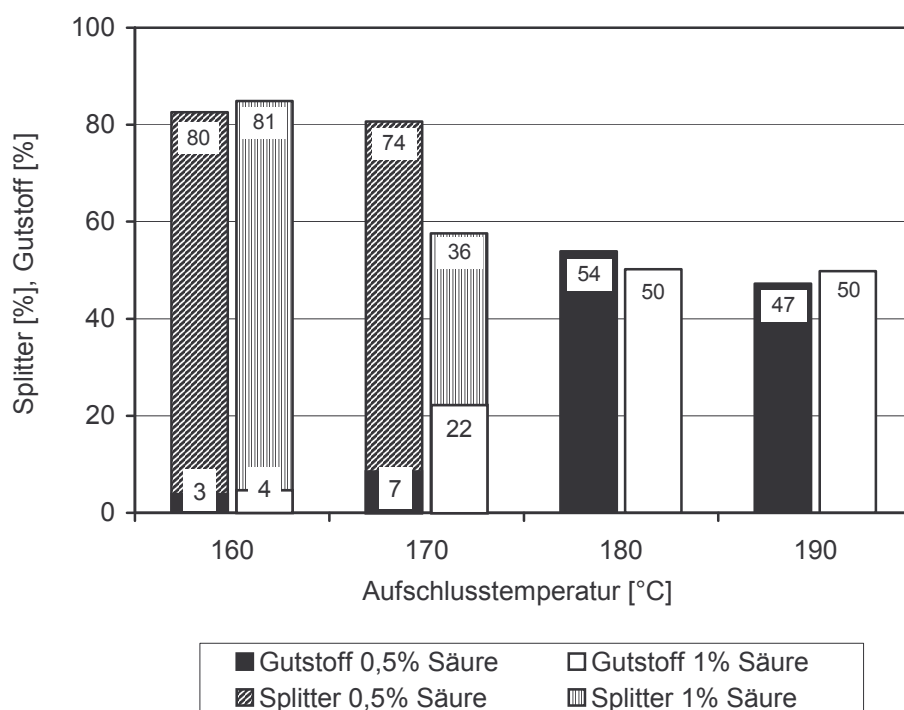


Abbildung 16: Einfluss der Aufschluss-temperatur auf die Splitter- und Gutstoffmenge von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse

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 60 im Anhang

(1978a,b 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 unvorhydrolysiertes 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, NIMZ 1966 und 1967). Wie die Ergebnisse zeigen, wird der Einfluss der Säuremenge auf den Delignifizierungsgrad mit ansteigender Aufschlusstemperatur von 170°C auf 190°C und Intensivierung der Delignifizierungsreaktionen zunehmend abgeschwächt.

Die nach dem MEA-Verfahren hergestellten Zellstoffe weisen extrem niedrige Weißgrade auf. Eine Erhöhung des Aufschlussgrades ist nicht mit einem Anstieg des Weißgrades der Zellstoffe verbunden, wie dies bei anderen Aufschlussverfahren gewöhnlich der Fall ist.

Aus Abbildung 17 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. Die Kohlenhydrate werden bei verschärfter Vorhydrolyse stärker geschädigt, was am Viskositätsunterschied der bei einer Reaktionstemperatur von 190°C aufgeschlossenen Zellstoffe 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. 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.

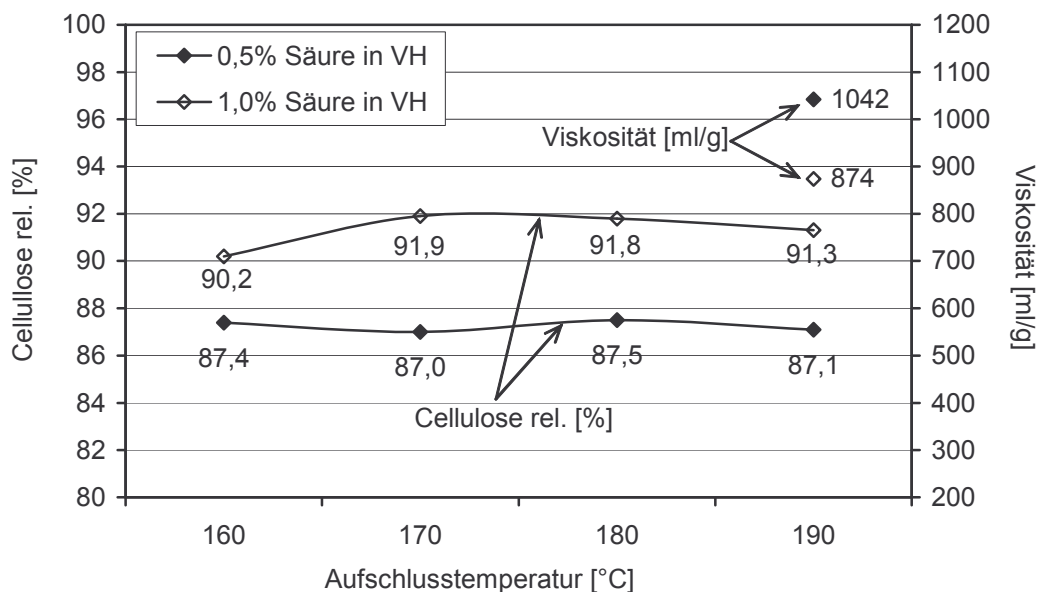


Abbildung 17: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf den relativen Cellulosegehalt und die Viskosität von MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse

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 60 im Anhang

4.1.1.2 Versuche am Großkocher und Vergleich mit 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 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 18 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 wiesen mit Kappazahlen zwischen 11-17 einen höheren Aufschlussgrad als die am Drehkocher bei einer Aufschlussdauer von 5 Stunden aufgeschlossenen

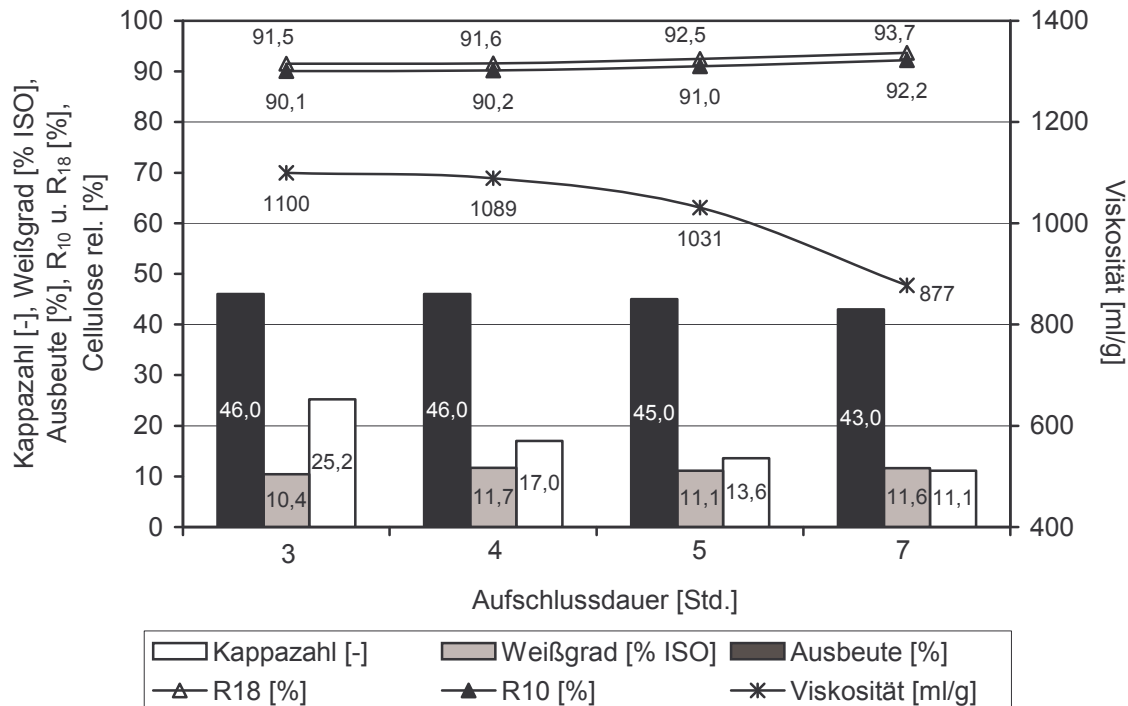


Abbildung 18: Einfluss der Aufschlussdauer auf den VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz bei einer Aufschlusstemperatur von 185°C

0% Splittergehalt; Vorhydrolyse: Aufheizen 15min, Flotte 6:1; Aufschluss: Aufheizen 60min, MEA:Holz 6:1; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 61 im Anhang

Zellstoffe auf. Gleichzeitig lag 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 14 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 wie in den Vorversuchen mit Werten zwischen 10,4% und 11,7% extrem niedrig und wird durch eine Verlängerung der Aufschlussdauer trotz sinkendem Ligningehalt kaum beeinflusst.

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 14 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 dagegen sehr niedrig. Mit R₁₀- und R₁₈-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 gegenüber dem Lignin zurückzuführen. Während in den in Tabelle 14 aufgeführten Verfahren etwa 90-95% der Hemicellulosen abgebaut werden, beträgt der Hemicellulosenabbau im VH-MEA-Prozess trotz schärferer Vorhydrolysebedingungen nur bis zu 88% (Tabelle 15).

Tabelle 14: Vergleichsdaten anderer Verfahren zur Herstellung von Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Verfahren	Säure in VH [%]	T _{max} im Aufschluss [°C]	Gutstoff [%]	Kappazahl [%]	Viskosität [%]	Weißgrad [%]	Cellulose rel. [%]	R ₁₀ [%]	R ₁₈ [%]	Celluloseabbau 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	ROSKOPF 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	39,0	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	96,0	17,7	92,7	

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

Tabelle 15: 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 [%]	Versuchsnummer
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

Die Xylane werden dabei weniger stark angegriffen als die Mannane, da die Mannane zum einen während der Vorhydrolyse aufgrund der Gegenwart von Acetylgruppen leichter hydrolysierbar und zum anderen unter alkalischen Bedingungen weniger resistent sind. Aus dem Erhalt eines höheren Hemicellulosenanteils resultieren neben den geringeren Reinheiten der MEA-Zellstoffe auch die im Vergleich zu anderen Verfahren höheren Zellstoffausbeuten. Gleichzeitig wird im MEA-Aufschluss auch die Cellulose nur bis zu 12% entfernt, während diese in den anderen alkalischen Verfahren um bis zu 17-20% gelöst wird.

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 Aufschlussstemperaturen zu rechnen (siehe Kapitel 4.3).

4.1.2 Vorhydrolyse-MEA-Aufschluss von Buchenholz

4.1.2.1 Vorversuche

4.1.2.1.1 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-Methylglucuronsäure- 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 180°C und einer Flotte zwischen 3:1 und 4:1 durchgeführt (SPRINGER und HARRIS 1982).

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 Aufschlussstemperatur von 160°C über 3 Stunden bei einer Flotte von 5:1. Versuchsbedingungen und Analysedaten sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: 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; x¹: VH und Aufschluss im MK-Kocher; x²: 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 von 155°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 19 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 von 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 Hemicellulosegehalte 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

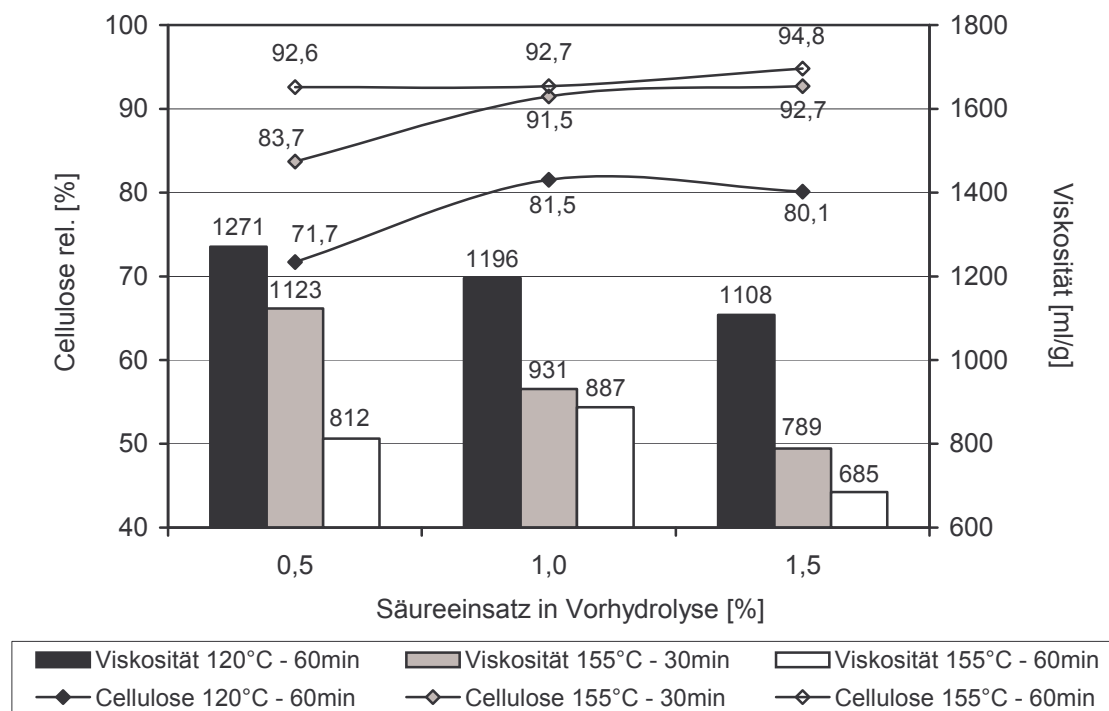


Abbildung 19: Einfluss unterschiedlicher Vorhydrolysebedingungen auf den relativen Cellulosegehalt und die Viskosität von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Vorhydrolyse: Aufheizen 80min, Drehkocher; Aufschluss: Aufheizen 90min, Drehkocher;
 übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 62 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 20. 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 Vorhydrolysebedingungen eintretenden, zu den Depolymerisationsreaktionen in Konkurrenz stehenden, Kondensationsreaktionen des Lignins zurückzuführen (OLTUS und SZALAI 1969, BRASCH 1975).

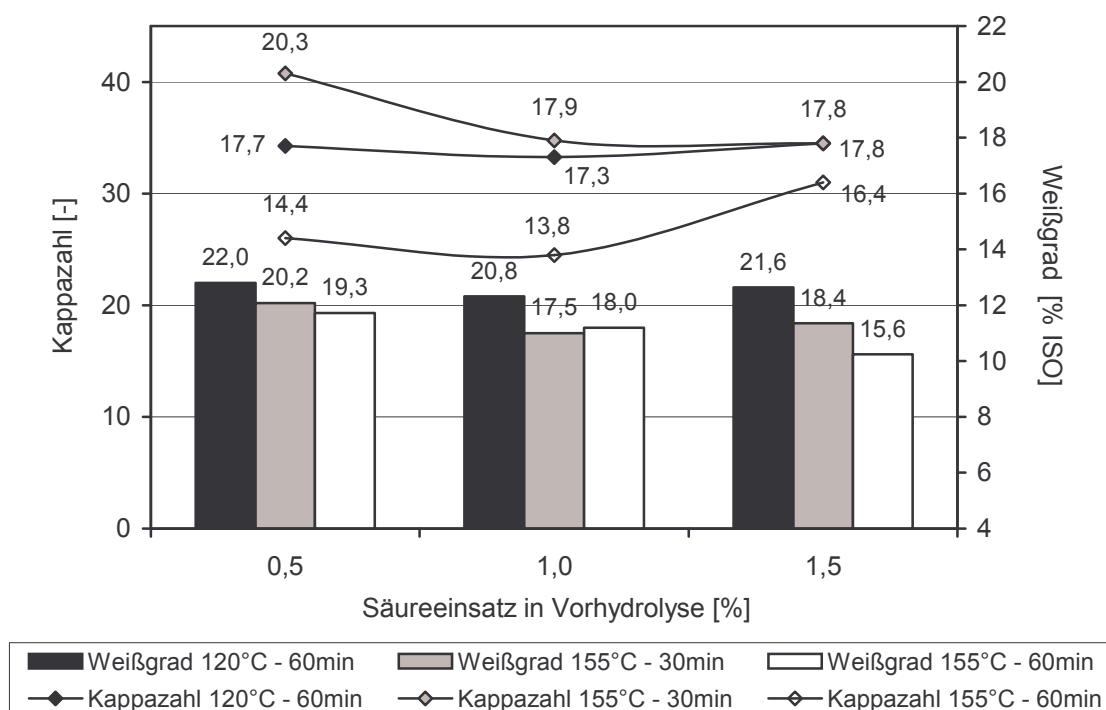


Abbildung 20: Einfluss unterschiedlicher Vorhydrolysebedingungen auf die Kappazahl und den Weißgrad von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Vorhydrolyse: Aufheizen 80min, Drehkocher; Aufschluss: Aufheizen 90min, Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 62 im Anhang

Der Weißgrad der Zellstoffe zeigt mit ansteigender Hydrolyseschärfe eine ambivalente Entwicklung und wird durch die 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 Hemicellulosegehalt und nimmt auf Werte zwischen 49,6% und 32,8% ab.

Abbildung 21 veranschaulicht den Abbau der einzelnen Holzkomponenten im VH-MEA-Aufschluss bezogen auf den ursprünglichen Gehalt im nativen Holz. In Abhängigkeit von 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 Glucuronoxylan bestehen und das Glucomannan nur etwa 3-5% am gesamten Holz ausmacht, ist die Hydrolyse der Glucomannane nur von geringem Einfluss auf die Gesamtmenge entfernter

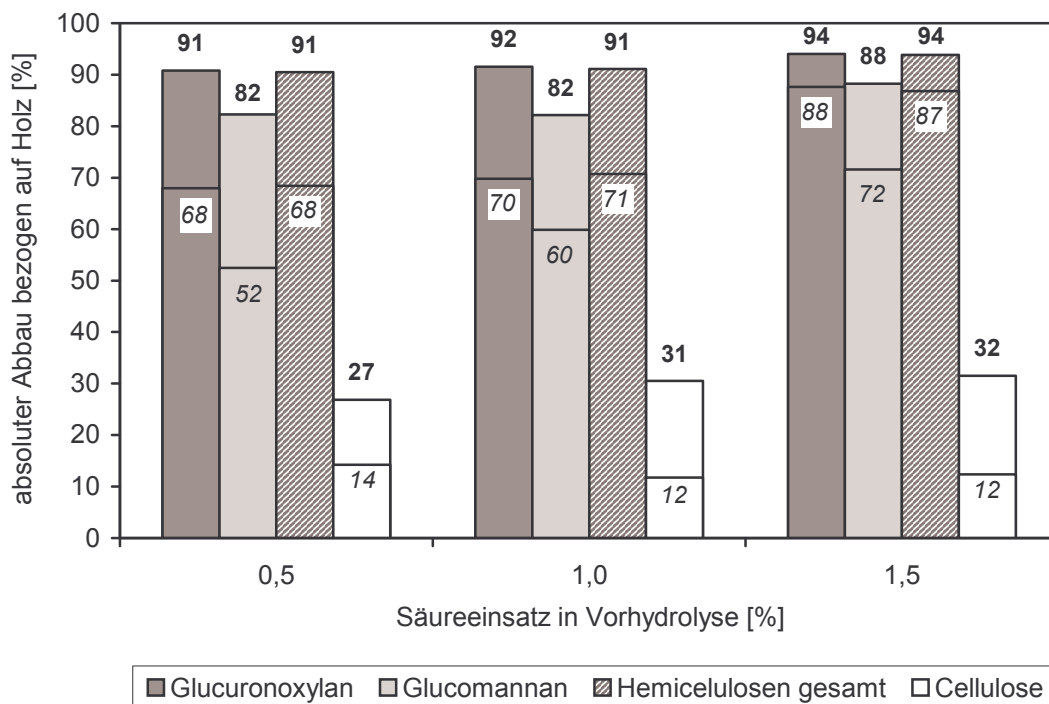


Abbildung 21: Abbau der unterschiedlichen Holzkomponenten bezogen auf nativen Gehalt im Rohstoff während des VH-MEA-Aufschlusses von Buchenholz

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 62 im Anhang

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 Gegensatz dazu werden im VH-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 STANCIU (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 $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Cellulose aus dem Buchenholz entfernt. Dieser verstärkte Celluloseabbau wirkt sich ebenfalls ungünstig auf die Reinheit der Zellstoffe aus.

4.1.2.1.2 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 (siehe Kapitel 4.3.1). Den Einfluss der Aufschlusstemperatur auf die Qualität der Zellstoffe zeigt Abbildung 22.

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 ca. 100ml/g auf 902ml/g. Gleichzeitig steigt der Weißgrad von 19% auf 23% leicht an.

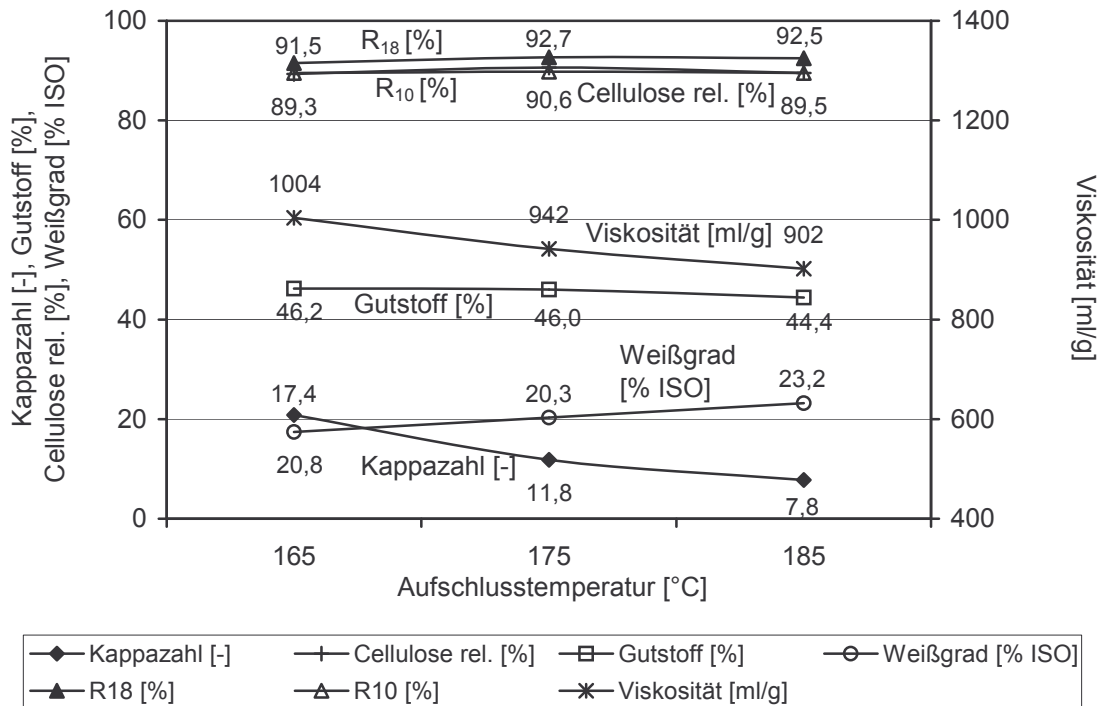


Abbildung 22: Einfluss der Aufschlussstemperatur auf den VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz

Vorhydrolyse: Aufheizen 60min, Drehkocher; Aufschluss: Aufheizen 60min (165°C), 80min (175 u. 185°C), Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 63 im Anhang

Die Reinheit der Zellstoffe bleibt mit ansteigender Aufschlussstemperatur 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.

4.1.2.2 Versuche am Großkocher und Vergleich mit anderen Verfahren

Um die in den Vorversuchen im Drehkocher erhaltenen Ergebnisse zu prüfen, wurde der Einfluss unterschiedlicher Vorhydrolysebedingungen und Aufschlussstemperaturen 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 Aufschlussstemperatur von je 160°C und 185°C über 3 Stunden (Flotte 4:1) mit MEA delignifiziert.

Abbildung 23 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% 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 24 deutlich wird.

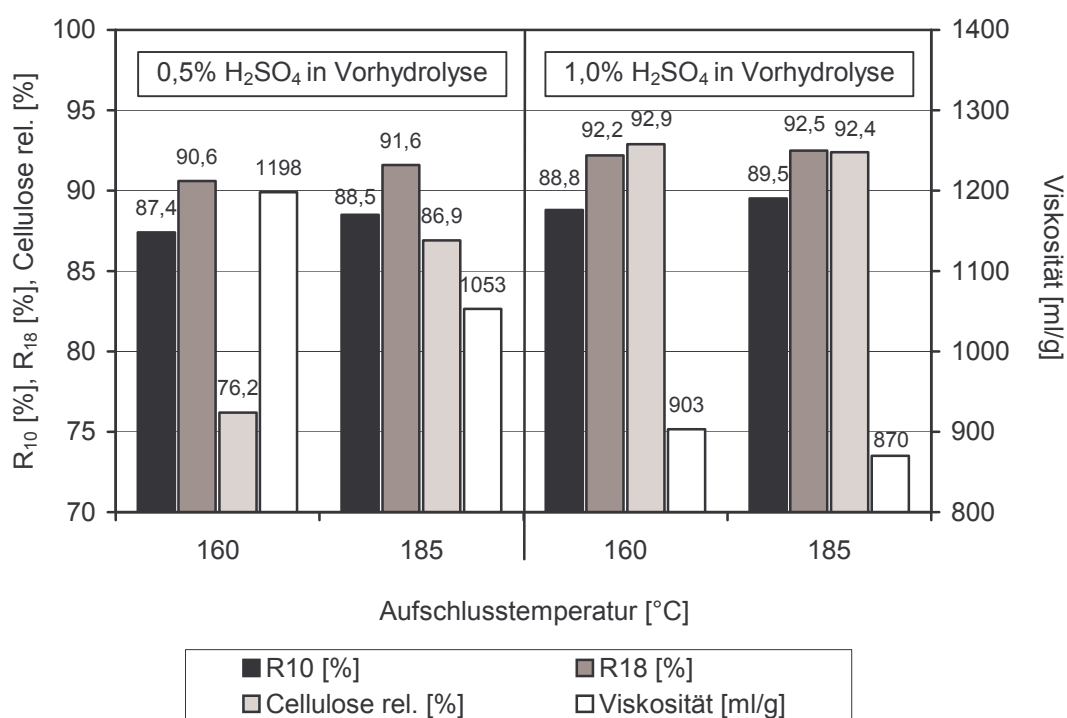


Abbildung 23: Einfluss unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse auf die Reinheit und Zellstoffviskosität nach der MEA-Delignifizierung von Buchenholz bei unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen

Vorhydrolyse: 155°C, Aufheizen 19min, Großkocher; Aufschluss: Aufheizen 36min (160°C), 60min (185°C), Großkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 64 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 Einbindung von MEA in den Zellstoff möglicherweise zur Bildung chromophorer Gruppen führen, die für den Weißgradabfall verantwortlich sind.

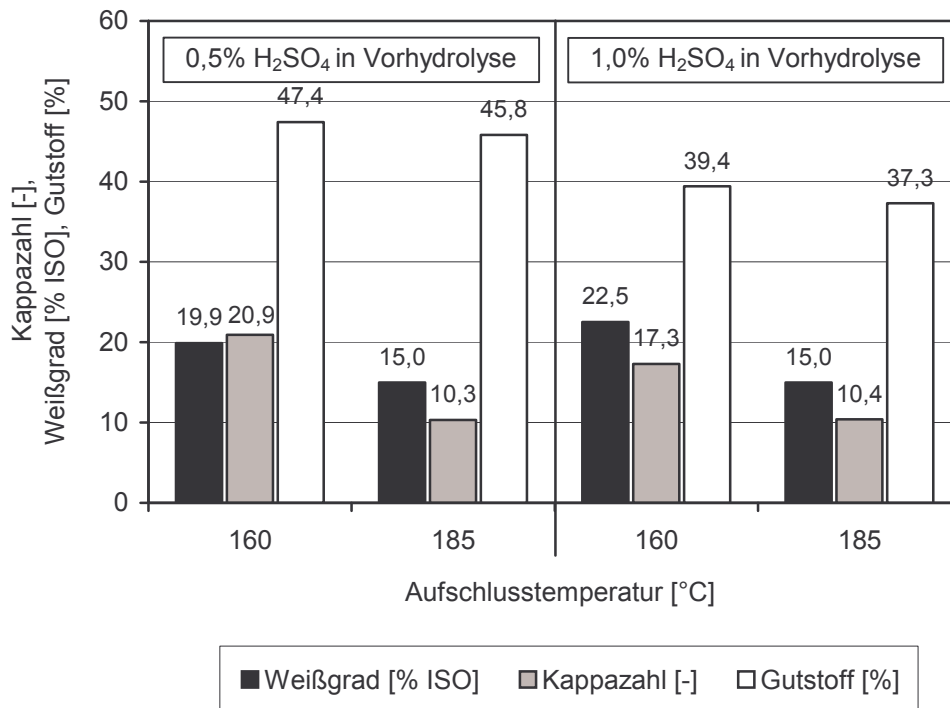


Abbildung 24: Einfluss unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse auf den Weißgrad, die Kappazahl und Zellstoffausbeute von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit von der Aufschlusstemperatur

Vorhydrolyse: 155°C, Aufheizen 19min, Großkocher; Aufschluss: Aufheizen 36min (160°C), 60min (185°C), Großkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 64 im Anhang

Die nach dem VH-MEA-Verfahren hergestellten Zellstoffe weisen im Vergleich zu den in Tabelle 17 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 Hemicellulosegehaltes der MEA-Zellstoffe höher als bei anderen Verfahren.

Tabelle 17: 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	33-42	95	34	95-96	95-96	PATT et al. 1994 und 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* ¹

x¹: Vorhydrolyse- und Aufschlussbedingungen siehe Tabelle 65 im Anhang

4.1.3 Sauerstoffvorbleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen

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, 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 ersetzen kann. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit von MEA sowie der hohen, wenn auch gegenüber der Natronlauge geringeren Alkalinität, ist die Anwendung von MEA als Bleichalkali prinzipiell möglich. 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, EK und GIERER 1985). Die Effektivität einer Sauerstoffbleiche wurde daher sowohl unter Anwendung von MEA als auch von NaOH getestet.

4.1.3.1 Fichtenzellstoffe

Als Ausgangsmaterial für die Bleichuntersuchungen wurden folgende, am Großkocher hergestellte und in Tabelle 18 aufgeführte Fichtenzellstoffe ausgewählt:

Tabelle 18: Ausgangsmaterial für die Untersuchungen der Sauerstoffstufe von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs- zellstoff	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute* ¹ [%]	R ₁₀ [%]	R ₁₈ [%]	Cellulose rel. [%]	Klason- Lignin [%]	säurelösl. Lignin [%]	DCM- Extrakt [%]
Fi 43	16,7	1010	12,7	47,4	90,6	91,9	89,5	-	-	-
Fi 35	13,6	877	11,1	45,2	91,0	92,5	90,6	0,14	0,94	0,18
Fi 34	11,1	877	11,6	43,0	92,1	93,7	92,8	0,10	0,96	0,19

x*¹: 0% Splitter

Vorhydrolyse: Aufheizzeit 15min, Flotte 6:1;

Aufschluss: Aufheizzeit 60min, Flotte 6:1, Zeit bei T_{max} 4 Std. (Fi 43), 5 Std. (Fi 35), 7 Std. (Fi 34);

übrige Reaktionsbedingungen: Standard

4.1.3.1.1 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 19.

Tabelle 19: 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 [-]	pH _E [-]
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 25 zeigt den Verlauf der Sauerstoffstufe in Abhängigkeit von der MEA-Einsatzmenge. 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.

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 und ZIMMERMANN 1996).

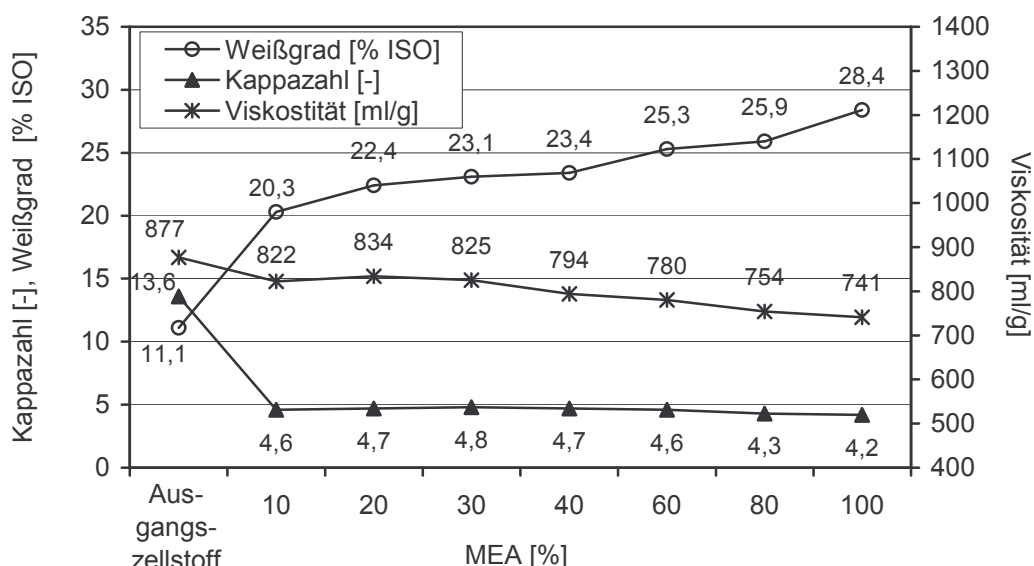


Abbildung 25: Einfluss der Alkalieinsatzmenge in der O_{MEA} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

siehe Tabelle 19

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 26 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 einem Wert um 8 eine deutlich höhere Kappazahl (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.

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.

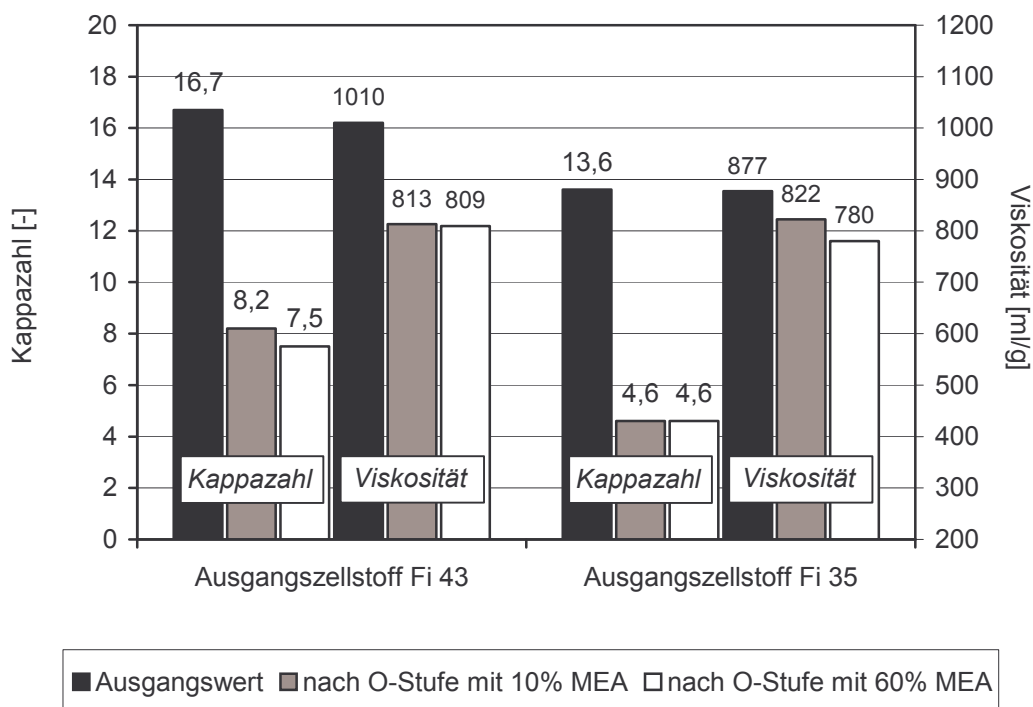


Abbildung 26: Einfluss unterschiedlicher Ausgangszellstoffqualitäten auf die O_{MEA} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

siehe Tabelle 19

4.1.3.1.2 NaOH als Bleichalkali

Als Ausgangsmaterial zur Untersuchung der Sauerstoffstufe unter Zusatz von NaOH als Bleichalkali diente der Zellstoff Fi 34 mit den in Tabelle 18 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 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: 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 27, die den Verlauf der Sauerstoffstufe bei einer Stoffdichte von 12% in Abhängigkeit von 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 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.

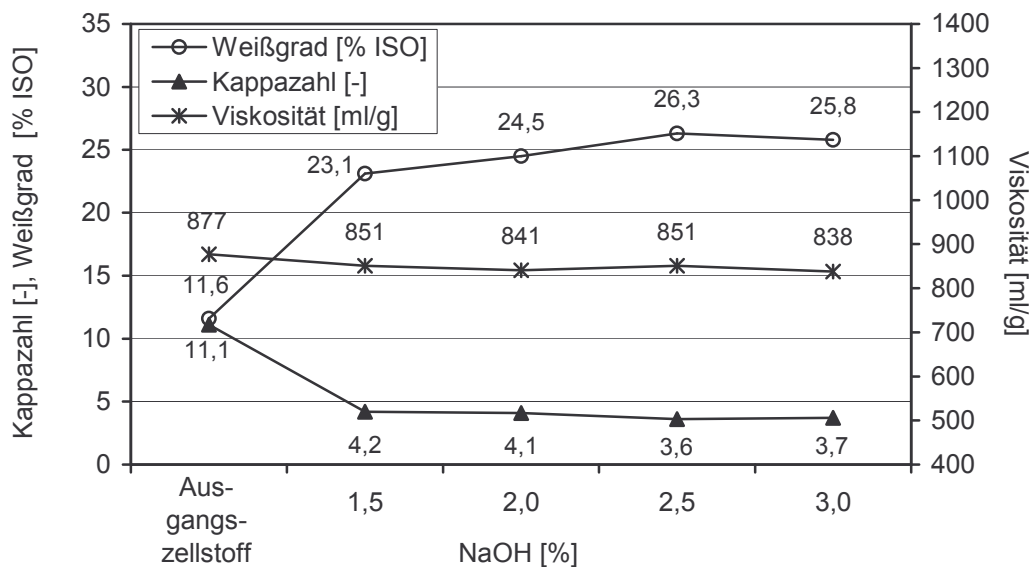


Abbildung 27: Einfluss der Alkalieinsatzmenge in der O_{NaOH} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

siehe Tabelle 20

Aufgrund der bereits ohne Zusätze hohen Selektivität der Sauerstoffstufe zeigen die in Abbildung 28 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% 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.

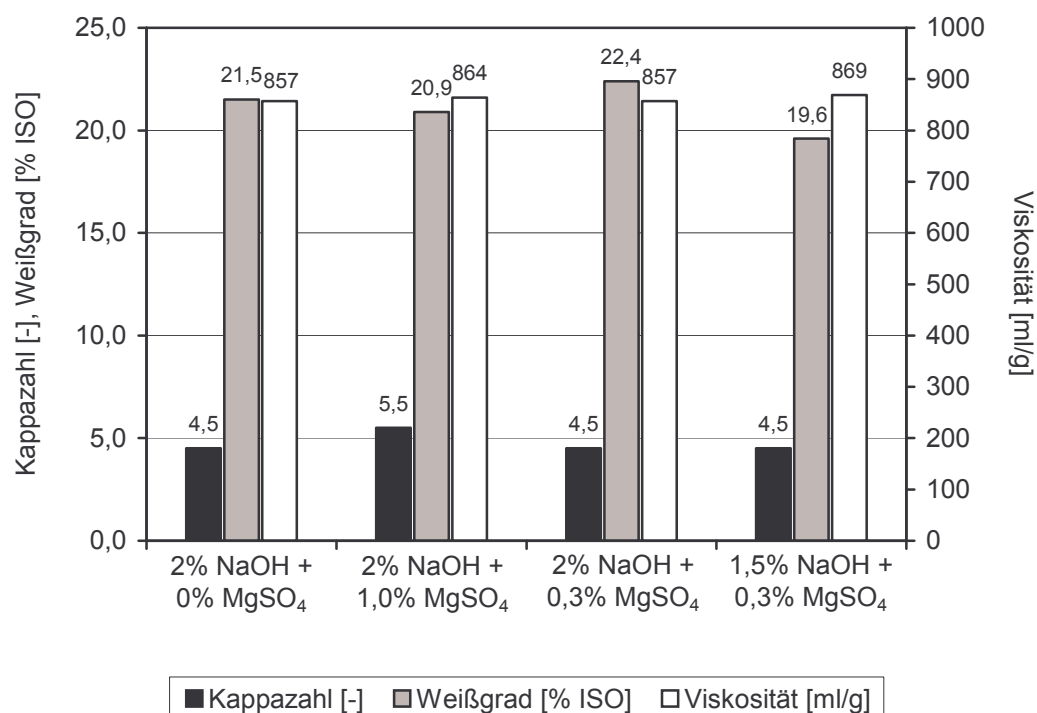


Abbildung 28: Einfluss unterschiedlicher MgSO_4 -Einsatzmengen in der O_{NaOH} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

siehe Tabelle 20

4.1.3.1.3 Vergleich mit anderen sauerstoffgebleichten Zellstoffen

Im Vergleich zu VH-ASAM- und VH-ASA-Zellstoffen sind VH-MEA-Zellstoffe schwer bleichbar. Aus Tabelle 21, 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.

Der niedrige Weißgrad und die schwere Bleichbarkeit der MEA-Zellstoffe hängen vermutlich mit den in Kapitel 2.4.3 beschriebenen Reaktionen zwischen MEA und den Holzkomponenten (z.B. Entstehung Schiffscher Basen) zusammen, die möglicherweise zur Einführung schwer bleichbarer chromophorer Gruppen in die Zellstoffe führen. In Analogie zu den bekannten Reaktionen von Formaldehyd mit Lignin, wäre es darüber hinaus denkbar, dass das bei der thermischen Zersetzung von MEA entstehende Acetaldehyd Reaktionen mit dem Lignin eingeht, die die Bleichbarkeit der Zellstoffe erschweren.

Tabelle 21: Qualität sauerstoffgebleichter VH-ASAM- und VH-ASA-Zellstoffe

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	
VH-ASAM	Komplexbildn.- Vorbehandl.	23,4/ 3,7	85	1518/ 845	37,5/ 68,7	
VH-ASA	mit MgSO ₄	19,4/ 5,7	71	1195/ 939	31,7/ 44,7	ROß- KOPF 2003
VH-ASA	ohne Additive	20,9/ 4,9	77	1141/ 816	33,6/ 51,8	

4.1.3.2 Buchenzellstoffe

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung der Sauerstoffbleiche von MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz diente der Zellstoff VH-MEA-Buche 1 mit folgenden Ausgangsparametern (Tabelle 22):

Tabelle 22: Charakterisierung des ungebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Bleiche

Kappazahl	Viskosität	Weißgrad	Ausbeute* ¹	R ₁₀	R ₁₈	Cellulose abs.	Cellulose rel.	Klason- Lignin	lösl. Lignin	DCM- Extrakt
[-]	[ml/g]	[% ISO]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
17,8	1134	18,3	45,5	87,2	90,1	86,3	89,9	1,73	1,02	0,29

x¹: incl. 0,3% Splitter; Ausgangszellstoff: VH-MEA-Bu 1; Vorhydrolyse: Aufheizzeit 20min; Aufschluss: Aufheizzeit 50min, T_{max} 165°C; Flotte 3,5:1; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

4.1.3.2.1 MEA als Bleichalkali

In der ersten Versuchsreihe wurde eine in einem weiten Bereich zwischen 20% und 800% variierende MEA-Einsatzmenge mit einer unterschiedlichen Stoffdichte (12% und 20%) und Reaktionstemperatur (90°C und 105°C) kombiniert. Zur Selektivitäts- bzw. Weißgradsteigerung wurde zusätzlich eine Peroxid verstärkte MEA-Sauerstoffstufe getestet. Versuchsbedingungen und Analysendaten der Sauerstoffstufe unter Verwendung von MEA als Bleichalkali sind Tabelle 23 zu entnehmen.

Tabelle 23: 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% H₂O₂, übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Der Einfluss einer unterschiedlichen MEA-Einsatzmenge auf die Sauerstoffbleiche von VH-MEA-Buchenzellstoffen bei einer Stoffdichte von 12% und einer Reaktionstemperatur von 90°C ist in Abbildung 29 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 korreliert mit der 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 Zellstoffs vor der Sauerstoffstufe.

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.

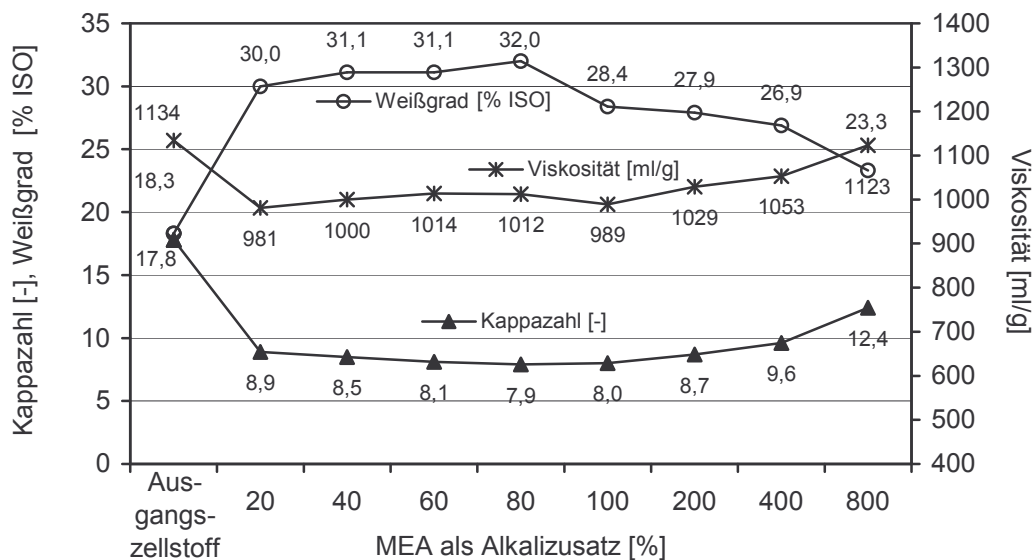


Abbildung 29: Einfluss der Alkalieinsatzmenge in der O_{MEA} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

siehe Tabelle 23

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 MOSKOVTSSEV und CHUPKA (1981) auf der antioxidativen Wirkung von MEA, in deren Folge der oxidative Abbau der Kohlenhydrate inhibiert wird. Nach dieser Theorie wird die Konzentration

kohlenhydratangreifender Radikale in Gegenwart von MEA 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 (FRAUENKRON et al. 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 begünstigen. 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.

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 Komplexbildung von Übergangsmetallen beruht. Ähnliches gilt für Triethanolamin (TEA), das sich lediglich durch Ersatz der beiden Stickstoffwasserstoffatome durch Ethanol von MEA unterscheidet. Nach SJÖSTRÖM und VÄLTILÄ (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 (GUSTAVSON und SWAN 1975, ERICSSON et al. 1971, SJÖSTRÖM und VÄLTILÄ 1972), wurde dies bei den von SJÖSTRÖM und VÄLTILÄ (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 von unterschiedlichen MEA-Einsatzmengen zwischen 20-80% ist in Abbildung 30 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 Feuchtfilm verringert wird. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser wird die Zugänglichkeit der Fasern für Sauerstoff dadurch 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 gesteigert 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.

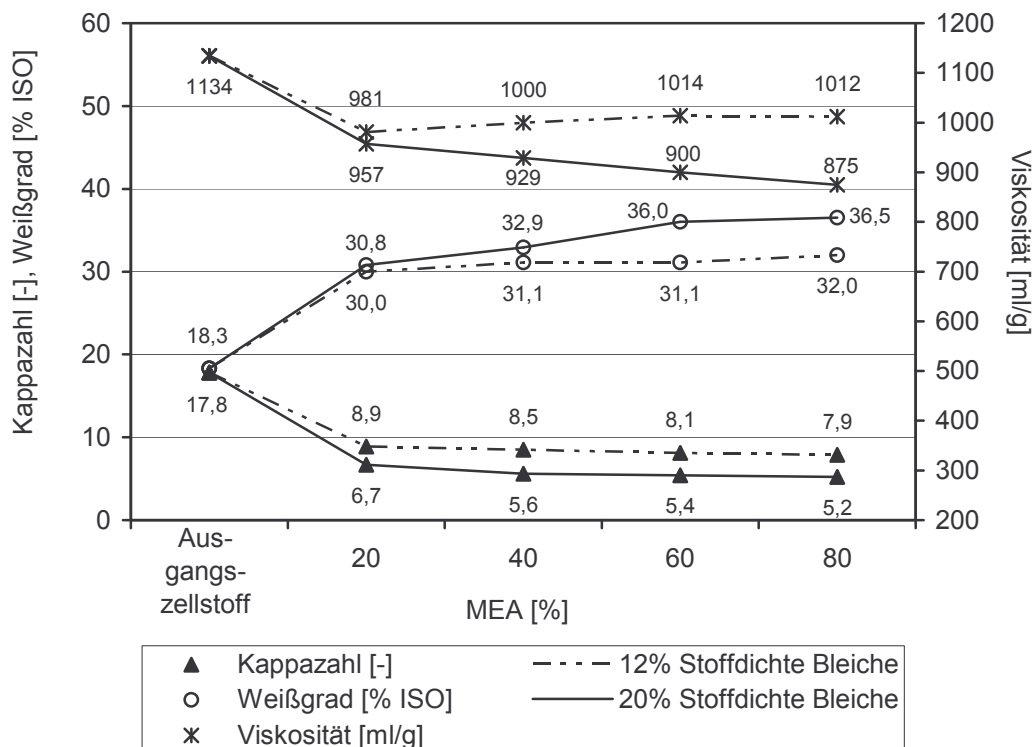


Abbildung 30: Einfluss der Stoffdichte in der O_{MEA} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit von der Alkalieinsatzmenge

siehe Tabelle 23

Nach 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 31 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 Selektivitätssteigerung beruht dabei hauptsächlich auf einen Anstieg der Viskosität um knapp 40 Einheiten, während die Delignifizierung um 0,2 Kappzahlen verstärkt wird. Der Weißgrad erhöht sich dabei um lediglich ca. 1% auf 32,8%.

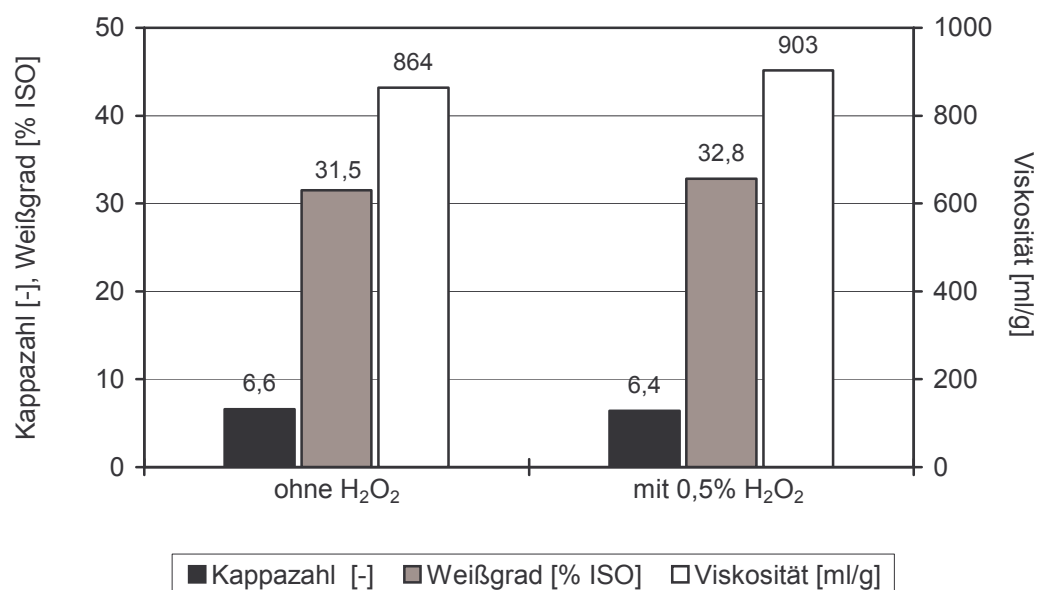


Abbildung 31: O_{MEA} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit und ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid

siehe Tabelle 23

4.1.3.2.2 NaOH als Bleichalkali

Um die Eignung von MEA im Vergleich zu NaOH als Bleichalkali zu untersuchen, wurde in einer zweiten Untersuchungsreihe 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 24 dargestellt.

Tabelle 24: 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 32 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 vom NaOH-Einsatz 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) und ZIMMERMANN (1996) 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 erreichen.

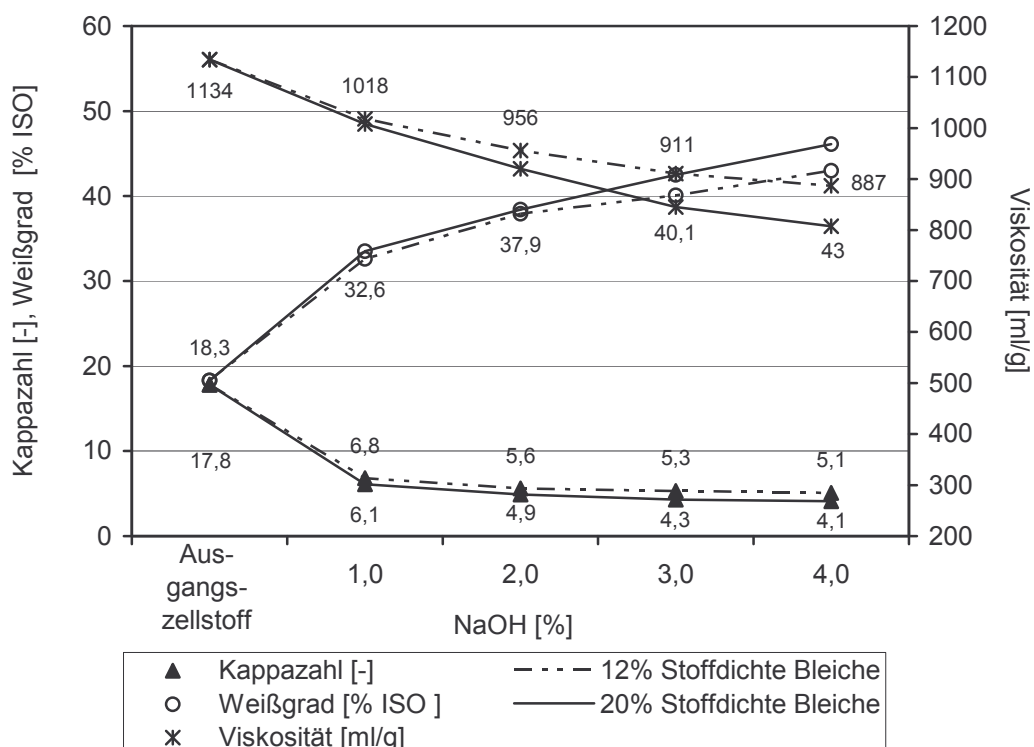


Abbildung 32: Einfluss der Stoffdichte in der O_{NaOH} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit von der Alkalieinsatzmenge

siehe Tabelle 24

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 33, in der das Verhältnis zwischen Kappazahl und Viskosität für die 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 unter Anwendung von MEA nicht erreicht werden, da eine weitere Erhöhung der Stoffdichte technisch nicht praktikabel ist.

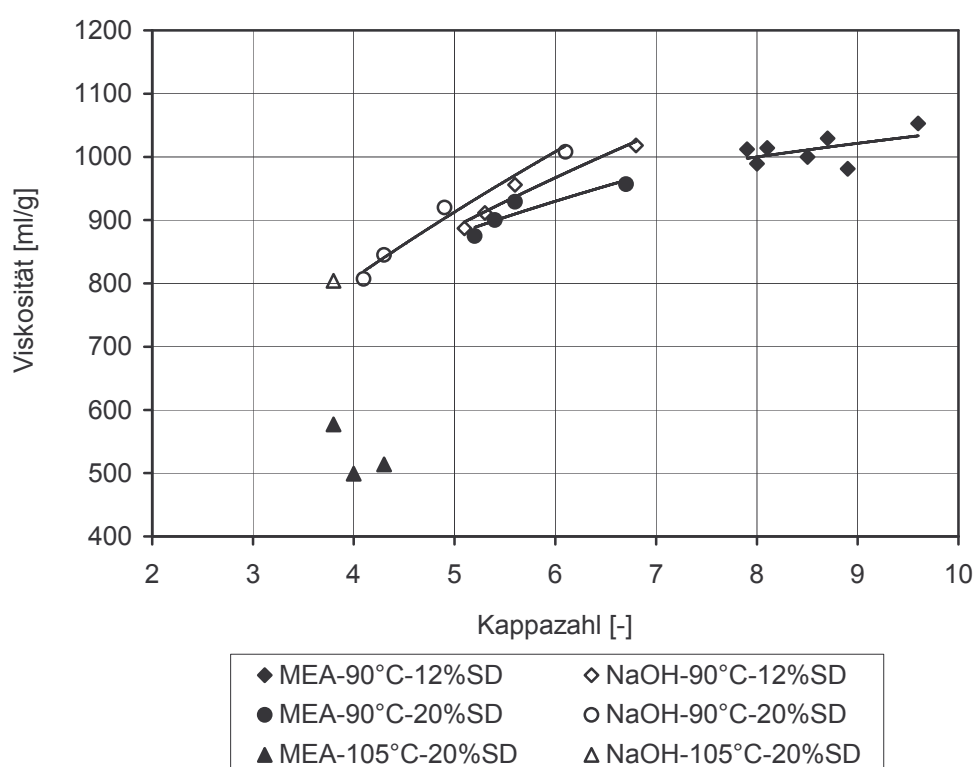


Abbildung 33: Selektivität der O_{MEA} - und O_{NaOH} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz im Vergleich

siehe Tabelle 23 und Tabelle 24

Unabhängig vom verwendeten Bleichalkali kann die Delignifizierung 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.

Aus Abbildung 34, 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.

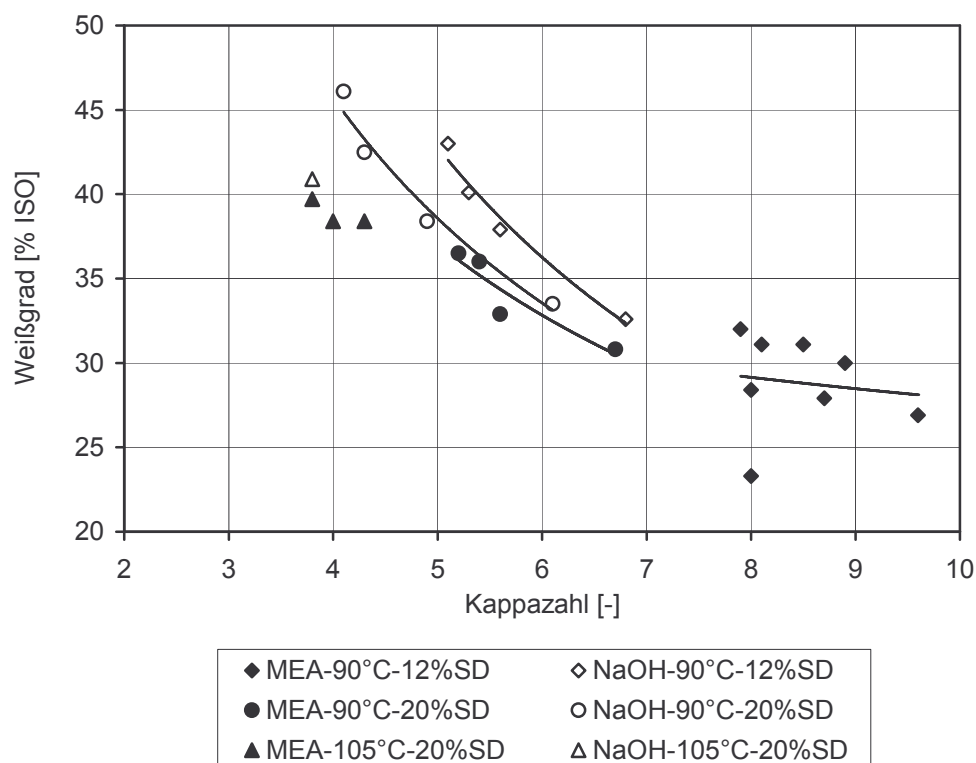


Abbildung 34: Verhältnis zwischen Weißgrad und Kappazahl in der O_{MEA} - und O_{NaOH} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz im Vergleich

siehe Tabelle 23 und Tabelle 24

4.1.3.2.3 Vergleich mit 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 25 dargestellt. Detaillierte Angaben zur Bleiche dieses Referenzzellstoffs finden sich in Tabelle 66 im Anhang. Vergleichsdaten zur Sauerstoffbleiche eines VH-ASAM-Zellstoffs aus Buchenholz wurden aus GAUSE (1994) entnommen.

Tabelle 25: 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

x¹: 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 35 hervorgeht, weisen VH-MEA-Zellstoffe angesichts des bereits im ungebleichten Ausgangszellstoff ungünstigeren Verhältnisses von Kappazahl zu Viskosität 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 36).

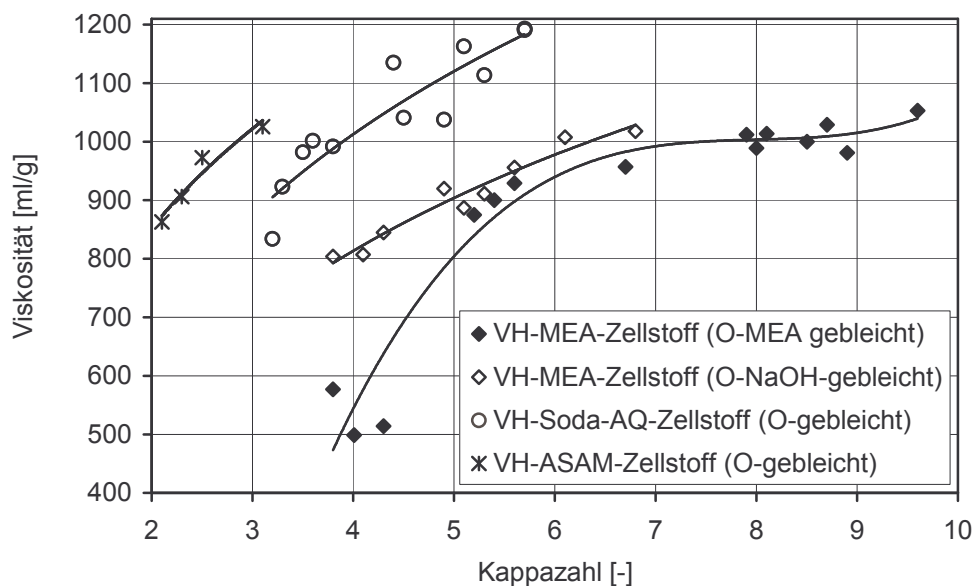


Abbildung 35: Verhältnis von Viskosität zu Kappazahl sauerstoffgebleichter VH-MEA-, VH-Soda-AQ- und VH-ASAM-Chemiezellstoffe aus Buchenholz

siehe Tabelle 19, Tabelle 20, Tabelle 66 und Tabelle 67

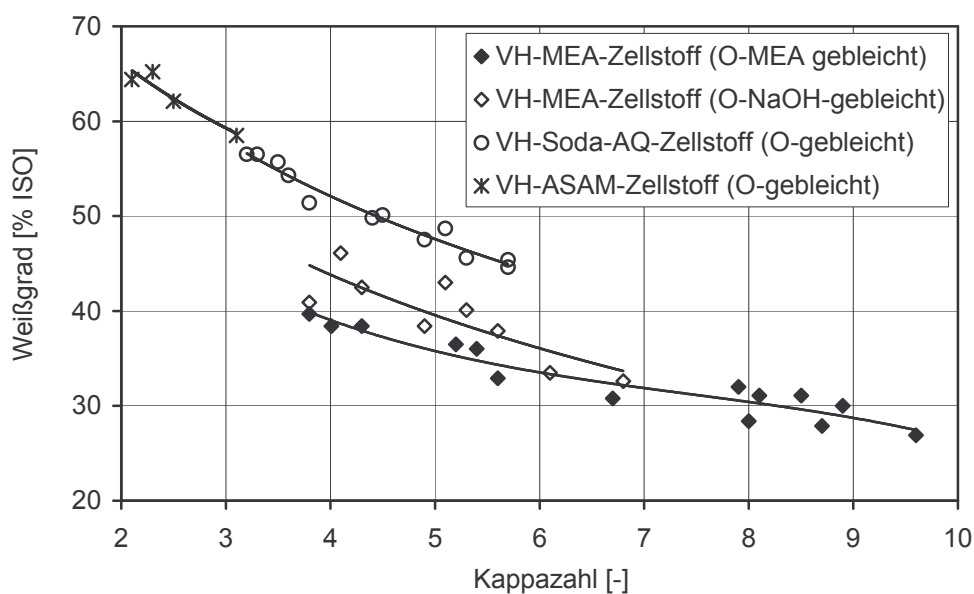


Abbildung 36: Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl sauerstoffgebleichter VH-MEA-, VH-Soda-AQ- und VH-ASAM-Chemiezellstoffe aus Buchenholz

siehe Tabelle 19, Tabelle 20, Tabelle 66 und Tabelle 67

4.1.3.3 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 Zellstoffe ausreichend.
- Im Hinblick auf die Selektivität weist die Sauerstoffstufe mit MEA und NaOH 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 ist der DP-Abbau in den MEA-Zellstoffen während der Sauerstoffstufe sowohl bei Anwendung von MEA als auch von NaOH geringer
- Im Vergleich zu nach anderen Verfahren hergestellten Chemiezellstoffen ist die Erhöhung des Weißgrades der Zellstoffe während der Sauerstoffstufe gering, 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 eine kontrollierte Einstellung der Viskosität auf das für die Weiterverarbeitung gewünschte Niveau genutzt werden kann (Buchenzellstoffe).

4.1.4 Endbleiche der O₂-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Fichtenholz

Die Endbleichbarkeit von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz wurde anhand einer ODP_(O)DP- und einer OQ(P_O)DEDP-Sequenz getestet.

Als Ausgangsmaterial wurden zwei unter Einsatz von jeweils 10% und 60% MEA sauerstoffvorgebleichte Fichtenzellstoffe ausgewählt. Die Ausgangsdaten der Zellstoffe sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: 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	47,4	VH-Fi 43-O _{10%} MEA5
60	7,5	809	23,7	46,1	VH-Fi 43-O _{60%} MEA9

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

4.1.4.1 ODP_(O)DP-Sequenz

D₁-Stufe

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 ClO₂-Einsatzmenge im Bereich zwischen 0,6% und 1,4% in 0,2%-Schritten unter konstanten Standardbedingungen variiert. Aus Abbildung 37 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 ClO₂-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%.

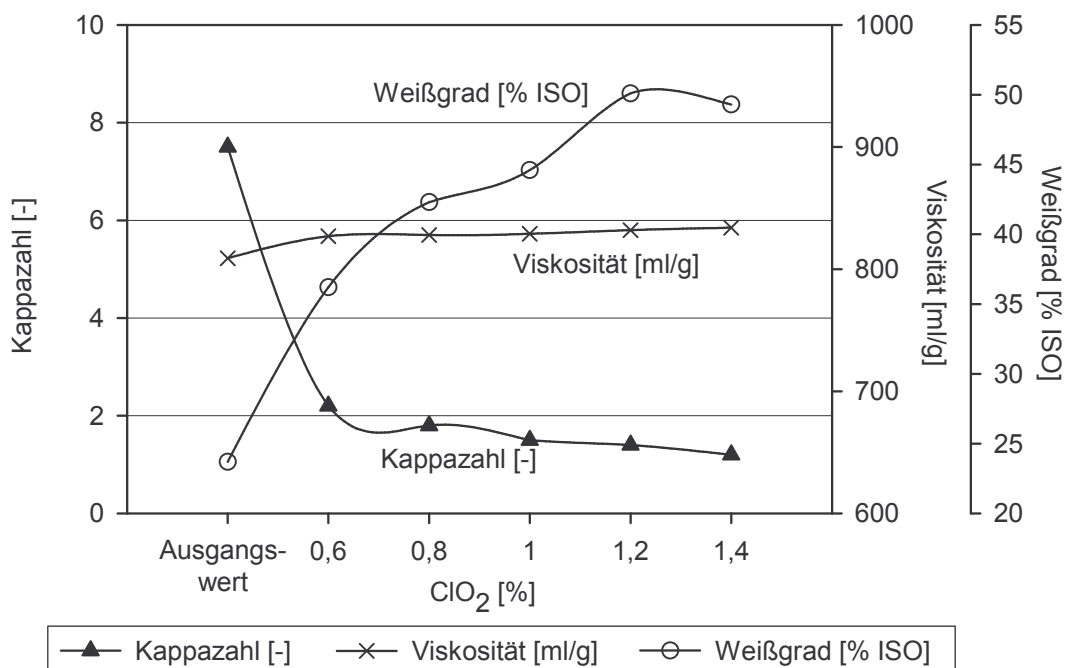


Abbildung 37: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die OD-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 68 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 38 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 aufwiesen, wurde sowohl eine einfache P-Stufe als auch eine mit Sauerstoff verstärkte P_O -Stufe nach einer D-Stufe mit unterschiedlichen ClO_2 -Einsatzmengen untersucht. Die Qualität der Zellstoffe nach der P- und P_O -Stufe ist in Abbildung 39 dargestellt.

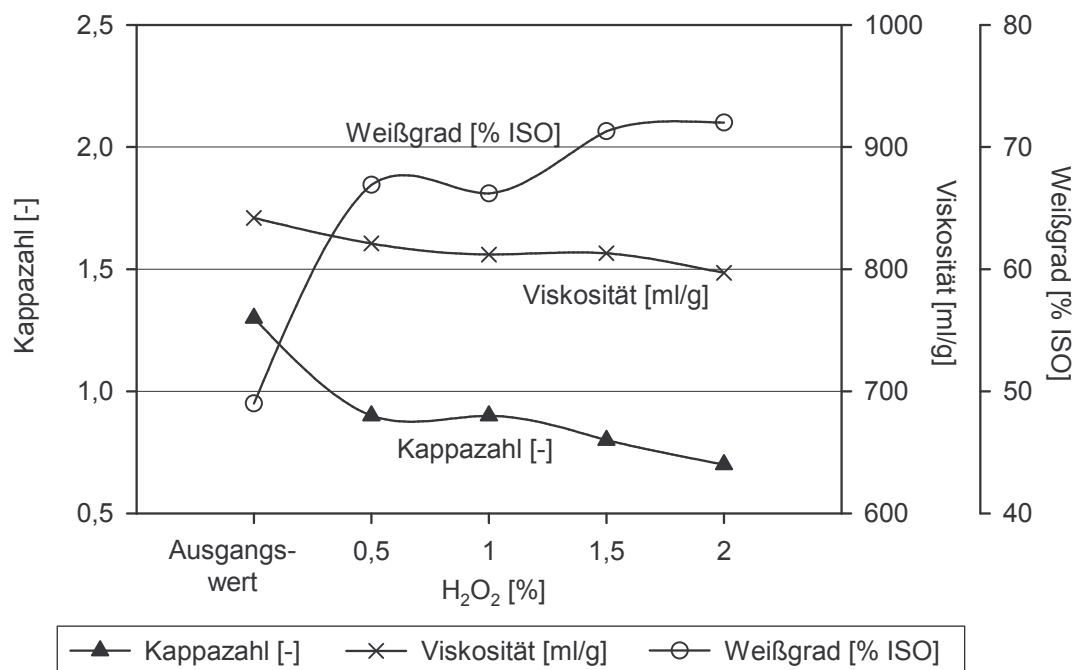


Abbildung 38: Einfluss der Wasserstoffperoxideinsatzmenge in der P-Stufe auf die ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 69 im Anhang

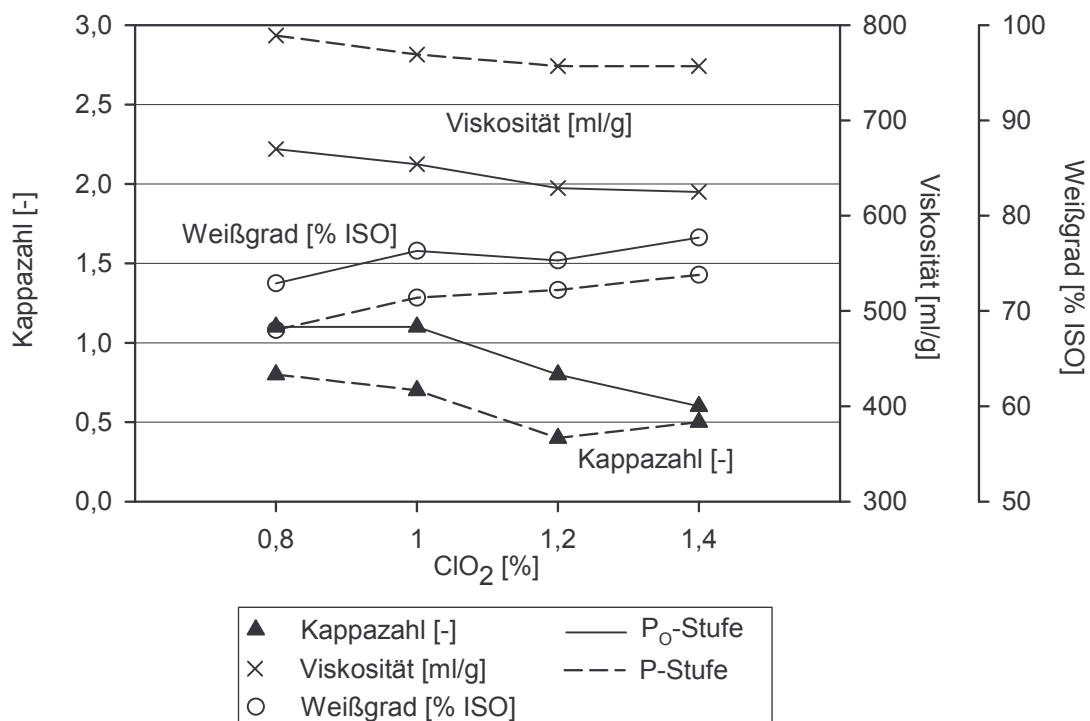


Abbildung 39: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die ODP- und OD(P₀)-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

P-Stufe: 1,5% H₂O₂; P₀-Stufe: 1,5% H₂O₂, 14% Stoffdichte; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 69 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. Angesichts des drastischen DP-Abfalls ist der Weißgradgewinn gering. Im Vergleich zur P_O-Stufe ist die Delignifizierung in der P-Stufe aufgrund der geringeren Peroxidzersetzung besser (siehe Peroxidverbrauch in Tabelle 69 im Anhang).

D₂- und P₂-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 45 in Tabelle 12 beschriebenen Standardbedingungen gewählt. Der Chlordioxideinsatz in der D₂-Stufe wurde im Bereich zwischen 0,2% und 1,6% variiert, wobei die Zellstoffe nach Einsatz von 0,2%, 0,6% und 1% ClO₂ in der letzten Stufe jeweils mit 2% Peroxid gebleicht wurden.

Während der Restligningehalt bei einer Einsatzmenge über 0,6% bzw. 1% ClO₂ 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 40). 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 sehr hohem Bleichaufwand verwirklicht werden, was 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.

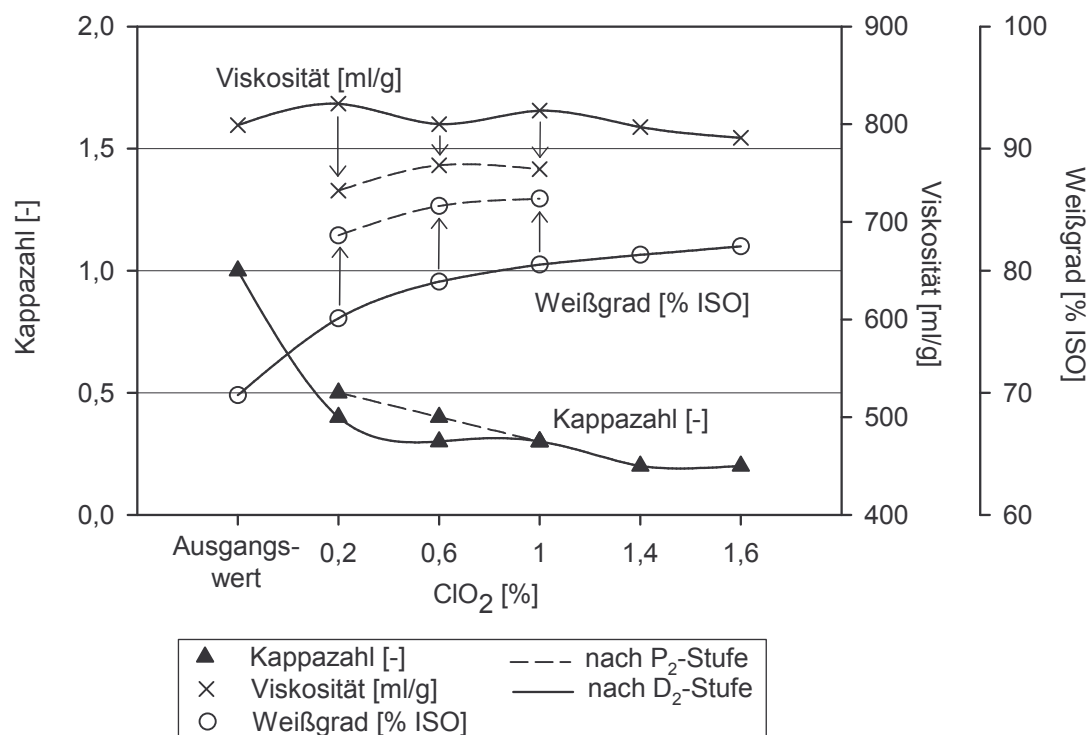


Abbildung 40: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D₂-Stufe auf die ODPDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

D₁-Stufe: 60°C; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 70 und Tabelle 71 im Anhang

4.1.4.2 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 Bleiche 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 und einer Stoffdichte von 14% unter Zusatz von 1% H₂O₂.

Der Einfluss unterschiedlicher MEA-Einsatzmengen in der O-Stufe auf die Eigenschaften der Zellstoffe nach der Q- und P_O-Stufe ist in Abbildung 41 dargestellt.

Während der O_{10%MEA}-vorgebleichte Zellstoff nach der Q-Stufe zunächst eine höhere Kappazahl aufwies, wurde in der P_O-Stufe überproportional mehr Lignin entfernt, so dass beide Zellstoffe nach der OQ(P_O)-Bleiche eine ähnliche Kappazahl aufwiesen. Auch die Viskositäten der beiden Zellstoffe lagen auf ungefähr dem gleichen Niveau. Nachdem der O_{60%MEA}-vorgebleichte MEA-Zellstoff bereits nach der O-Stufe einen höheren Weißgrad aufwies, wurde 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

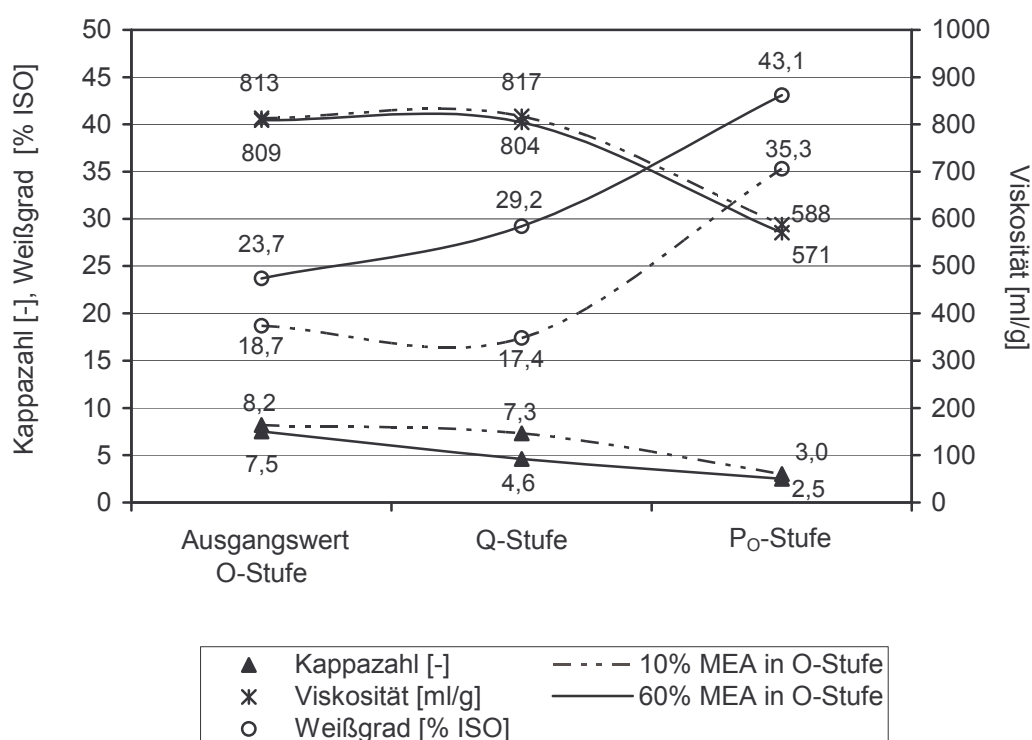


Abbildung 41: Einfluss der MEA-Einsatzmenge in der Sauerstoffvorbleiche auf die OQ(P_O)-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Q-Stufe: 0,2% DTPA; P_O-Stufe: 98°C, 14% Stoffdichte; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 72 und Tabelle 73 im Anhang

sauerstoffgebleichte Zellstoff wurde dazu in einer sauerstoffverstärkten P-Stufe mit unterschiedlichen Mengen MgSO_4 und DTPMPA versetzt. Als Referenz wurde die P_0 -Stufe zusätzlich ohne Additive durchgeführt. Wie aus Abbildung 42 ersichtlich, bewirkt der Zusatz von Stabilisierungsmitteln einen Anstieg der Zellstoffviskosität um mindestens 100 Einheiten auf über 600 ml/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 unter alleinigem 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 37) wird ein höherer Weißgrad erzielt. Die Zellstoffe weisen jedoch niedrigere Viskositäten bei höheren Kappazahlen auf. Die Untersuchungen der weiteren Bleichstufen erfolgten anhand eines in großer Charge unter Zusatz von MgSO_4 und DTPMPA unter entsprechenden Bedingungen peroxidgebleichten Zellstoffs.

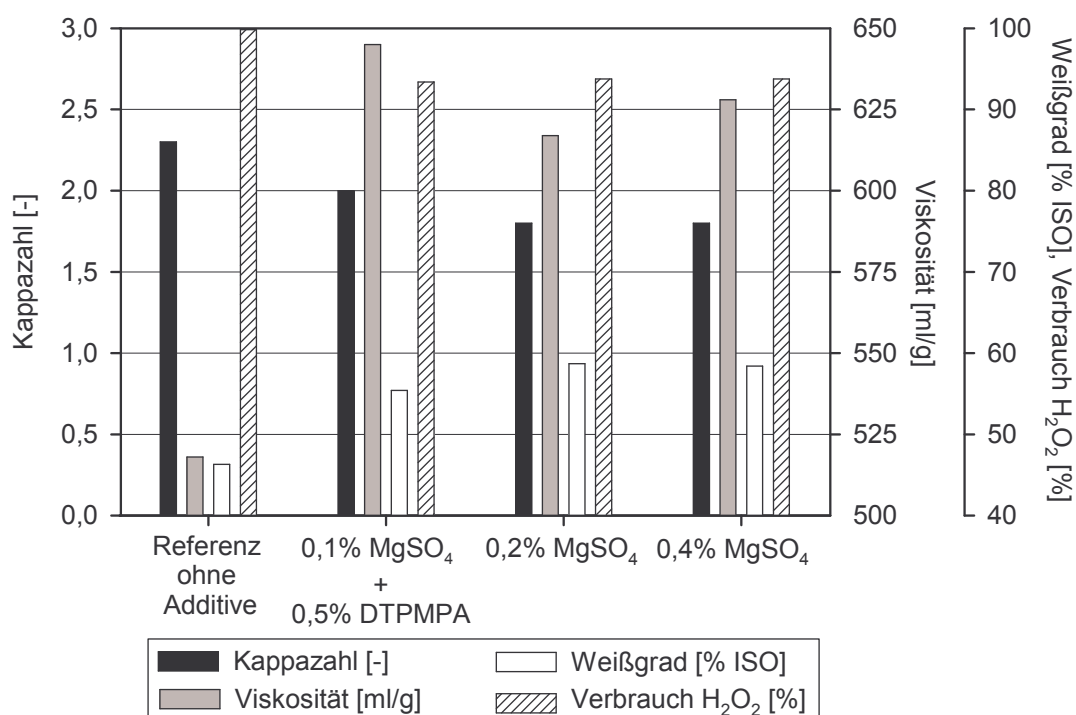


Abbildung 42: Einfluss eines Zusatzes von MgSO_4 und DTPMPA in der P_0 -Stufe auf die OQ(P_0)-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

P_0 -Stufe: 98°C; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 73 im Anhang

D₁-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 Chlordioxideinsatzmengen in 0,5%-Schritten zwischen 0,5% und 2,5% unter sonst konstanten Standardbedingungen getestet. Aus Abbildung 43 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 40 ml/g reduziert wird. Gleichzeitig kann der Weißgrad von 53% auf Werte zwischen 70% und 80% deutlich erhöht werden. Da die Chemikalieneinsatzmenge aus wirtschaftlichen Gründen gering gehalten werden sollte, wurde eine Großcharge mit 0,5% ClO₂ hergestellt, an der weitere Bleichstufen getestet wurden.

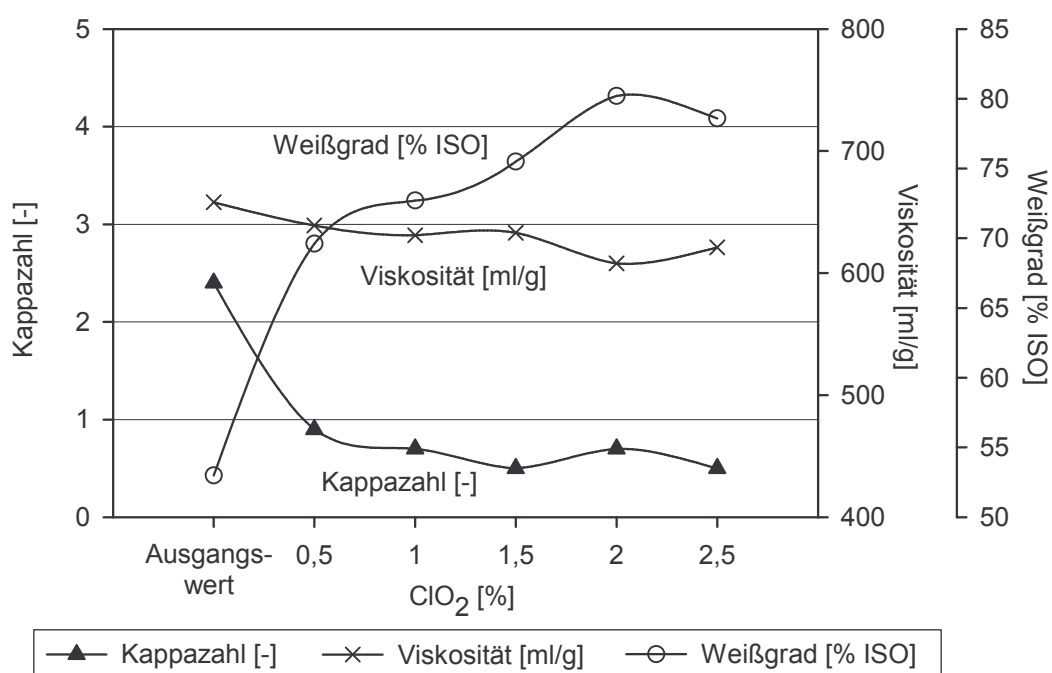


Abbildung 43: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die OQ(P_O)D-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 74 im Anhang

E-, D₂- 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% ClO₂ getestet. Als letzte Stufe erfolgte eine Peroxidbleiche unter einheitlichen Bedingungen mit 0,5% Peroxid. Abbildung 44 veranschaulicht die Ergebnisse dieser DEDP-Abschlusssequenz, in der der Ligningehalt auf das für Chemiezellstoffe erforderliche Niveau (Kappazahl <0,3) 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 erhaltenen mäßigen Viskositätswerte jedoch eine geringe Viskosität auf, die eine Anwendung dieser Zellstoffe lediglich für niedrigviskose Qualitäten ermöglicht.

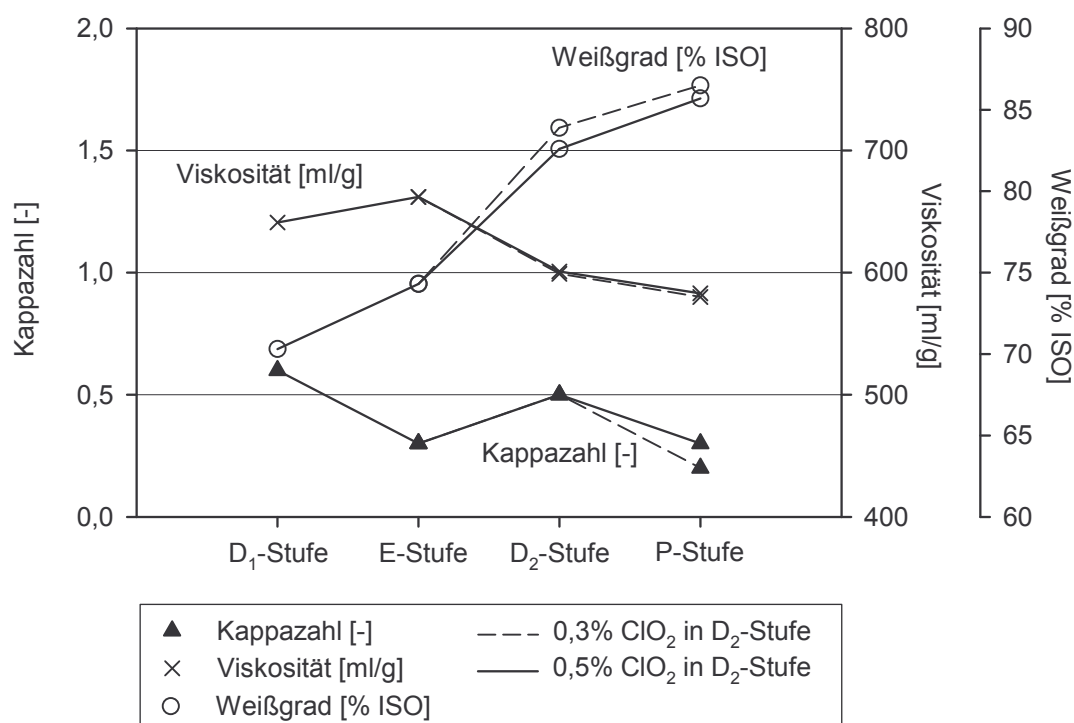


Abbildung 44: DEDP-Bleiche von OQ(P₀)-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz mit unterschiedlicher Chlordioxideinsatzmenge in der D₂-Stufe

E-Stufe: 1% NaOH; P-Stufe: 0,5% H₂O₂, 1% NaOH; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 75 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 R₁₀- und R₁₈-Werten zum Ausdruck (Tabelle 27). Mit einem R₁₀-Wert von 86,7% und einem R₁₈-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 27: 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

4.1.5 Endbleiche der O₂-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz

Die Endbleichbarkeit eines mit Sauerstoff unter Zusatz von MEA vorgebleichten MEA-Zellstoffs wurde anhand der 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 28 dargestellt.

Tabelle 28: Sauerstoffgebleichter VH-MEA-Chemiezellstoff aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen

Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	R ₁₀ [%]	R ₁₈ [%]	Cellulose abs. [%]	Hemicel. abs. [%]	Cellulose rel. [%]	Hemicel. rel. [%]	Bezeichnung
5,5	899	35,9	44,1	85,7	88,5	87,2	8,4	91,3	8,8	VH-MEA-Bu 1-O1

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

4.1.5.1 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, GODSAY und PEARCE 1984). 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 (STAEHLIN 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% ClO₂ 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 lag.

Abbildung 45 zeigt den Verlauf der Ozonstufe in Abhängigkeit von der Ozoneinsatzmenge. Die Kappazahl wurde 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 konnte. In ihren Untersuchungen zur Bleiche von Papierzellstoffen stellten WANG (1982), GODSAY und PEARCE (1984), KORDSACHIA (1984), OLTSMANN (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.

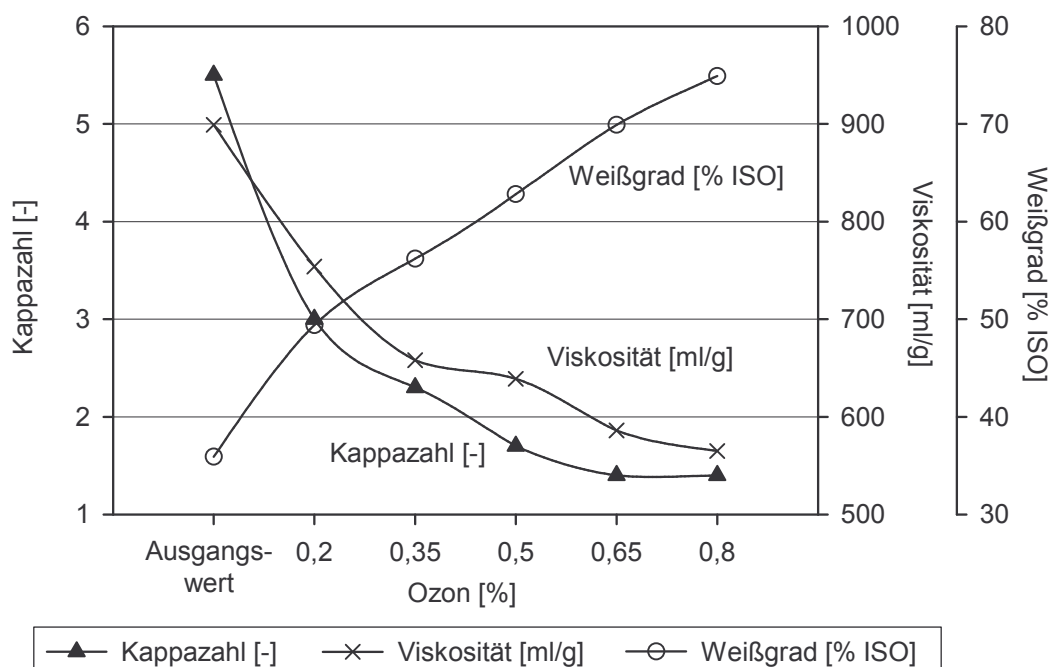


Abbildung 45: Einfluss der Ozoneinsatzmenge in der Z-Stufe auf die OAZ-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 76 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 gerechnet werden. Der massive Angriff auf die Kohlenhydrate des Holzes während der Ozonstufe beruht auf autoxidativen Abbaureaktionen über einen radikalischen Kettenmechanismus und auf die 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 46 wird die Selektivität der anschließenden QP- und DP-Endbleiche in Abhängigkeit von der 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 47, 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 von 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 nicht wahrscheinlich. Im Hinblick auf die Zellstoffviskosität, die insbesondere in der Ozonstufe stark

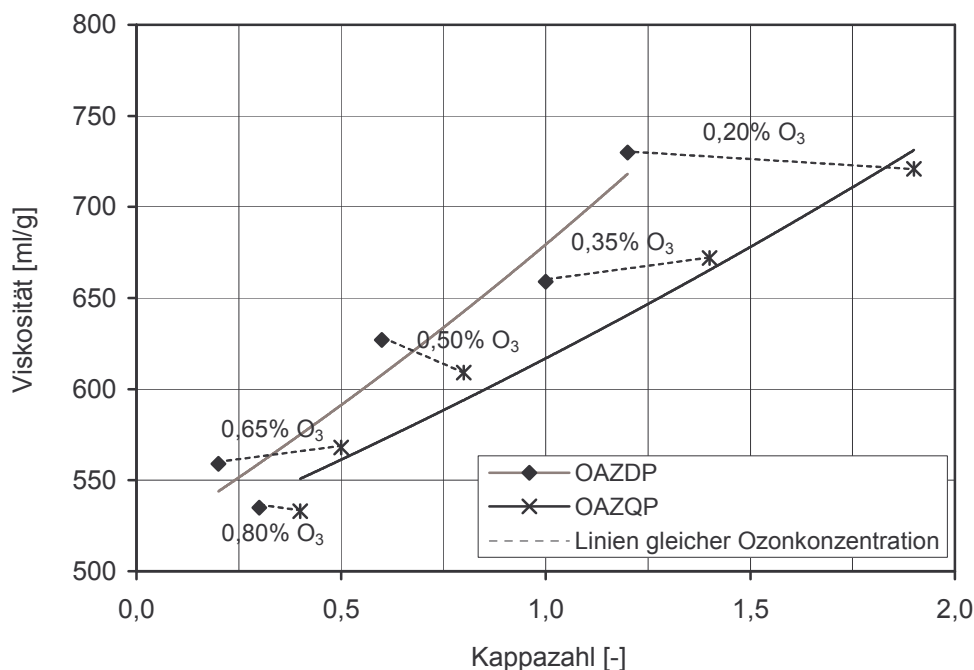


Abbildung 46: Selektivität der QP- bzw. DP-Bleiche von unter gleichen Bedingungen OAZ-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

QP-Sequenz: P-Stufe: 0,1% MgSO₄, 120min; siehe Tabelle 77 im Anhang; DP-Sequenz: D-Stufe: 0,3% ClO₂, 0,1% DTPA; siehe Tabelle 78 im Anhang; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

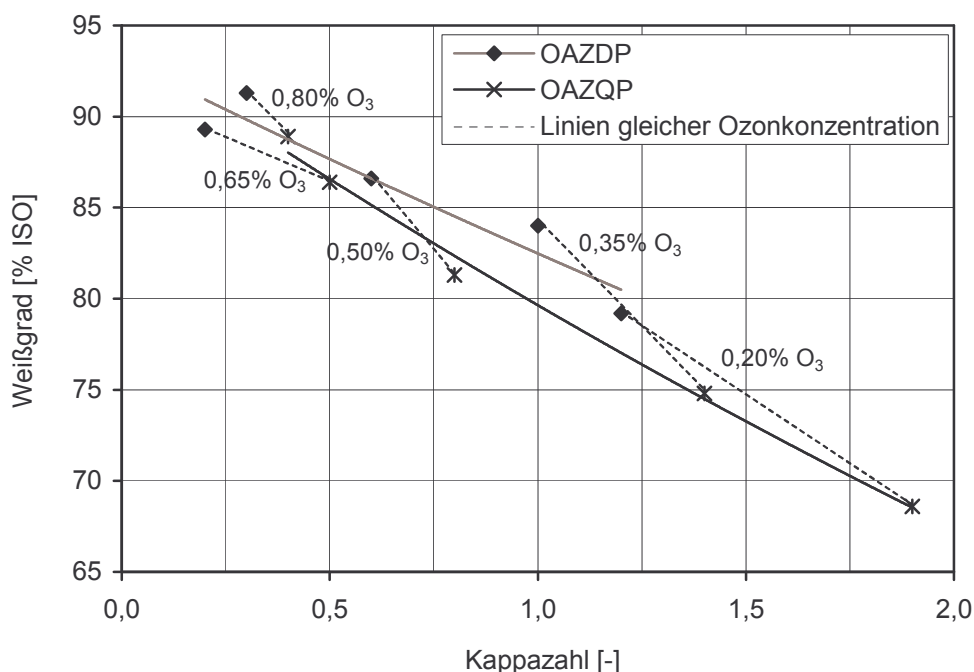


Abbildung 47: Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl nach der QP- bzw. DP-Bleiche von unter gleichen Bedingungen OAZ-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

QP-Sequenz: P-Stufe: 0,1% MgSO₄; siehe Tabelle 77 im Anhang; DP-Sequenz: D-Stufe: 0,3% ClO₂, 0,1% DTPA; siehe Tabelle 78 im Anhang; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

reduziert wird, weisen die Zellstoffe beider Sequenzen niedrige Werte unter 600ml/g auf, was eine Anwendung der MEA-Zellstoffe lediglich für niedrigviskose Qualitäten erlaubt.

4.1.5.2 ODPDP-Bleiche

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 einer variablen ClO_2 -Einsatzmenge in der D-Stufe auf die ODP-Sequenz
- (c) Einfluss einer variablen ClO_2 -Einsatzmenge in der D₂-Stufe auf die ODPDP-Sequenz in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der ClO_2 -Einsatzmenge in der D₁-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 vom pH-Wert ist in Abbildung 48 dargestellt.

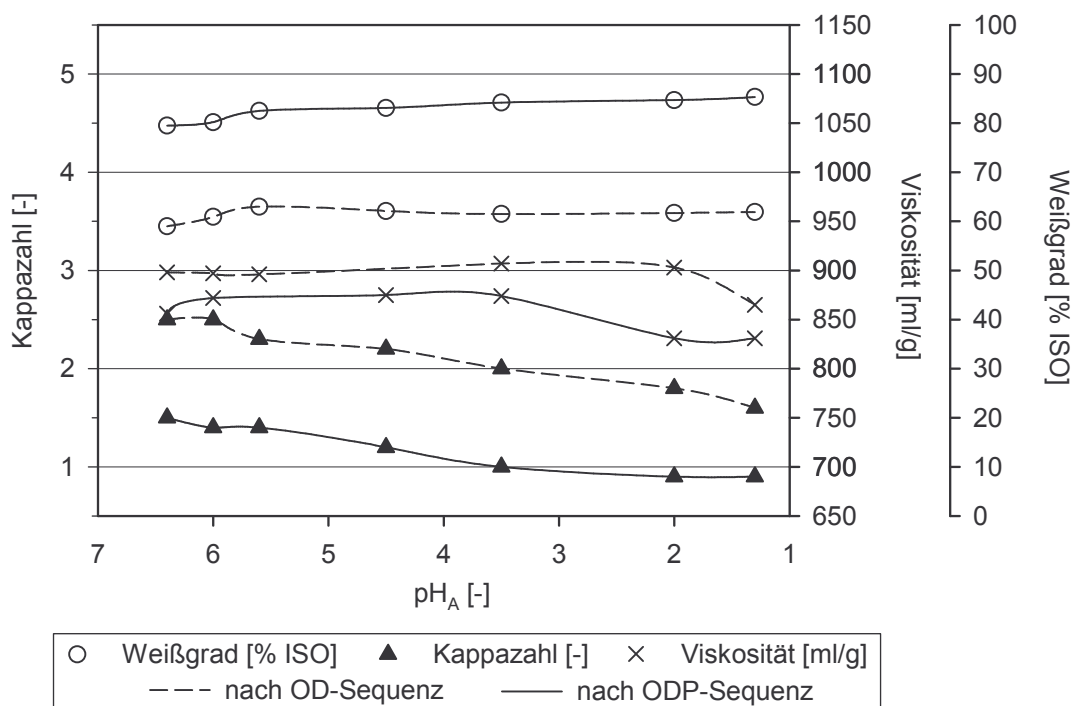


Abbildung 48: Einfluss des Anfangs-pH-Wertes in der D-Stufe auf die ODP-Bleiche von VH-MEA-Zellstoffen aus Buchenholz

D-Stufe: 0,1% DTPA; P-Stufe: 0,1% $MgSO_4$; siehe Tabelle 79 und Tabelle 80 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 ansteigender Acidität werden offensichtlich verstärkt Schwermetalle aus dem Zellstoff entfernt, wodurch sich der Chemikalienverbrauch in der anschließenden Peroxidbleiche verringert (Peroxidverbrauch siehe Tabelle 80 im Anhang).

(b) 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 49 veranschaulicht die Abhängigkeit der Zellstoffqualität von der ClO_2 -Einsatzmenge.

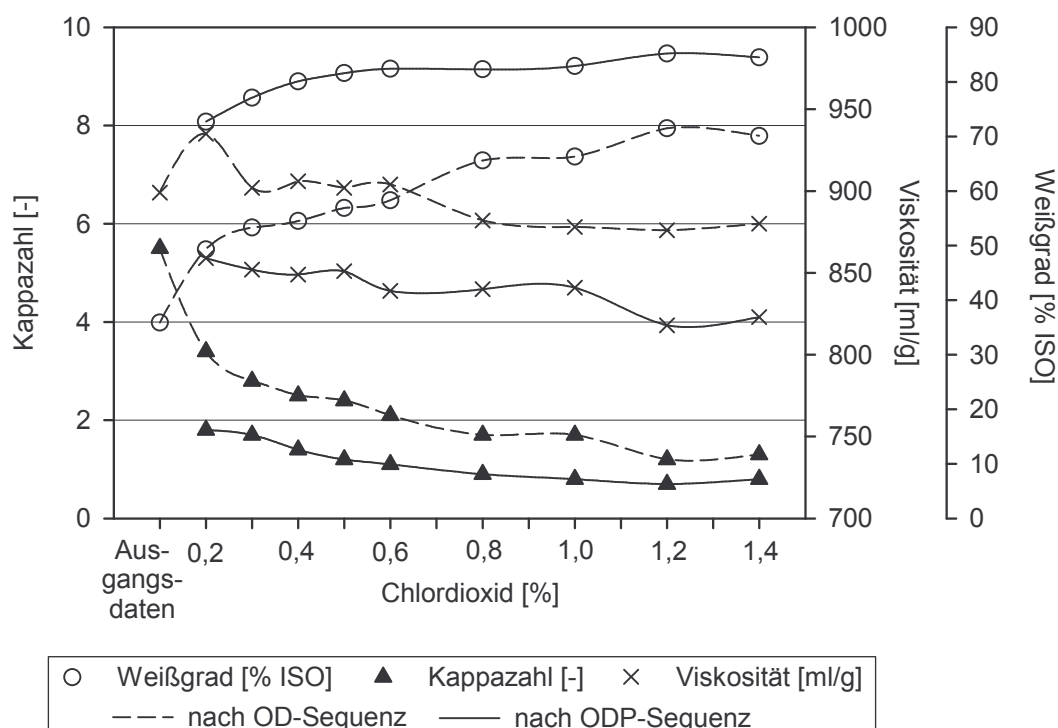


Abbildung 49: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

D-Stufe: 0,1% DTPA; P-Stufe: 0,1% MgSO_4 ; siehe Tabelle 79 und Tabelle 80 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 niedermolekularer 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 ClO₂-Einsatzmenge stetig angehoben werden kann, nimmt die Weißgradsteigerung in der P-Stufe in Abhängigkeit von der ClO₂-Einsatzmenge ab. Ab einer ClO₂-Zugabe von etwa 0,5% wird der Weißgrad auch bei hoher ClO₂-Einsatzmenge nur langsam von 82% auf maximale Werte bis 85% angehoben. Bemerkenswert ist der nahezu vollständige Verbrauch des eingesetzten Chlordioxids auch bei hohen ClO₂-Einsatzmengen bis 1,4% (siehe Tabelle 79 im Anhang).

(c) Einfluss einer variablen ClO₂-Einsatzmenge in der D₂-Stufe auf die ODPDP-Sequenz in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der ClO₂-Einsatzmenge in der D₁-Stufe

Die Herstellung des für die weiteren Bleichstufen erforderlichen Ausgangszellstoffs erfolgte unter Verwendung von 0,6% ClO₂ in der ersten D-Stufe, gefolgt von einer P-Stufe unter Standardbedingungen. Die Daten dieses Ausgangszellstoffs sind in Tabelle 29 dargestellt. In der zweiten D-Stufe wurde der Einfluss einer variierenden ClO₂-Einsatzmenge von 0,2%, 0,4% und 0,6% bei unterschiedlicher Acidität um pH=2 und pH=4 geprüft. Aus Abbildung 50, die den Einfluss unterschiedlicher Chlordioxideinsatzmengen in Abhängigkeit vom pH-Wert 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 vom pH-Wert 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 29: 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 ₂ O ₂ [%]	pH _A [-]	pH _E [-]
OD21	ODP21	0,6	1,1	872	80,8	-	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% MgSO₄; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

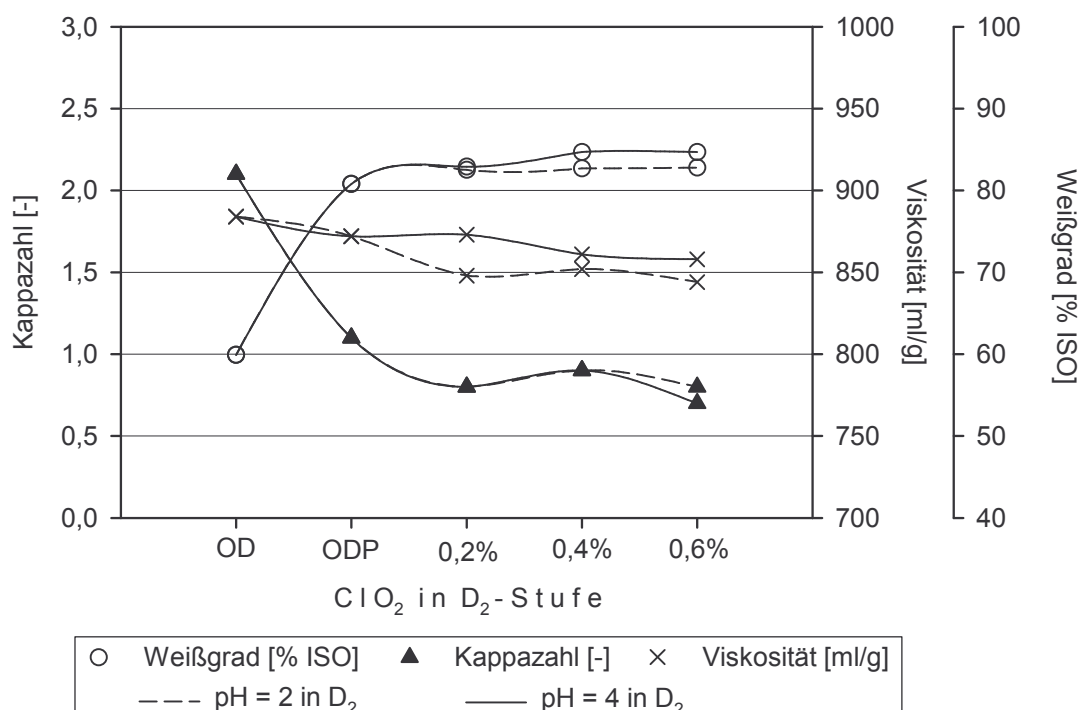


Abbildung 50: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in Abhängigkeit vom pH-Wert in der D₂-Stufe auf die ODPD-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz nach Einsatz von 0,6% ClO₂ in der D₁-Stufe

D₂-Stufe: 0,1% DTPA; P-Stufe: 0,1% MgSO₄; siehe Tabelle 81 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% ClO₂ in der ersten D-Stufe erneut getestet. Die Daten dieses Ausgangszellstoffs sind in Tabelle 29 dargestellt. In dieser Versuchsreihe wurden ClO₂-Einsatzmengen von 0,6%, 1% und 1,4% ClO₂ in der zweiten D-Stufe geprüft. Abbildung 51 zeigt, dass es auch mit einem Einsatz von je 1,4% ClO₂ 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 ClO₂ auch hier vollständig verbraucht (siehe Tabelle 81 im Anhang). Im Vergleich zur vorhergehenden Versuchsreihe führt der Einsatz von 1,4% ClO₂ in der ersten und 0,6% ClO₂ in der zweiten D-Stufe zu einem besseren Bleichergebnis als der Einsatz von 0,6% ClO₂ in der ersten und 1,4% ClO₂ in der zweiten D-Stufe. Auch bei Durchführung einer weiteren P-Stufe wird nach Einsatz von 0,6% ClO₂ ein Weißgrad von nur knapp über 90% erzielt. Während die Kappazahl

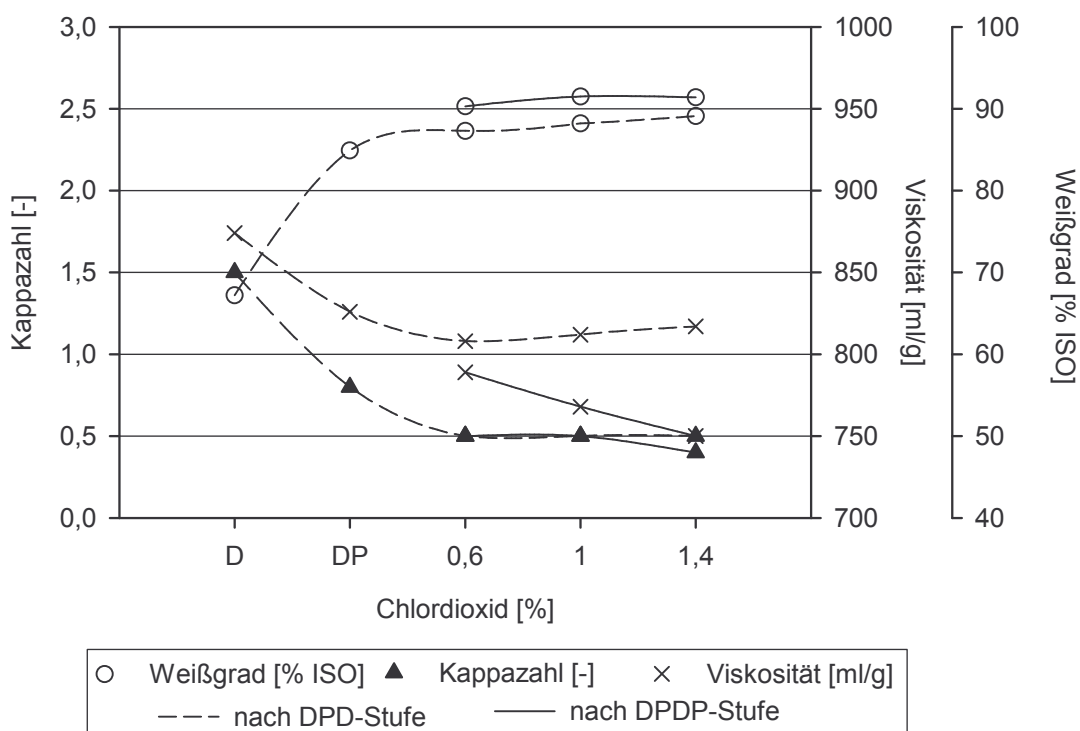


Abbildung 51: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D₂-Stufe auf die ODPDP-Bleiche von MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz nach Einsatz von 1,4% ClO₂ in der D₁-Stufe

D₂-Stufe: 0,1% DTPA; P₂-Stufe: 0,1% MgSO₄; siehe Tabelle 81 im Anhang
 übrige Reaktionsbedingungen: Standard

dabei kaum reduziert wird, sinkt die Zellstoffviskosität mit steigendem ClO₂-Einsatz auf 750ml/g ab. Im Vergleich zur untersuchten OAZDP-Sequenz mit ähnlichem Weißgrad und ähnlicher Kappazahl liegt die Viskosität jedoch auf einem deutlich höheren Niveau.

Die Endqualität des mit je 1,4% ClO₂ gebleichten Zellstoffs ist in Tabelle 30 dargestellt. Die Analyse des R₁₀- und R₁₈-Wertes zeigt, dass der R₁₀-Wert der Zellstoffe im Vergleich zum Ausgangswert nach dem Aufschluss durch die Bleiche nur geringfügig von 87,2% auf 88,0% erhöht wird. Dagegen steigt der R₁₈-Wert von 90,1% auf 93,4% an. Die hohe Differenz beider R-Werte deutet auf einen hohen Anteil niedermolekularer Kohlenhydratfragmente und 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 Homodispersität eingesetzt werden.

Tabelle 30: 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; D₁+D₂-Stufe: 1,4% ClO₂, 0,1% DTPA; P₁+P₂-Stufe: 0,1% MgSO₄; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

4.1.5.3 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 unter Anwendung der OAZQP-Sequenz und der 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 31 zusammengestellt.

Tabelle 31: 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	97,5	1,67	0,54	0,34
VH-Soda-AQ-O46b	4,5	1172	46,9	34,2	94,9	95,7	-	-	-

x¹: incl. 0,3% Splitter

Soweit im Folgenden nicht anders beschrieben, wurden die verschiedenen Bleichstufen unter den in Tabelle 12 auf Seite 45 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 82 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 sauerstoffvorbleichte 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 83 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 D₁-Stufe wurde einheitlich 1% Chlordioxid zugesetzt, gefolgt von einer weiteren E-Stufe mit 1% NaOH. Die letzte D₂-Stufe wurde einheitlich bei einer Einsatzmenge von 0,3% ClO_2 durchgeführt. Siehe Tabelle 84 im Anhang.

Das Verhältnis von Viskosität zu Kappazahl der endgebleichten VH-Soda-AQ- und VH-MEA-Zellstoffe ist in Abbildung 52 dargestellt. Im Vergleich zu den ozongeblichen 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 83 und Tabelle 84 im Anhang).

Im Vergleich zum OAZQP-gebleichten VH-MEA-Zellstoff weist der unter gleichen Bedingungen gebleichte Referenzzellstoff bei geringeren Ozoneinsatzmengen eine niedrigere Kappazahl und eine höhere Viskosität 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 von 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.

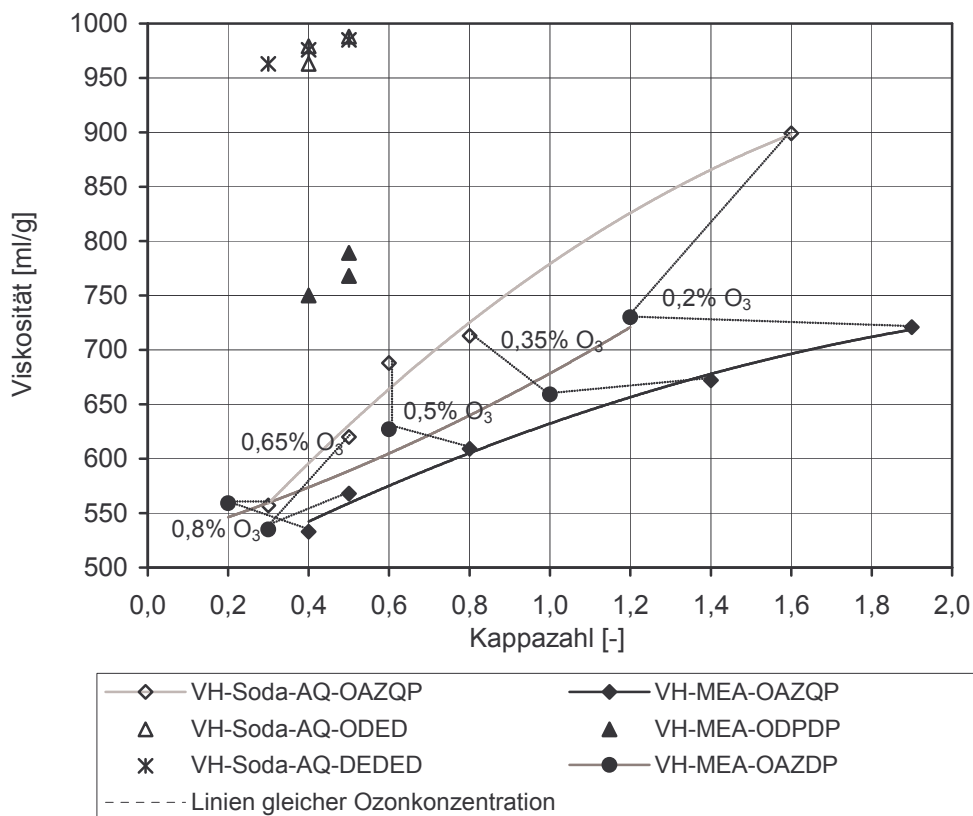


Abbildung 52: Verhältnis von Viskosität zu Kappazahl der endgebleichten VH-Soda-AQ- und VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz

In Abbildung 53 ist das Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl der verschiedenen Zellstoffe dargestellt. Ausgehend von einem bereits nach dem Aufschluss höheren 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.

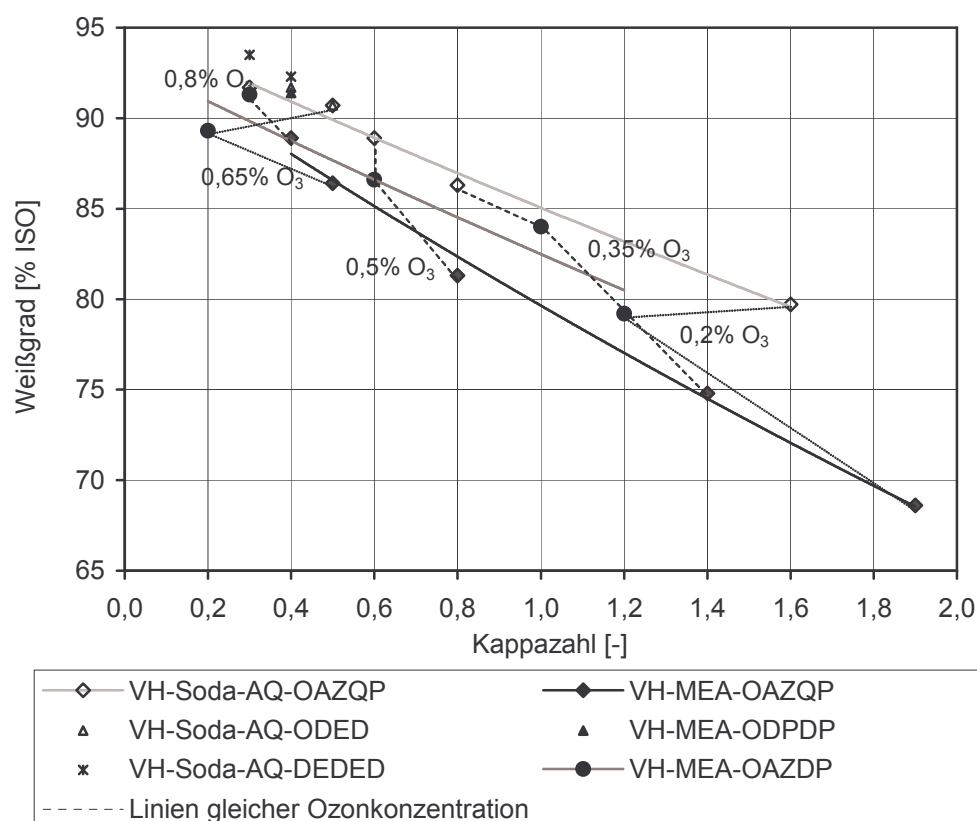


Abbildung 53: Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl der endgebleichten VH-Soda-AQ- und VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz

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 32 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 Anforderungen an die Reinheit und Homodispersität verwendet werden.

Tabelle 32: 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	-	-

4.1.6 Alkaliextraktion

Da die Hemicellulosen aufgrund der hohen Selektivität von MEA gegenüber Lignin 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. 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 Mannangehalt 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 5-10%igen NaOH-Lösung und einer Reaktionsdauer zwischen 3-15min durchgeführt. Die niedrigen Temperaturen ermöglichen einen hohen Quellungsgrad der Cellulose und eine selektive Entfernung der in der Natronlauge löslichen Hemicellulosen. Da die Quellung verhältnismäßig schnell verläuft, ist die Reaktionsdauer nur von geringem Einfluss auf das Extraktionsergebnis. 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 70-145°C durchgeführten Heißalkaliextraktion werden etwa 4-12% NaOH eingesetzt. Während die Entfernung niedermolekularer Hemicellulosen bei Temperaturen unter 50°C auf physikalischen Reaktionen (Quellung) beruht, wird die Herauslösung der Hemicellulosen bei höheren Temperaturen hauptsächlich auf chemische Abbaureaktionen zurückgeführt, wobei der Polymerisationsgrad der Zellstoffe durch die um ca. 50°C einsetzenden Peeling-off-Reaktionen nicht maßgeblich beeinflusst wird. 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 (RYDHOLM 1965, HINCK et al. 1985).

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 33 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 33: 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

x¹: 0% Splitter; VH-Bedingungen: 1% H₂SO₄ (VH-MEA 5) bzw. 0,5% H₂SO₄ (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 bestimmen 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 54, 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% 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.

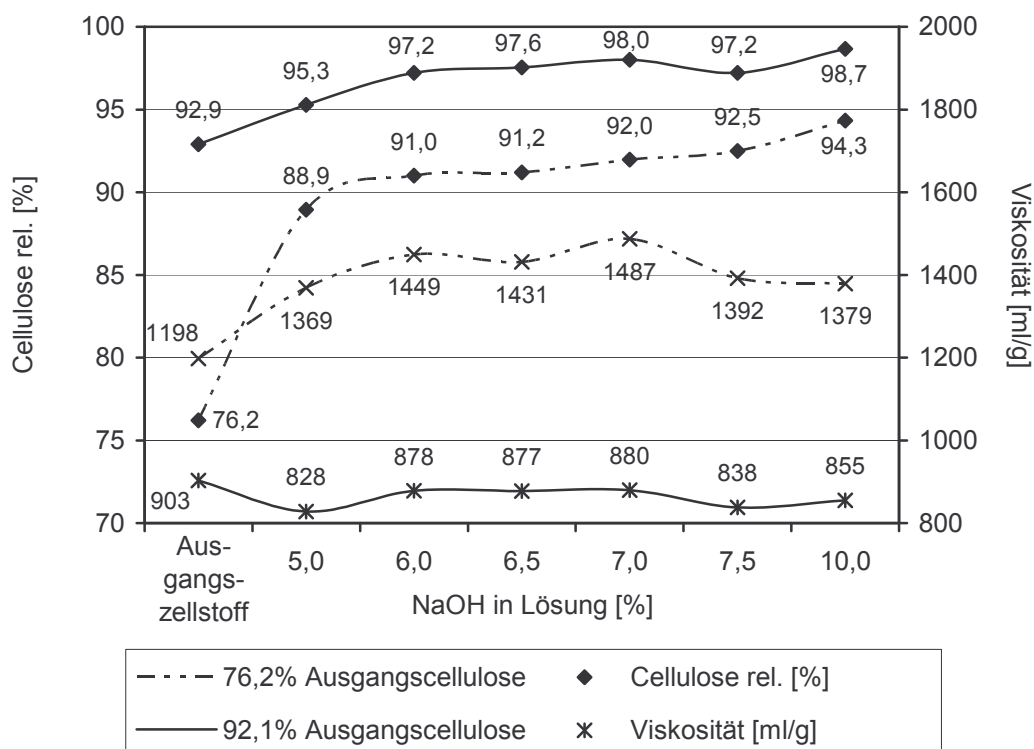


Abbildung 54: Einfluss der NaOH-Konzentration in der Alkaliextraktion auf den Cellulosegehalt und die Viskosität von unterschiedlich vorhydrolysierten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Reaktionsbedingungen: Temperatur 35°C, 60min, Flotte 10:1, siehe Tabelle 85 im Anhang

Der VH-MEA-Zellstoff mit höherer Ausgangsviskosität und niedrigerer Reinheit von 76,2% erreicht 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 89-92% zu erreichen, ist eine NaOH-Konzentration von 6-7% notwendig. Bemerkenswert ist der starke Anstieg der Zellstoffviskosität von 1198ml/g auf Werte zwischen 1369-1487ml/g. Dieser DP-Anstieg resultiert aus der Entfernung niedermolekularer Hemicellulosen, wodurch die Viskosität nach der Alkaliextraktion insgesamt ansteigt. Im Unterschied dazu nimmt die Viskosität im Zellstoff mit höherem Ausgangscellulosegehalt aufgrund alkalischer Hydrolysereaktionen geringfügig ab. Die Entfernung eines größeren Hemicellulosenanteils aus dem Zellstoff mit

niedrigerem Ausgangscellulosegehalt macht sich auch in einer stärkeren Reduktion der Gesamtzellstoffausbeute bemerkbar. Beide Zellstoffe besitzen nach der Alkaliextraktion mit Werten zwischen 38-42% ähnliche Ausbeuten (siehe Tabelle 85 im Anhang). Wie aus Abbildung 55 ersichtlich, werden die Kappazahl und der Weißgrad nach einer Alkaliextraktion verbessert, wobei diese beiden Parameter durch eine ansteigende NaOH-Konzentration nahezu unbeeinflusst bleiben. Die verbesserte Kappazahl und der erhöhte Weißgrad resultieren aus der Herauslösung von Restligninanteilen, die wahrscheinlich über kovalente Bindungen mit den Hemicellulosen verknüpft sind und daher mit in Lösung gehen.

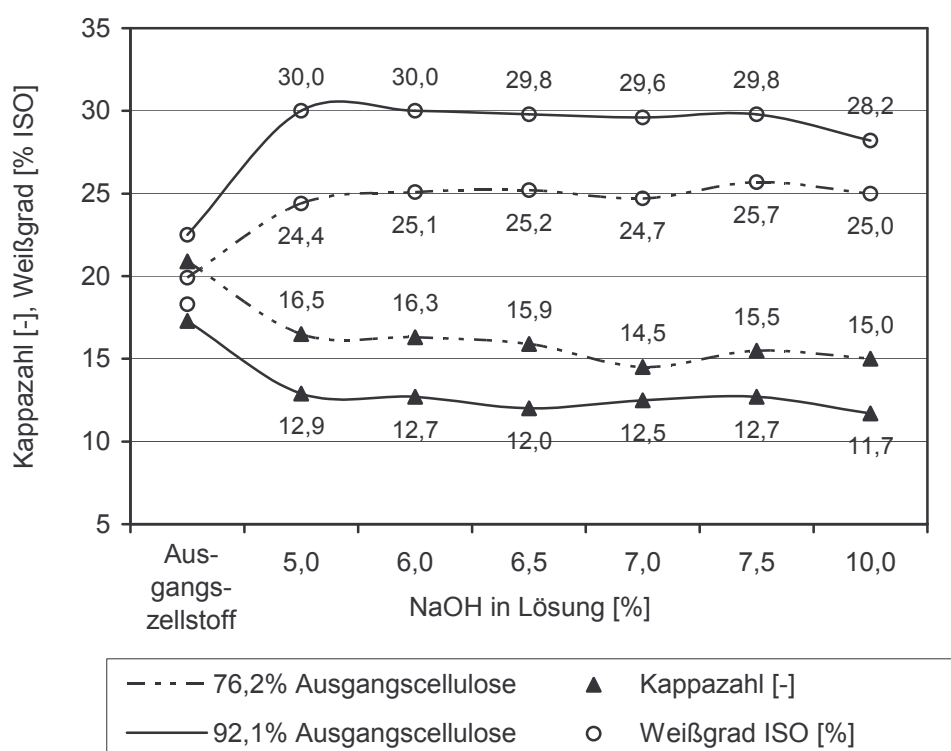


Abbildung 55: Einfluss der NaOH-Konzentration in der Alkaliextraktion auf die Kappazahl und den Weißgrad von unterschiedlich vorhydrolysierten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Reaktionsbedingungen: Temperatur 35°C, 60min, Flotte 10:1, siehe Tabelle 85 im Anhang

Der Einfluss eines unterschiedlichen Flottenverhältnisses von 10:1, 20:1 und 40:1 wurde unter Anwendung einer 10%igen NaOH-Lösung bei einer Temperatur von 35°C untersucht. Wie aus Tabelle 34 ersichtlich, werden Reinheit, Kappazahl, Viskosität und Weißgrad der Zellstoffe durch unterschiedliche Flottenverhältnisse nicht beeinflusst. Der Rückstand steigt in beiden Ausgangszellstoffen mit ansteigendem Flottenverhältnis dagegen an.

Tabelle 34: 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	-
	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	-
	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

Da in der Heißalkaliextraktion die gleichen Abbaureaktionen ablaufen wie im alkalischen Soda- und Kraftprozess, kann die Reinheit bei alkalisch aufgeschlossenen Zellstoffen durch eine Alkaliextraktion bei höheren Temperaturen nicht wesentlich verbessert werden. Die Heißalkaliextraktion wird daher nur bei Sulfitzellstoffen durchgeführt. Aus Tabelle 35 geht hervor, dass das Ergebnis der Alkaliextraktion durch eine Erhöhung der Temperatur von 35°C auf 70°C auch nach einer Delignifizierung mit MEA nicht maßgeblich verändert wird.

Tabelle 35: 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

Auch in Kombination mit einer Heißwasserwäsche bzw. einer Heißwasserwäsche unter Zusatz von Essigsäure kann die Reinheit der Zellstoffe nicht verbessert werden, wie aus Tabelle 36 ersichtlich ist.

Tabelle 36: 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 ₂ O kalt	98,31	1,25	0,45	90,93	7,5	-	-	30,4	-
	H ₂ O heiß	98,50	1,07	0,43	91,28	7,3	-	-	-	-
	H ₂ O heiß + Essigsäure	98,72	1,28	0,00	91,96	6,7	-	-	-	-
VH-MEA 8	H ₂ O kalt	93,84	3,92	2,23	84,05	10,4	14,4	1398	28,9	-
	H ₂ O heiß	94,54	3,66	1,80	88,55	6,3	-	-	-	-
	H ₂ O heiß + Essigsäure	93,47	4,55	1,99	81,94	12,3	-	-	-	-

Alkaliextraktion: 35°C Reaktionstemperatur, 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 56 und Abbildung 57 geht hervor, dass die Alkaliextraktion für beide Ausgangszellstoffe einen starken DP-Verlust in der anschließenden Sauerstoffstufe bewirkt, wobei dieser beim 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 Viskositätsabfall des alkaliextrahierten, hochreinen Zellstoffes in der D-Stufe jedoch immer noch sehr hoch. Der unter milderer Bedingungen vorhydrolysierte VH-MEA-Zellstoff weist nach der D-Stufe dagegen sehr hohe Viskositäten bei einem Cellulosegehalt von knapp 94% auf.

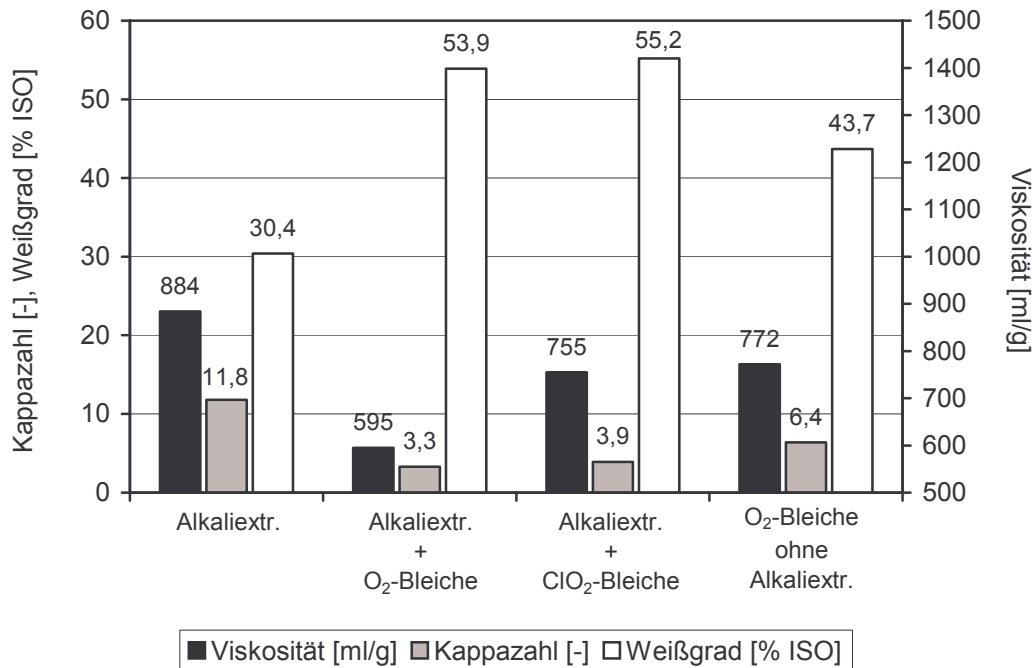


Abbildung 56: Einfluss der Alkaliextraktion auf die erste Sauerstoff- und Chlordioxidbleichstufe eines VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Buchenholz mit hohem Ausgangscellulosegehalt und niedriger Ausgangsviskosität

Alkaliextraktion: 10% NaOH in Lösung, 35°C, 60min, Flotte 40:1; O-Stufe: 2% NaOH; D-Stufe: 1,4% ClO₂; übrige Bleichbedingungen: Standard, siehe Tabelle 86 im Anhang

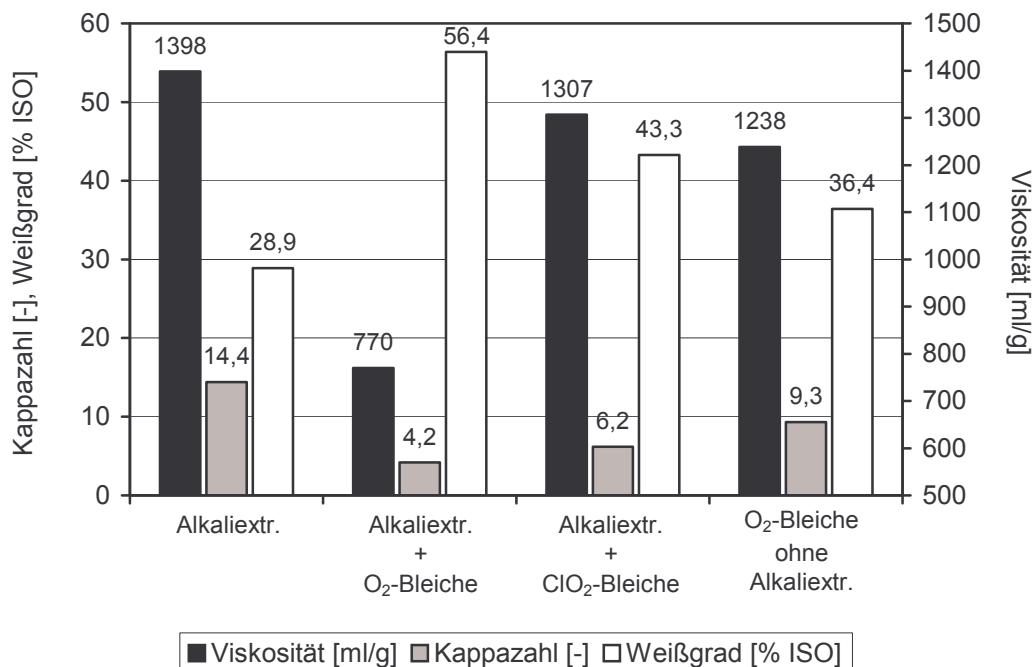


Abbildung 57: Einfluss der Alkaliextraktion auf die erste Sauerstoff- und Chlordioxidbleichstufe eines VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Buchenholz mit niedrigem Ausgangscellulosegehalt und hoher Ausgangsviskosität

Alkaliextraktion: 10% NaOH in Lösung, 35°C, 60min, Flotte 40:1; O-Stufe: 2% NaOH; D-Stufe: 1,4% ClO₂; übrige Bleichbedingungen: Standard, siehe Tabelle 86 im Anhang

Die Untersuchungen zeigen, dass mit Hilfe einer Alkaliextraktion hochreine Chemiezellstoffe mit einem Cellulosegehalt über 96% bei Anwendung des MEA-Verfahrens nur dann hergestellt werden können, wenn die Zellstoffe bereits nach dem VH-MEA-Aufschluss einen verhältnismäßig hohen Cellulosegehalt aufweisen, der die Einstellung drastischer Bedingungen in der Vorhydrolyse erfordert. Gleichzeitig kommt es in der anschließenden Sauerstoffbleiche zu einem starken DP-Verlust. Auf der anderen Seite können nach einer milderen Vorhydrolyse hochviskose Chemiezellstoffe geringerer Reinheit 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.

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 NaOH-Rückgewinnungsanlage 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.

4.1.7 Acetylierungs- und Derivatisierungstest

Zur Prüfung der Reaktivität von MEA-Zellstoffen wurden bei den Industriepartnern Acetylierungs- und Derivatisierungstests im Labormaßstab durchgeführt. Als Versuchsmaterial wurden zwei $\text{O}_{\text{NaOHDPD}}$ -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 37 zusammengestellt.

Tabelle 37: Charakterisierung der für die Acetylierungs- und Derivatisierungstests verwendeten VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz

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

Im Derivatisierungstest der Fa. Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG 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 38) 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 der MEA-Zellstoffe. Die kolloidale Trübung hängt vermutlich mit dem gegenüber der Referenzprobe höheren Hemicellulosegehalt und/ oder Magnesiumgehalt der Zellstoffe zusammen. Der hemicellulosenreichere Zellstoff erwies sich für eine Acetylierung aufgrund inhomogener Lösung als absolut ungeeignet.

Tabelle 38: Ergebnisse des Kleinacetylierungstests bei der Fa. Rhodia Acetow GmbH

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

x¹: Acetylierdauer Standardreferenzzellstoff 70 Minuten;

x²: Acetylierung aufgrund inhomogener Lösung nach 180 Minuten abgebrochen

4.2 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 Maße abbaut. Die stabilisierende Wirkung auf die Kohlenhydrate, die sich aufgrund der hohen Hemicellulosegehalte der Zellstoffe bei 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 Papierzellstoffherzeugung 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.

4.2.1 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 58 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 -Äryletherbindungen im Lignin gespalten werden, weniger leicht zugänglich ist (FREUDENBERG 1966, NIMZ 1966 und 1967). Eine 30-minütige Vordampfung 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 Temperaturniedrigung 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 kann jedoch durch den höheren Ligningehalt in den Zellstoffen verfälscht werden.

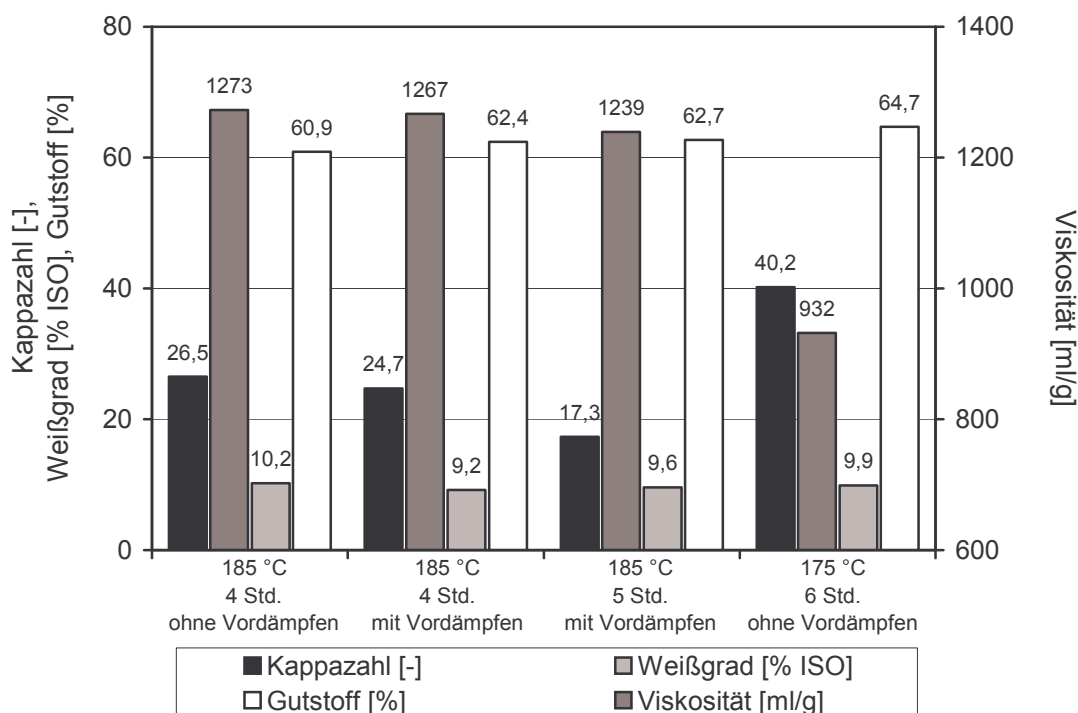


Abbildung 58: Einfluss unterschiedlicher Aufslusstemperatur und Aufschlussdauer auf den MEA-Aufschluss von Fichtenholz

0% Splitteranteil; Aufschlussbedingungen: 65-80min Aufheizen, Großkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard, siehe Tabelle 87 im Anhang

Die Qualität und chemische Zusammensetzung eines MEA-Papierzellstoffs im Vergleich zu Kraft-, ASAM- und Sulfitpapierzellstoffen ist in Tabelle 39 dargestellt. Im Hinblick auf den Aufschlussgrad und die Zellstoffviskosität weist der bei einer Aufslusstemperatur 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 höherer

Aufschlussgrad bei ähnlicher Viskosität erzielt. Die im ASAM-Verfahren erreichten hohen Zellstoffviskositäten können hingegen nicht erreicht werden. Der Weißgrad ist 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 Hemicellulosegehalt der Zellstoffe von über 31%, der in den anderen Zellstoffen nur etwa 14-19% beträgt. Wie aus Tabelle 40 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. Glucuronoxylan 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 39: Eigenschaften 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
Glucuronoxylan rel. [%]	8,6	7,6	8,0	5,3
Glucomannan rel. [%]	24,1	8,7	8,7	8,6
Versuchsnummer/ Quelle	37	verändert nach KNOBLAUCH et al. 2000		

Tabelle 40: 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
Glucuronoxylanabbau 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 et al. 2000, KNOBLAUCH et al. 2000 BACHNER et al. 1993	

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

4.2.2 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 Feuchtigkeitsgehalte der Hackschnitzel

Aus Abbildung 59, in der die Eigenschaften der Zellstoffe in Abhängigkeit von der Aufschlusstemperatur nach einem 3-stündigen MEA-Aufschluss dargestellt sind, geht hervor, 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 mit Erhöhung der Aufschlusstemperatur auf 185°C treten deutliche DP-Verluste auf und die Zellstoffviskosität sinkt von über 1300ml/g auf einen Wert 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 41). 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 zunehmendem Delignifizierungsgrad nicht verbessert.

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 Hemicellulosegehalt der Zellstoffe von ca. 32% zurückzuführen. Vergleichbare Kraft- und ASAM-Zellstoffe besitzen einen Hemicellulosegehalt von etwa 24-27%. Der höhere Hemicellulosegehalt der MEA-Zellstoffe wird auch durch einen Temperaturanstieg im Aufschluss nicht reduziert.

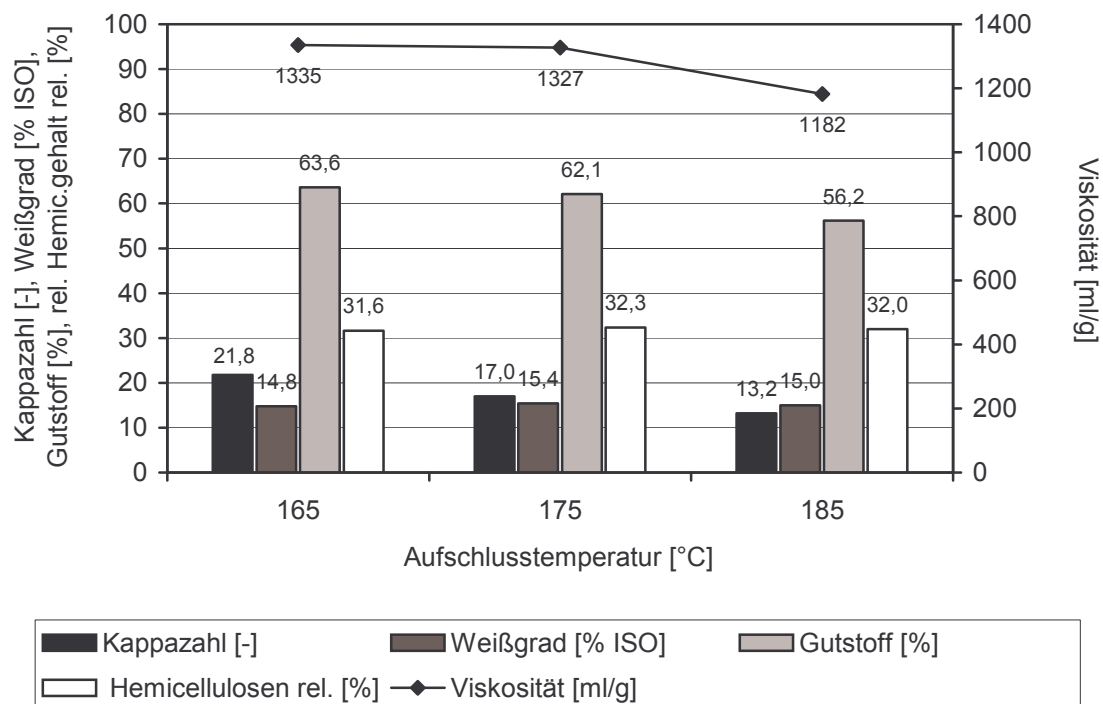


Abbildung 59: Einfluss der Aufschlussstemperatur auf den MEA-Aufschluss von Buchenholz

0% Splitter; Aufschlussbedingungen: 70min Aufheizen, MK-Kocher, übrige Bedingungen Standard; siehe Tabelle 88 im Anhang

Tabelle 41: Qualität ungebleichter Kraft-, ASAM- und Sulfitzellstoffe aus Buchenholz (verändert nach KNOBLAUCH et al. 2000)

	Kraft-Verfahren	ASAM-Verfahren	Saures Sulfiterverfahren
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
Glucuronoxylan 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

Trotz konstanten Hemicellulosegehaltes der Zellstoffe nimmt die kohlenhydratstabilisierende Wirkung von MEA mit ansteigender Aufschlussstemperatur, insbesondere bei Erhöhung der Aufschlussstemperatur auf 185°C, ab. Dies wird neben dem DP-Abfall auch aus dem in Abbildung 60 dargestellten Abbau der Cellulose und Hemicellulosen bei unterschiedlichen Aufschlussstemperaturen 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. Dennoch verläuft der Aufschluss wesentlich schonender als im Kraft- oder 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 von der Aufschlussstemperatur nur etwa 6-16% der Cellulose und nur weniger als $\frac{1}{3}$ 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 41).

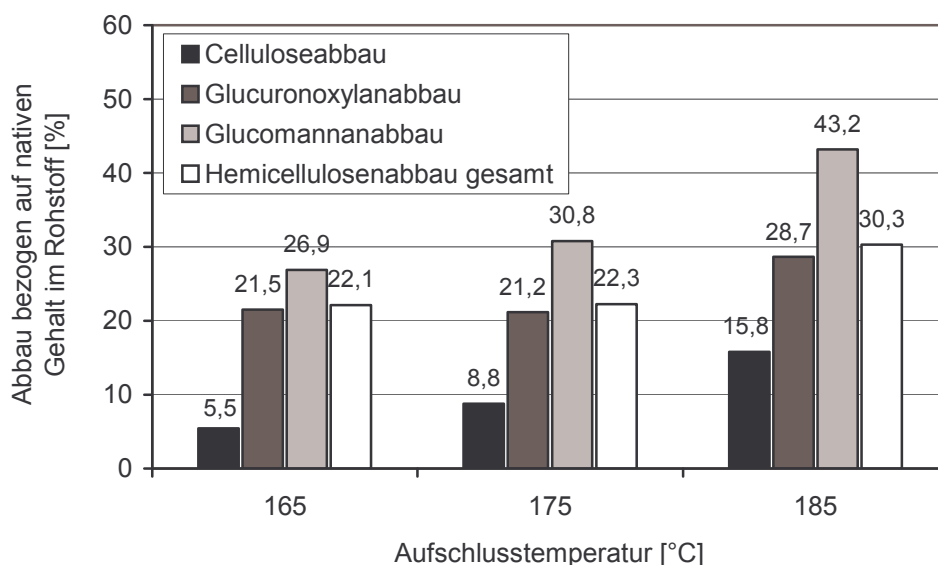


Abbildung 60: Einfluss der Aufschlussstemperatur auf den Abbau der verschiedenen Holzkomponenten im MEA-Aufschluss von Buchenholz

Aufschlussbedingungen: 70min Aufheizen, MK-Kocher,
 übrige Bedingungen Standard;
 siehe Tabelle 88 im Anhang

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 61 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.

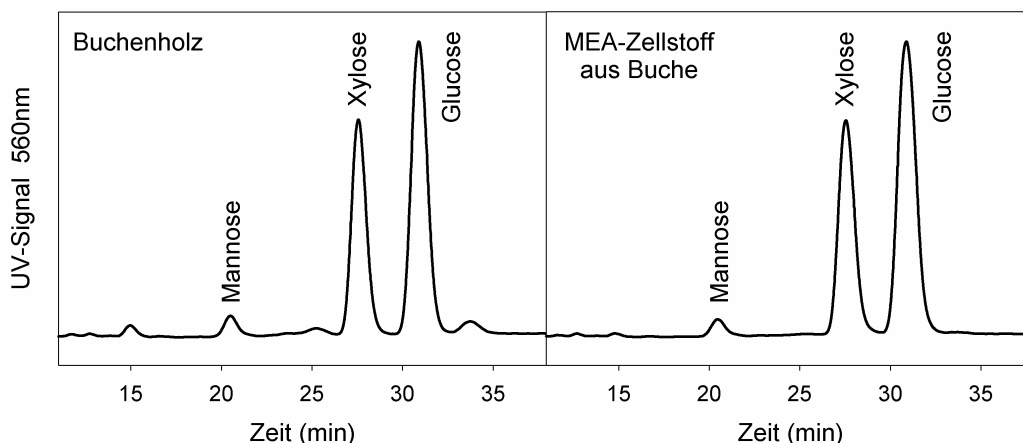


Abbildung 61: HPLC-Chromatogramme zur Monosaccharidzusammensetzung von Buchenholz (links) und einem MEA-Zellstoff aus Buchenholz (rechts)

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

Der Einfluss unterschiedlicher Stoffdichten der Hackschnitzel und unterschiedlicher MEA: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 Aufschlussstemperatur von 160°C und einer Aufschlussdauer von 3 Stunden zwischen 4:1, 10:1, 20:1 und 30:1 variiert. Wie aus Abbildung 62 ersichtlich, wird die Delignifizierung nicht intensiviert, sondern verschlechtert sich mit zunehmendem MEA-Einsatz. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte nicht gefunden werden.

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 Aufschlussstemperatur 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 Abnahme des Weißgrades (Abbildung 63).

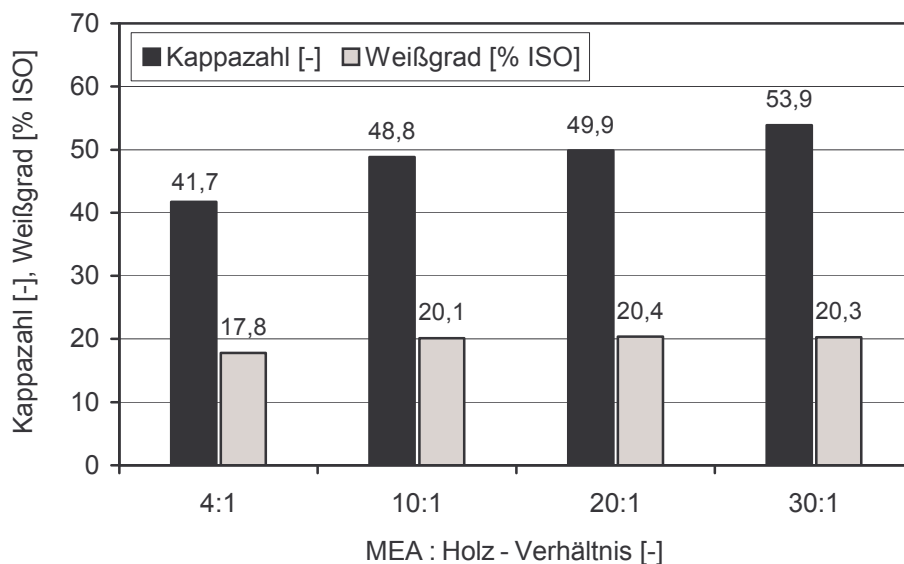


Abbildung 62: Einfluss des MEA:Holz-Verhältnisses auf den MEA-Aufschluss von Buchenholz

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

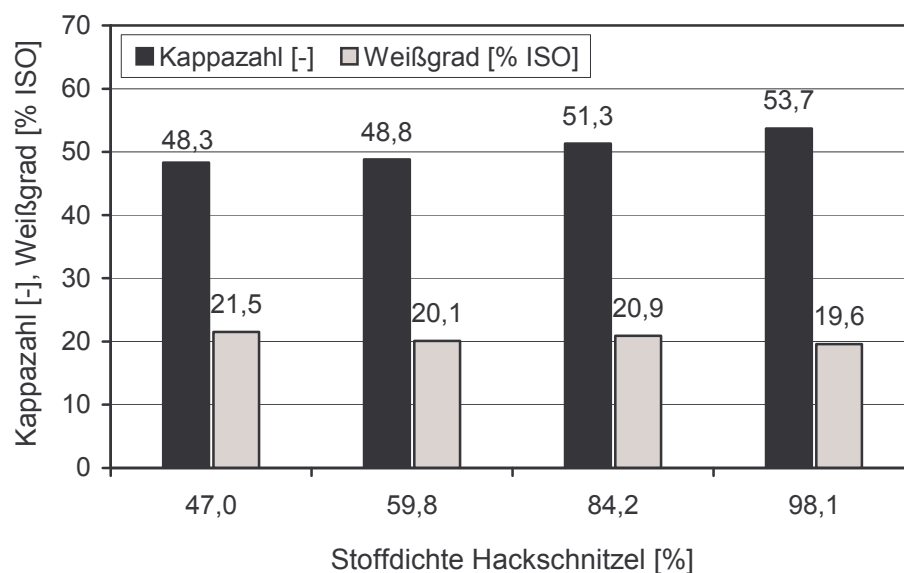


Abbildung 63: Einfluss der Holzfeuchte auf den MEA-Aufschluss von Buchenholz

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

Im Vergleich zum MEA-Aufschluss von Fichtenholz lassen sich bei Einsatz von Buchenholz nach einem 3-stündigen Aufschluss bei einer Temperatur von 175°C Zellstoffe ähnlicher Kappazahl und Zusammensetzung herstellen wie aus Fichtenholz nach einem 5-stündigen 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 hingegen höhere Ausbeuten erzielt, da die Xylane stabilisiert werden.

MEA-Papierzellstoffe können im Hinblick auf Kappazahl und Viskosität mit herkömmlichen Kraftzellstoffqualitäten und ASAM-Zellstoffqualitäten konkurrieren. Der Weißgrad liegt jedoch wesentlich niedriger. Der nach der Delignifizierungsstufe erreichte Weißgrad ist 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.

4.2.3 Sauerstoffvorbleiche von MEA-Papierzellstoffen

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 daraus hergestellten Papiere durch einen übermäßigen DP-Abbau nicht zu beeinträchtigen und höhere Ausbeuteverluste zu vermeiden.

4.2.3.1 Fichtenzellstoffe

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 42, Bleichbedingungen und Ergebnisse in Tabelle 43 dargestellt.

Tabelle 42: 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 43: Untersuchungen zur Sauerstoffstufe von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz unter Verwendung von MEA bzw. NaOH als Bleichalkali

Temperatur [°C]	Stoffdichte [%]	MEA [%]	NaOH [%]	Kappa- zahl [-]	Delignif.- grad [%]	Visko- sität [ml/g]	Weiß- grad [% ISO]	Ausbeute [%]	pH _A [-]	pH _E [-]
90	20	10	-	7,5	57	1089	14,5	61,4	10,1	10,0
		20	-	8,0	54	1056	16,3	59,9	10,3	10,1
		40	-	6,7	61	1032	17,6	59,9	10,6	10,5
		80	-	7,4	57	994	18,5	62,1	11,1	11,0
90	20	-	1,0	7,7	55	1078	16,7	62,1	12,1	9,1
		-	1,5	7,1	59	971	19,3	58,3	12,3	9,4
		-	2,0	6,3	64	874	21,1	59,8	12,5	9,6
		-	2,5	6,1	65	815	22,0	58,2	12,6	9,9
90	14	10	-	9,2	47	1214	14,6	62,6	11,3	10,1
		-	1,0	8,4	51	1196	13,9	62,4	12,3	9,4

Reaktionsbedingungen: 30+60min; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Den Verlauf der Sauerstoffstufe in Abhängigkeit von der MEA- und NaOH-Einsatzmenge bei einer Stoffdichte von 20% zeigt Abbildung 64. 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 vom Alkalieinsatz 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 geringeren 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.

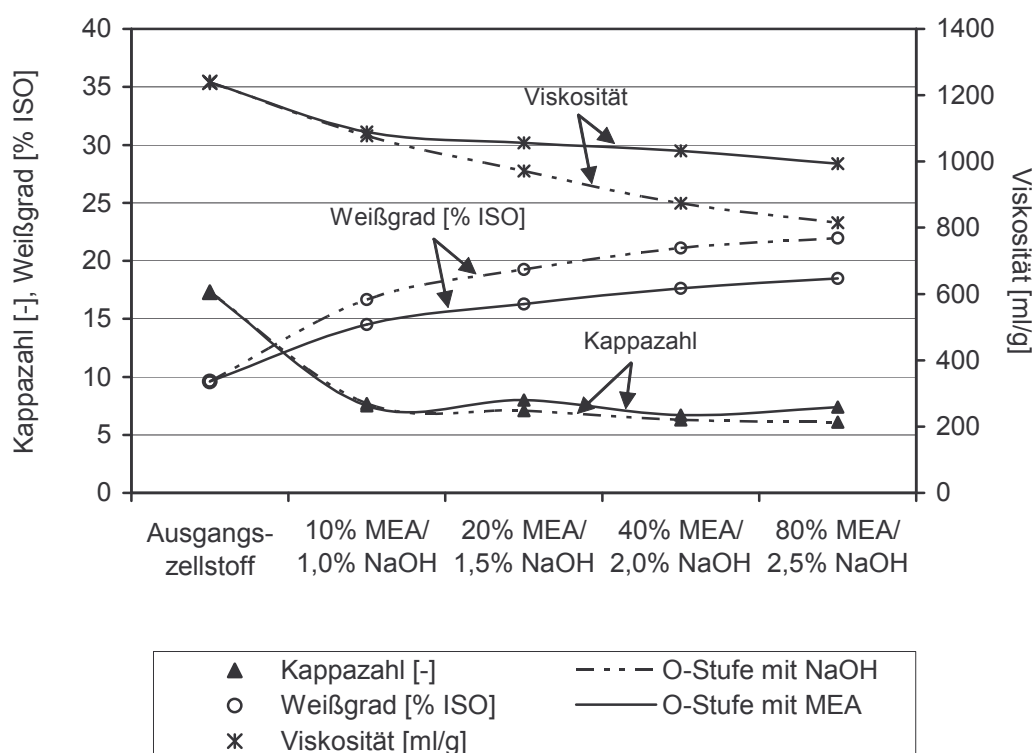


Abbildung 64: Einfluss der MEA- bzw. NaOH-Einsatzmenge in der Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

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 65 ersichtlich, weisen die Zellstoffe in Bezug auf Kappazahl, Viskosität und Weißgrad keine wesentlichen Unterschiede

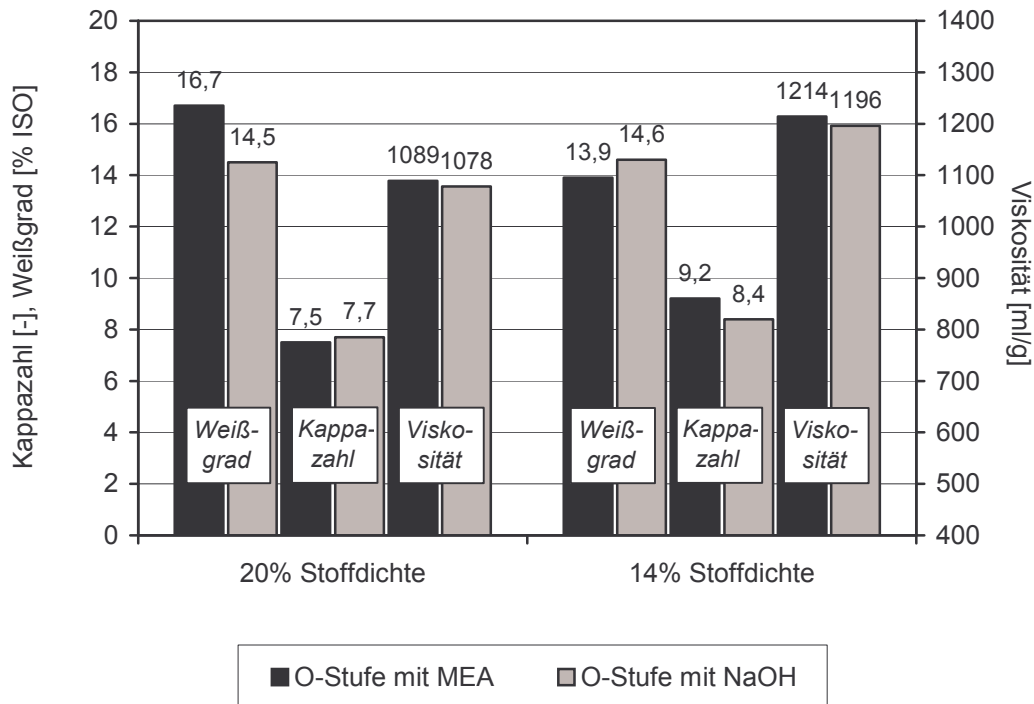


Abbildung 65: Einfluss der Stoffdichte in der Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

in Abhängigkeit vom gewählten Bleichalkali auf. Während der Delignifizierungsgrad bei Verwendung von MEA etwas niedriger 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 in der Sauerstoffbleiche 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 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.

4.2.3.2 Buchenzellstoffe

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 45 in Tabelle 12 angegebenen Standardbedingungen und wurden in allen Versuchen konstant gehalten. Die Eigenschaften der verschiedenen Ausgangszellstoffe sind in Tabelle 44, Versuchsbedingungen und Analyseergebnisse der sauerstoffgebleichten Zellstoffe in Tabelle 45 dargestellt.

Tabelle 44: 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 45: 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	55,7	11,2	9,8
	60	-	11,5	47	1138	27,6	55,4	11,7	10,7
	-	2	12,2	44	1161	22,4	57,2	12,3	9,4
	-	4	8,0	63	1029	32,1	54,2	12,8	9,6
Bu 56	10	-	9,7	56	1092	27,5	59,5	10,7	10,1
	60	-	9,5	56	1096	29,5	58,6	11,7	11,3
	-	2	9,1	58	1083	30,7	61,1	10,6	10,2
	-	4	8,5	61	906	36,6	59,6	12,2	12,3
Bu 57	10	-	7,4	66	932	25,4	50,2	11,2	10,6
	60	-	6,6	70	953	28,6	51,9	11,6	10,9
	-	2	6,9	68	976	24,5	51,6	12,3	9,9
	-	4	5,7	74	873	32,6	51,3	12,7	10,1

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

Aus Abbildung 66 wird deutlich, dass der Delignifizierungsgrad nach der O-Stufe sowohl bei Verwendung von MEA als auch von NaOH als Bleichalkali mit zunehmendem Aufschlussgrad der ungebleichten Zellstoffe ansteigt. In Abhängigkeit von der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis ergibt die Delignifizierungsrate (DR) folgende Reihenfolge:

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

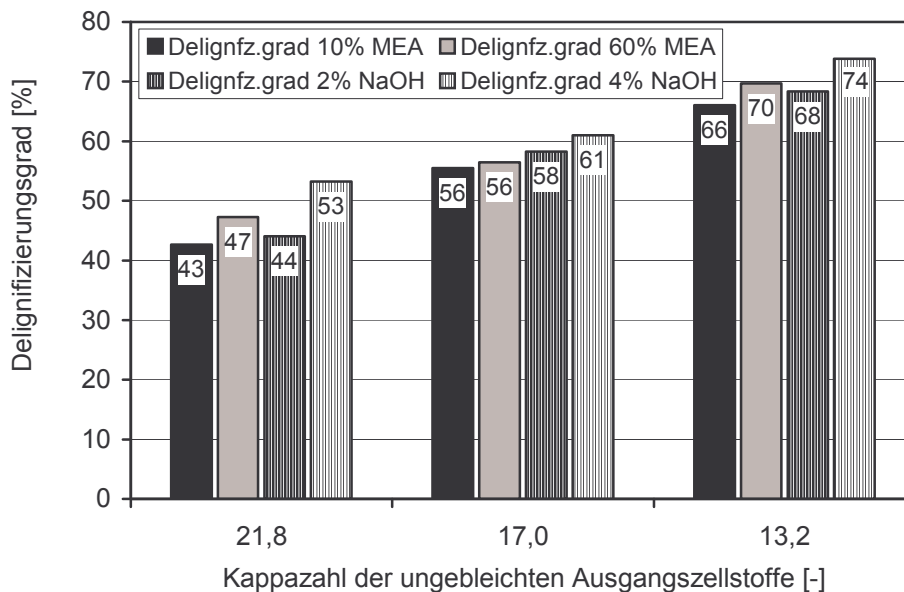


Abbildung 66: Einfluss des Aufschlussgrades der ungebleichten Ausgangszellstoffe aus Buchenholz auf den Delignifizierungsgrad nach der O-Stufe in Abhängigkeit von der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis

In Abbildung 67 ist die Selektivität der Sauerstoffbleiche der verschiedenen Zellstoffe in Abhängigkeit vom verwendeten Bleichalkali 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 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).

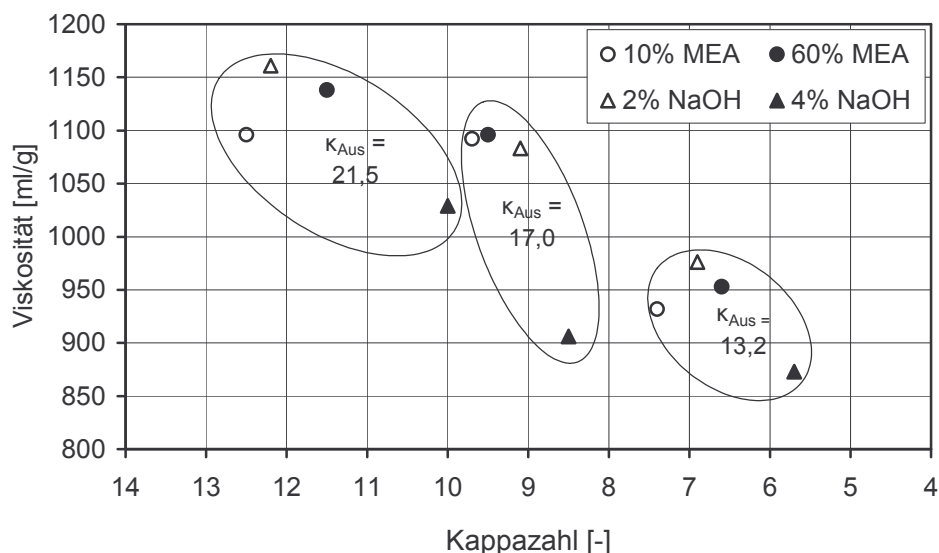


Abbildung 67: Selektivität der Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit vom Aufschlussgrad der ungebleichten Ausgangszellstoffe und von der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis

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

Abbildung 68 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 von 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 weisen die mit O_{MEA} gebleichten Zellstoffe ähnliche bzw. höhere Weißgrade bis maximal 30% auf. Die unter Einsatz von 4% NaOH erzielten Weißgrade mit Werten bis 37% können in einer Sauerstoffbleiche mit MEA hingegen nicht erreicht werden.

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 56.01 mit einer Kappazahl von 17,0 als Ausgangsmaterial ausgewählt.

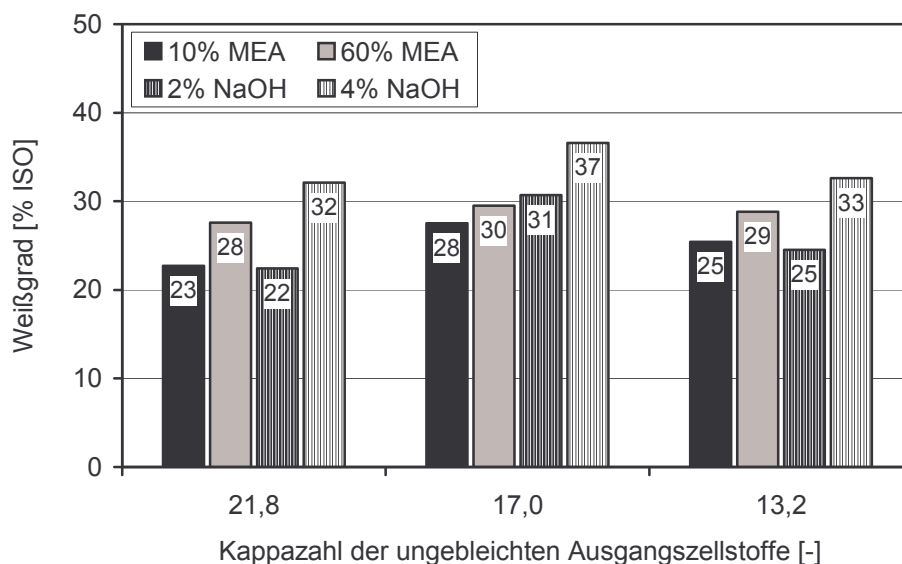


Abbildung 68: Weißgrad der sauerstoffgebleichten MEA-Papierzellstoffe aus Buchenholz in Abhängigkeit vom Aufschlussgrad der ungebleichten Ausgangszellstoffe und von der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis

4.2.4 Endbleiche der O₂-vorgebleichten MEA-Papierzellstoffe aus Fichtenholz

Die Bleichbarkeit von sauerstoffvorgebleichten MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz wurde anhand einer TCF- (OQ(P_O)AZP) und einer ECF- (ODPD) Bleichsequenz untersucht. Um den Einfluss des in der Sauerstoffstufe verwendeten Bleichalkalis auf den weiteren Bleichverlauf zu untersuchen, wurde jeweils ein unter Zusatz von 10% MEA bzw. 1% NaOH mit Sauerstoff vorgebleichter Zellstoff als Ausgangsmaterial ausgewählt. Die Daten dieser Ausgangszellstoffe sind in Tabelle 46 dargestellt.

Tabelle 46: Sauerstoffgebleichter MEA-Papierzellstoff aus Fichtenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen

Bezeichnung	Bleichalkali in O-Stufe	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]
Fi 37-O _{MEA} 21	10% MEA	9,2	1214	14,6	62,5
Fi 37-O _{NaOH} 18	1% NaOH	8,4	1196	13,9	62,0

Reaktionsbedingungen O-Stufe: 14% Stoffdichte, 120 Minuten, übrige Reaktionsbedingungen: Standard

4.2.4.1 OQ(P_O)AZQP-Sequenz

Zunächst wurde am sauerstoffvorgebleichten Ausgangsmaterial eine sauerstoffverstärkte P-Stufe mit variablem Peroxideinsatz zwischen 1-4% bei einer Stoffdichte von 14% und einer Reaktionstemperatur von 98°C getestet. Aus Abbildung 69, die den Verlauf der Peroxidbleiche in Abhängigkeit vom verwendeten Bleichalkali veranschaulicht, geht hervor, dass bei Verwendung von MEA anstelle von NaOH als Bleichalkali in der vorausgehenden O-Stufe ein schlechteres Bleichresultat erzielt wird. Zum einen verläuft die Peroxidstufe nach einer O_{MEA}-Bleiche weniger selektiv, erkennbar an den im Vergleich zum O_{NaOH}-gebleichten Zellstoff höheren Kappazahlen und niedrigeren Viskositäten nach der P_O-Stufe. Zum anderen zeigen die O_{MEA}-gebleichten Zellstoffe nach der Peroxidbleiche einen deutlich geringeren Weißgrad. In beiden Zellstoffen kommt es während der P_O-Stufe zu einem starken DP-Verlust. Um den Viskositätsabbau zu begrenzen, wurde für die Untersuchung der folgenden Ozonstufe eine Konzentration von 1% Peroxid in dieser Stufe gewählt.

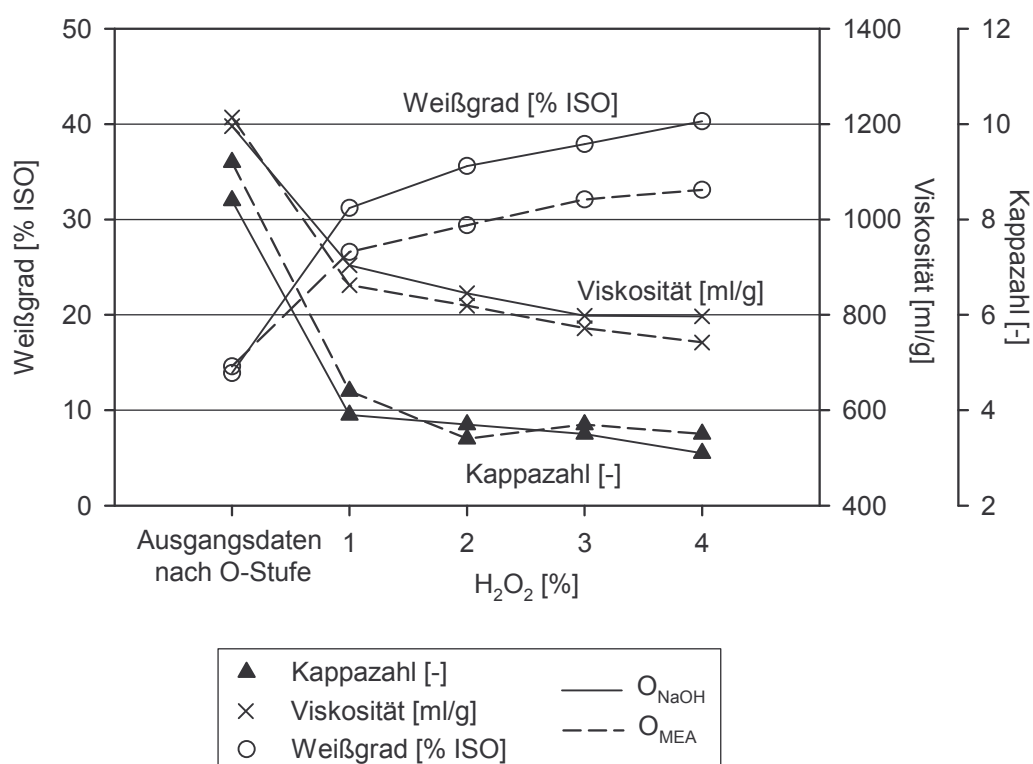


Abbildung 69: Einfluss der Peroxideinsatzmenge in der P_O-Stufe auf die OQ(P_O)-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit vom verwendeten Bleichalkali in der Sauerstoffvorbleiche

Q-Stufe: 0,2% DTPA; P_O-Stufe: 98°C, 14% Stoffdichte;
 übrige Reaktionsbedingungen: Standard, siehe Tabelle 89 im Anhang

In der Ozonstufe wurde der $O_{MEA}Q(P_O)$ -gebleichte Ausgangszellstoff mit Einsatzmengen zwischen 0,4% und 1,0% Ozon in 0,2%-Schritten gebleicht. Anschließend wurden die mit unterschiedlicher Ozonmenge behandelten Zellstoffe unter einheitlichen Bedingungen mit je 1% und 2% Peroxid gebleicht.

Abbildung 70 zeigt, dass eine Ozoneinsatzmenge von mindestens 0,8% notwendig ist, um nach einer P-Stufe unter Anwendung von 1% bzw. 2% Peroxid einen Weißgrad von über 80% zu erzielen. Gleichzeitig sinkt die Viskosität der Zellstoffe in der ZP-Bleiche drastisch von einem Ausgangswert von knapp 900 ml/g auf Werte zwischen 600-700 ml/g ab. Der drastische Viskositätsverlust der Zellstoffe während der Ozonstufe beeinflusst die Festigkeitseigenschaften der daraus hergestellten Papiere negativ und macht sich insbesondere in der durch die Fasereigenfestigkeit geprägten Durchreißfestigkeit bemerkbar (siehe Kapitel 4.2.6.1).

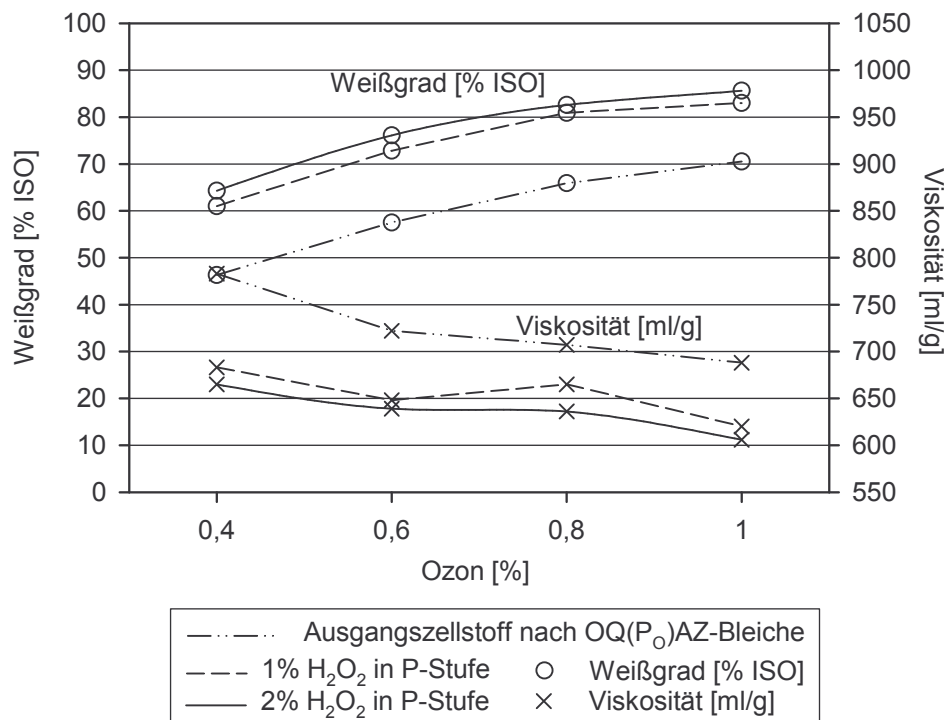


Abbildung 70: Einfluss der Ozoneinsatzmenge in der Z-Stufe auf die $O_{MEA}Q(P_O)AZQP$ -Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

Z-Stufe: x^1 : 43,92% SD, x^2 : 41,78% SD; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 90 und Tabelle 91 im Anhang

4.2.4.2 ODPD-Sequenz

Zur Untersuchung der ODPD-Sequenz wurde an beiden Ausgangszellstoffen zunächst eine ClO_2 -Bleiche mit variablem ClO_2 -Einsatz zwischen 0,8-1,4% durchgeführt. Abbildung 71 zeigt den Verlauf dieser D-Stufe in Abhängigkeit von der ClO_2 -Einsatzmenge und dem in der Sauerstoffvorbleiche verwendeten Bleichalkali. Während beide Zellstoffe nach der ClO_2 -Bleiche hinsichtlich der Selektivität kaum Unterschiede aufweisen, zeigt der O_{MEA} -vorgebleichte Zellstoff, wie in der OQ(P_O)-Sequenz, eine schlechtere Weißgradentwicklung, wobei dieser Nachteil mit ansteigendem ClO_2 -Einsatz verstärkt wird. Der Weißgrad des O_{MEA} -vorgebleichten Ausgangszellstoffs bleibt bei einer Konzentration zwischen 0,8-1,0% ClO_2 mit Werten um 32% zunächst konstant und kann erst bei einem ClO_2 -Einsatz von 1,4% auf 36% angehoben werden. Der O_{NaOH} -vorgebleichte Zellstoff weist dagegen Weißgrade bis 46% auf.

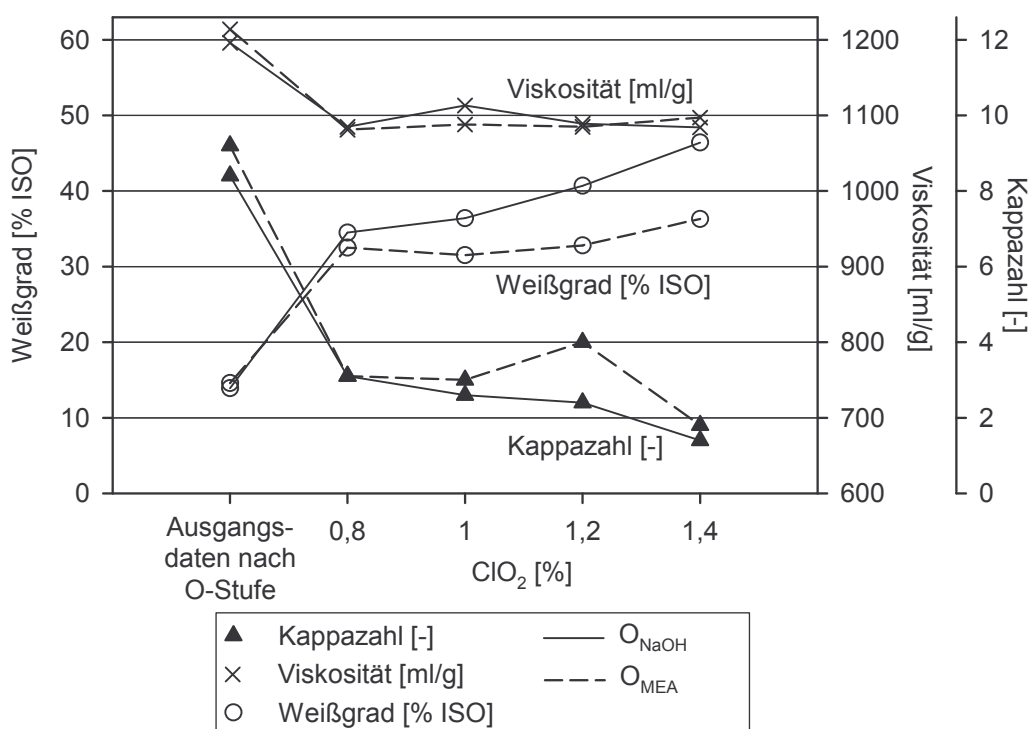


Abbildung 71: Einfluss der ClO_2 -Einsatzmenge in der D-Stufe auf die O_{MEA} D-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 92 im Anhang

In der ODPD-Bleiche des O_{MEA} -vorgebleichten Fichtenpapierzellstoffs unter Zusatz von 1,4% ClO_2 in der ersten D-Stufe lassen sich Weißgrade zwischen 83-84% daher nur mit einer hohen ClO_2 -Einsatzmenge zwischen 0,8-1,2% in der letzten D-Stufe erreichen (Abbildung 72). Aufgrund der selektiven Eigenschaften des ClO_2 verfügen die Zellstoffe im Vergleich zur TCF-Sequenz über hohe Viskositäten mit Werten um 1100ml/g.

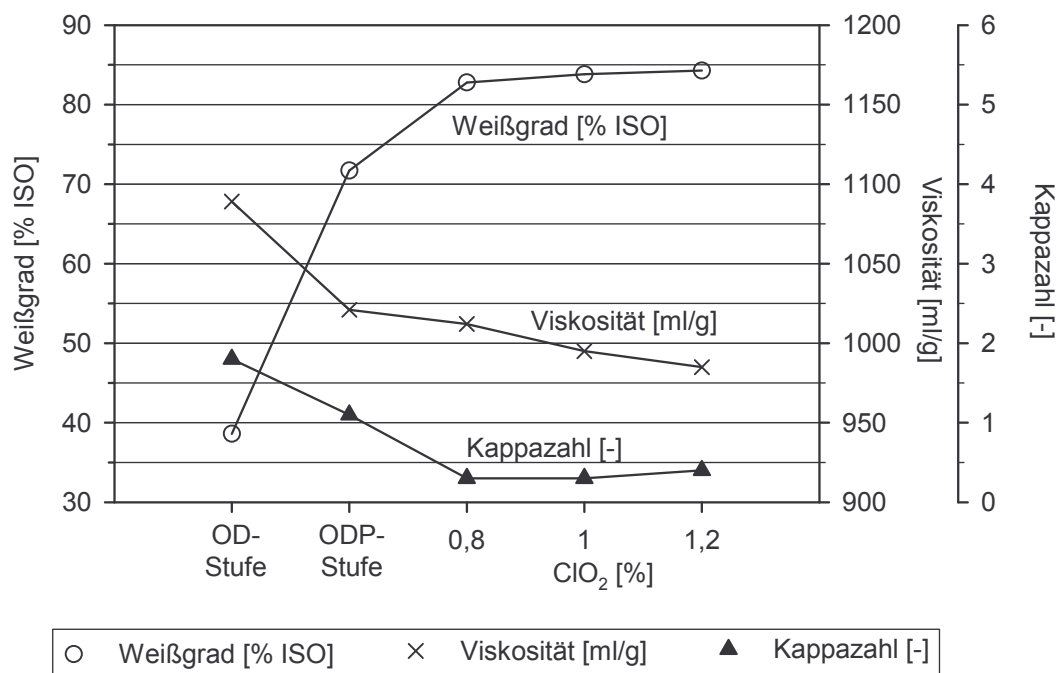


Abbildung 72: Einfluss der ClO₂-Einsatzmenge in der D₂-Stufe auf die O_{MEA}DPD-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 93 im Anhang

4.2.5 Endbleiche der O₂-vorgebleichten MEA-Papierzellstoffe aus Buchenholz

Die Untersuchungen zur Bleichbarkeit eines MEA-Papierzellstoffs aus Buchenholz erfolgten anhand einer O_{MEA}Q(P_O)DPD-Sequenz. Als Ausgangsmaterial diente ein sauerstoffvorgebleichter Zellstoff mit den in Tabelle 47 dargestellten Ausgangsparametern. Zur Eliminierung der für die folgende P_O-Stufe schädlichen Übergangsmetalle wurde der sauerstoffgebleichte Ausgangszellstoff zunächst einer Q-Stufe unter Zusatz von 0,2% DTPA unterzogen.

Tabelle 47: Sauerstoffgebleichter MEA-Papierzellstoff aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung der O_{MEA}Q(P_O)DPD-Bleiche

Bezeichnung	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]
Bu 56-O5	9,8	1088	32,0	60,6
Bu 56-OQ5	7,8	1077	33,8	61,8

O-Stufe: 60% MEA, 20% Stoffdichte; Q-Stufe: 0,2% DTPA;
übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Die sauerstoffverstärkte P-Stufe erfolgte mit variabler Peroxideinsatzmenge zwischen 1% und 4%. Aus Abbildung 73 ist ersichtlich, dass die Zellstoffviskosität bei Überschreiten einer Peroxidkonzentration von 1% stark abnimmt, während die Weißgradsteigerung zunehmend geringer ausfällt. Die Untersuchung der folgenden DP-Stufe wurde daher an dem mit einer Peroxidkonzentration von 1% behandelten Zellstoff durchgeführt.

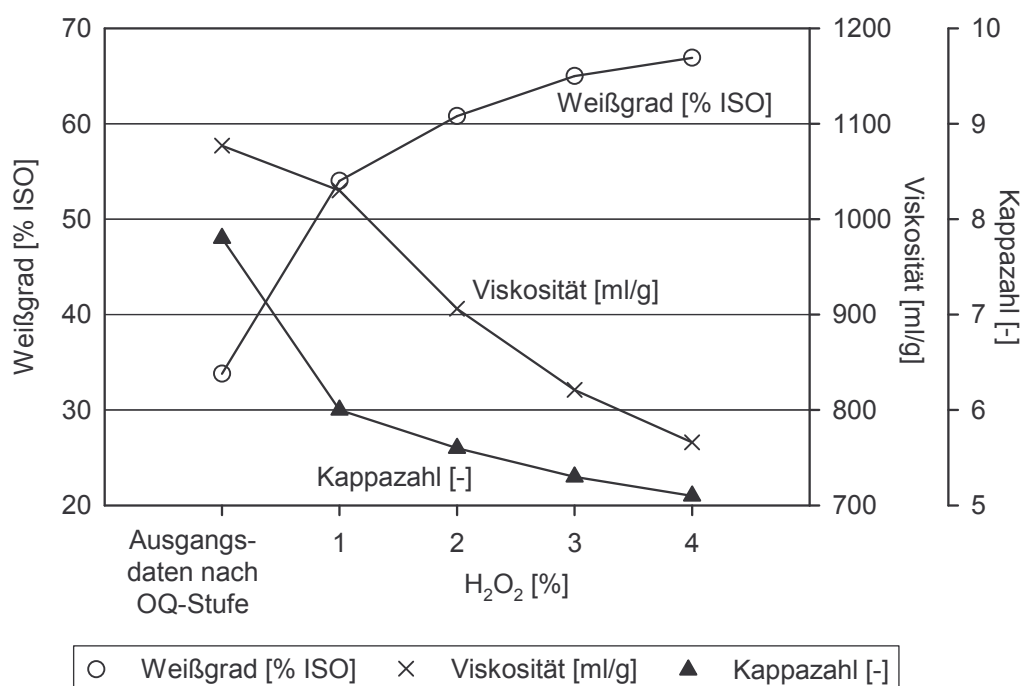


Abbildung 73: Einfluss der Peroxideinsatzmenge in der P_O -Stufe auf die $O_{MEA}Q(P_O)$ -Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz

P_O -Stufe: 0,1% $MgSO_4$, 0,05% DTPMPA, 14% SD; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 94 im Anhang

In der DPD-Endbleiche wird unter Zusatz von 0,5% bzw. 0,25% ClO_2 und 1% H_2O_2 ein Weißgrad von knapp 90% erreicht. Insgesamt ist der DP-Abfall während der $O_{MEA}Q(P_O)$ DPD-Bleiche nur gering und die Zellstoffe weisen eine Viskosität von über 900ml/g auf (Abbildung 74).

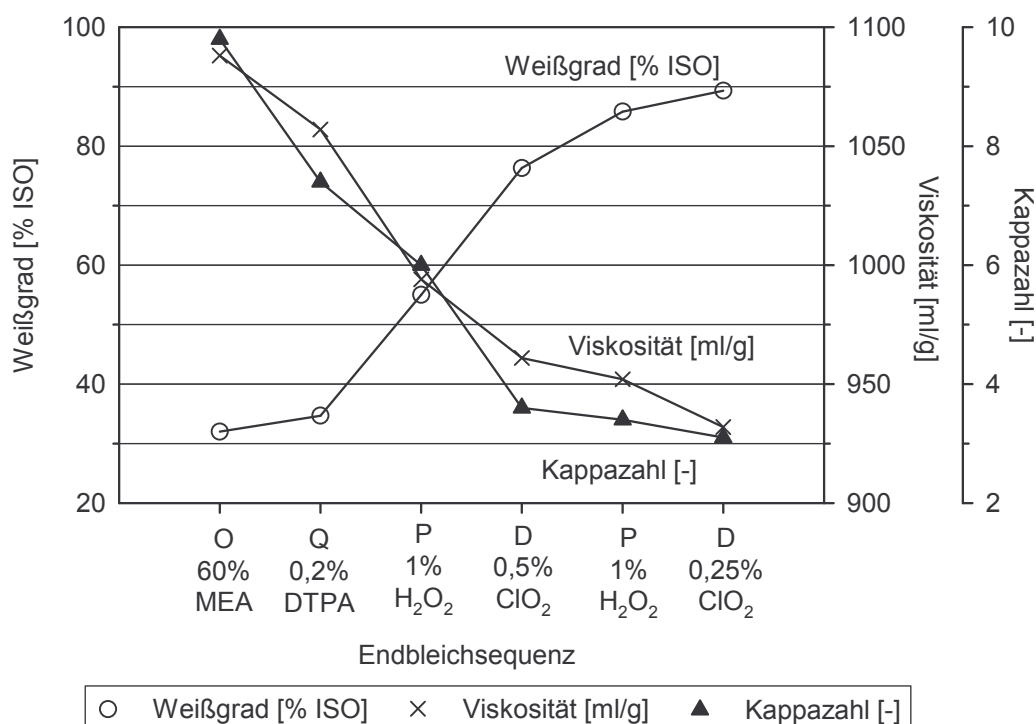


Abbildung 74: OQ(P_O)DPD-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz

O-Stufe: 60% MEA, 20% Stoffdichte, Q-Stufe: 0,2% DTPA; P_O-Stufe: 0,1% MgSO₄, 0,05% DTPMPA, 14% SD; P_{1,2}-Stufe: 1,5% NaOH, 0,1% MgSO₄, 0,05% DTPMPA; übrige Reaktionsbedingungen: Standard; siehe Tabelle 95 im Anhang

4.2.6 Festigkeitseigenschaften

4.2.6.1 Fichtenholz Zellstoffe

Die Festigkeiten der nach dem MEA-Verfahren hergestellten Papierzellstoffe aus Fichtenholz wurden anhand eines ungebleichten Zellstoffs und nach einer OQ(P_O)AZD- und einer ODPD-Bleiche untersucht. Die Daten der für die Festigkeitsuntersuchungen verwendeten MEA-Zellstoffe sind in Tabelle 48 dargestellt.

Tabelle 48: 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* ¹	17,3	1239	9,6	62,7	65,5	23,4	8,4	67,3	24,0	8,6
OQ(P _O)AZD-gebleicht* ²	0,1	639	87,9	56,0	66,4	23,7	7,6	68,0	24,3	7,8
DPDP-gebleicht* ³	0,2	1027	84,7	57,9	-	-	-	-	-	-

x¹: Versuchsnr.: Fi 37.01, Aufschlussbedingungen siehe Tabelle 87 in Anhang; x²: O_{MEA}Q(P_O)AZ-Bleiche (Nr. 5, Großcharge) siehe Tabelle 90 im Anhang, Bleichbedingungen D-Stufe: 0,8% ClO₂, pH_A=2,8, pH_E= 2,0, übrige Bedingungen: Standard; x³: ODPD-Bleiche (Nr. 4, Großcharge) siehe Tabelle 93 im Anhang

Der ungebleichte Ausgangszellstoff weist mit knapp 32% einen hohen Gesamthemicellulosegehalt auf, der auch durch die nachfolgende Bleiche kaum 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 1965, PAGE 1969, BACHNER et al. 1993). Wie aus Abbildung 75 hervorgeht, in die zusätzlich repräsentative Vergleichsdaten eines Kraft- und Sulfitzellstoffes aufgenommen wurden, verfügt der ungebleichte MEA-Zellstoff mit Werten zwischen 90-112Nm/g über bessere Reißfestigkeiten als ein Kraftzellstoff. Neben dem quantitativen Hemicellulosegehalt spielen auch die Verteilung, Art, Struktur, Ladung sowie der Polymerisationsgrad der Hemicellulosen eine wichtige Rolle für die Entwicklung der Reißfestigkeit (LUCE 1964, WALKER 1964, VON KOEPPEN 1964, MAKONEN 1966, RYDHOLM 1965, LAFFEND 1967, HOFFMANN und PATT 1978, SJÖBERG et al. 2002, DAHLMANN et al. 2003). Infolge des niedrigeren Hemicellulosegehaltes 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 Reißfestigkeiten als gebleichte 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 im Wesentlichen durch die Zwischenfaserbindungskräfte geprägte Reißfestigkeit. Außerdem 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 76). Die im Gegensatz zu den statischen Festigkeiten neben dem Faserverbund maßgeblich durch die Faserlänge und die Fasereigenfestigkeit bestimmte Durchreißfestigkeit sinkt insbesondere im Zuge des DP-Abbaus in dem mit Ozon gebleichten MEA-Zellstoff auf Werte um 4Nm*m²/g stark ab. Zudem ist die Ausprägung optimaler Durchreißfestigkeiten im Vergleich zur Reißfestigkeit an einen geringeren optimalen Hemicellulosegehalt der Zellstoffe gebunden. Übermäßig hohe

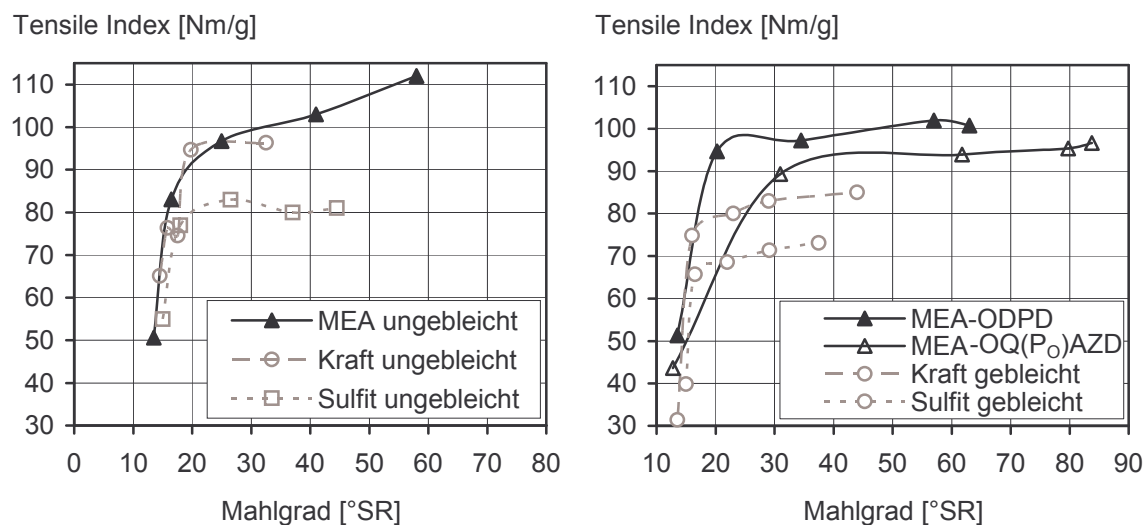


Abbildung 75: Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad ungebleichter (links) und gebleichter MEA-Zellstoffe (rechts) im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz

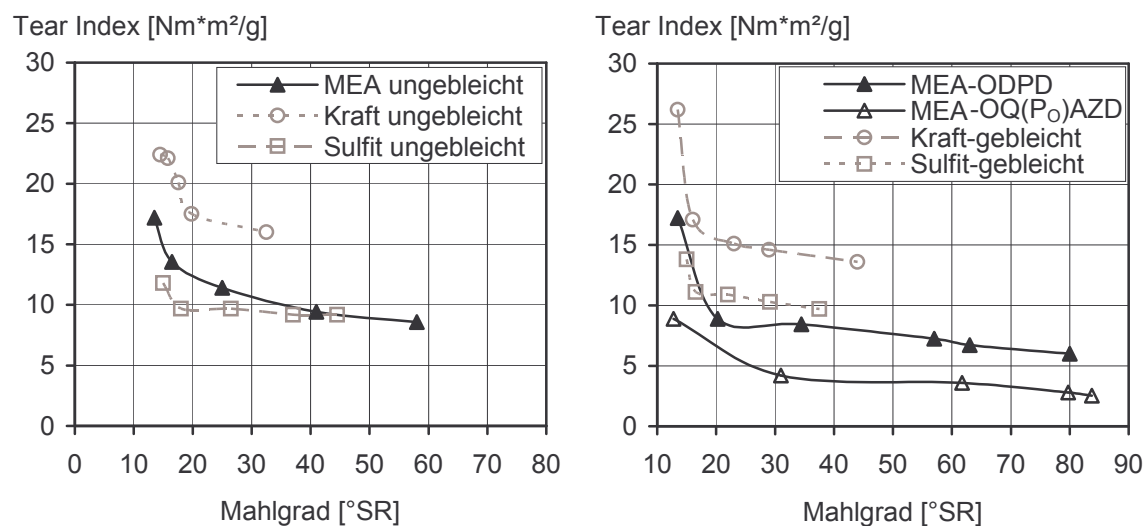


Abbildung 76: Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad ungebleichter (links) und gebleichter MEA-Zellstoffe (rechts) im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz

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 $9 \text{ Nm} \cdot \text{m}^2/\text{g}$. 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 Hemicellulosegehalt als gewöhnliche Sulfitzellstoffe aufwiesen und sehr hohe Reißlängen bei niedrigen Durchreißfestigkeiten besaßen.

Aus dem in Abbildung 77 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 Festigkeitseigenschaften der Zellstoffe. Der ODPD-gebleichte MEA-Zellstoff verfügt hingegen über ein zwischen Sulfit- und Sulfitzellstoffqualitäten liegendem Festigkeitspotential.

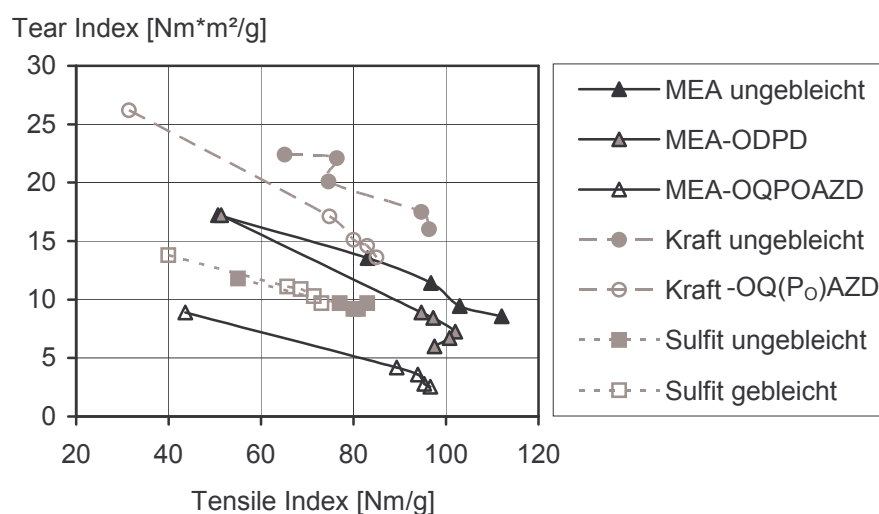


Abbildung 77: Verhältnis von Durchreißfestigkeit zu Reißfestigkeit von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz

Die Berstfestigkeit von Zellstoffen verhält sich als Kombination aus Zug- und Dehnungseigenschaften ähnlich wie die Reißfestigkeit. Aus Abbildung 78 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.

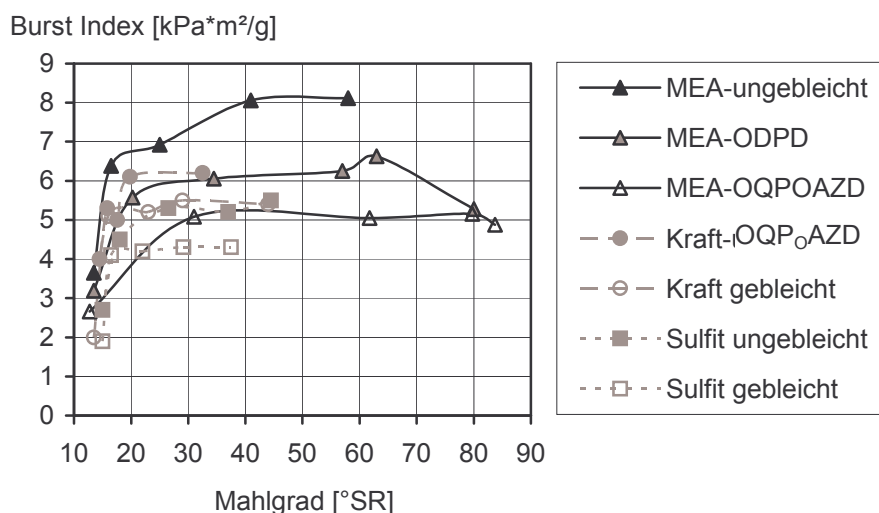


Abbildung 78: Berstfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz

4.2.6.2 Buchenholz Zellstoffe

Die Festigkeitseigenschaften eines MEA-Papierzellstoffs aus Buchenholz wurden vor und nach einer OQ(P_O)DPD-Bleiche untersucht. Daten zu Kappazahl, Viskosität und Weißgrad sowie zur Zusammensetzung der Zellstoffe sind in Tabelle 49 zusammengestellt.

Tabelle 49: 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

Aufschlussbedingungen: 185°C, übrige Bedingungen: Standard; Bleiche: siehe Tabelle 95 im Anhang

Der ungebleichte MEA-Papierzellstoff aus Buchenholz weist mit einem Anteil von 32% einen ebenso hohen Hemicellulosegehalt auf wie der für die Festigkeitsuntersuchungen verwendete Zellstoff aus Fichtenholz. Aus Abbildung 79 und Abbildung 80, in denen die Zug- und Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad dargestellt sind, 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 Hemicellulosegehalt der MEA-Buchenzellstoffe zeigt im Unterschied zu MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz demnach keinen besonderen positiven Effekt auf die Reißfestigkeit.

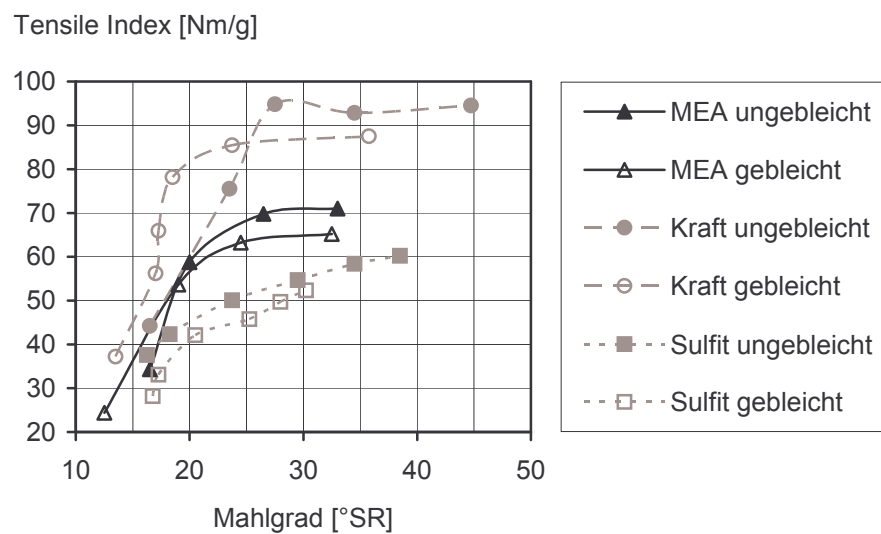


Abbildung 79: Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Sulfat- und Sulfitzellstoffen aus Buchenholz

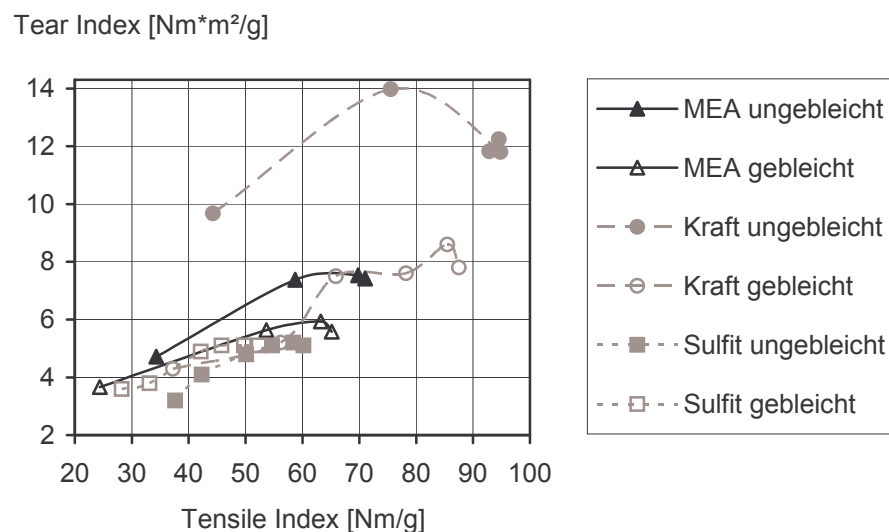


Abbildung 80: Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Sulfat- und Sulfitzellstoffen aus Buchenholz

Das in Abbildung 81 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.

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.

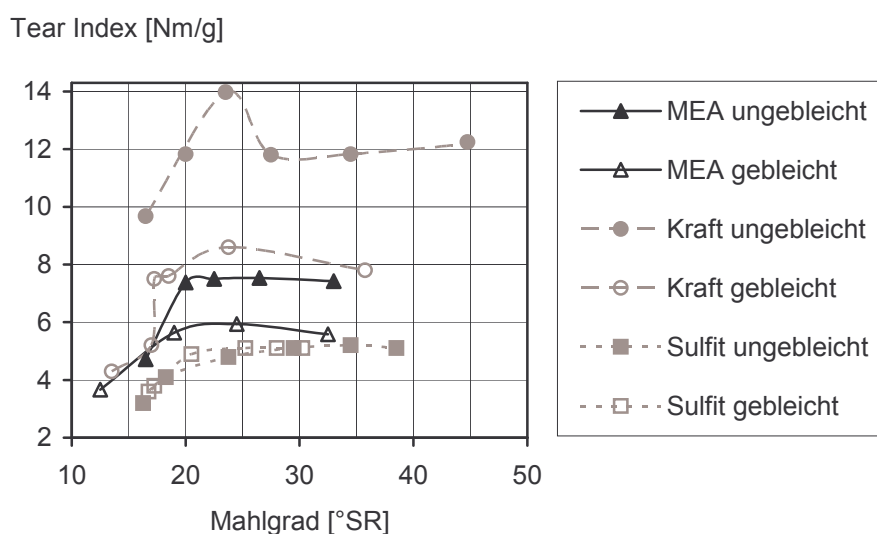


Abbildung 81: Verhältnis von Durchreißfestigkeit zu Reißfestigkeit von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Sulfat- und Sulfitzellstoffen aus Buchenholz

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 Hemicellulosegehalt 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 Hemicellulosegehaltes 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 Hemicellulosegehalt von nach anderen Verfahren hergestellten Zellstoffen kleiner aus.

4.2.7 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, 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 von Weizenstroh, Reisstroh und Bagasse untersucht.

Die Einjahrespflanzen wurden 60 Minuten bei einer Temperatur zwischen 160°C und 165°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 (alkalisches Sulfitverfahren mit Anthrachinon)-Verfahren durchgeführt (HEDJAZI 2005).

Versuchsdaten und Ergebnisse zum Aufschluss von Weizenstroh sind in Abbildung 82 dargestellt. Während im MEA-Verfahren eine fast so hohe Ausbeute wie im AS-AQ-Verfahren erzielt wird, liegt der Weißgrad im Vergleich zu dem nach den nach anderen Verfahren hergestellten Zellstoffen wesentlich niedriger. Im Hinblick auf Kappazahl und Viskosität wird bei Anwendung des MEA-Verfahrens bei ähnlicher Viskosität ein nur geringfügig niedrigerer Aufschlussgrad erreicht wie nach einem Soda-AQ- und AS-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.

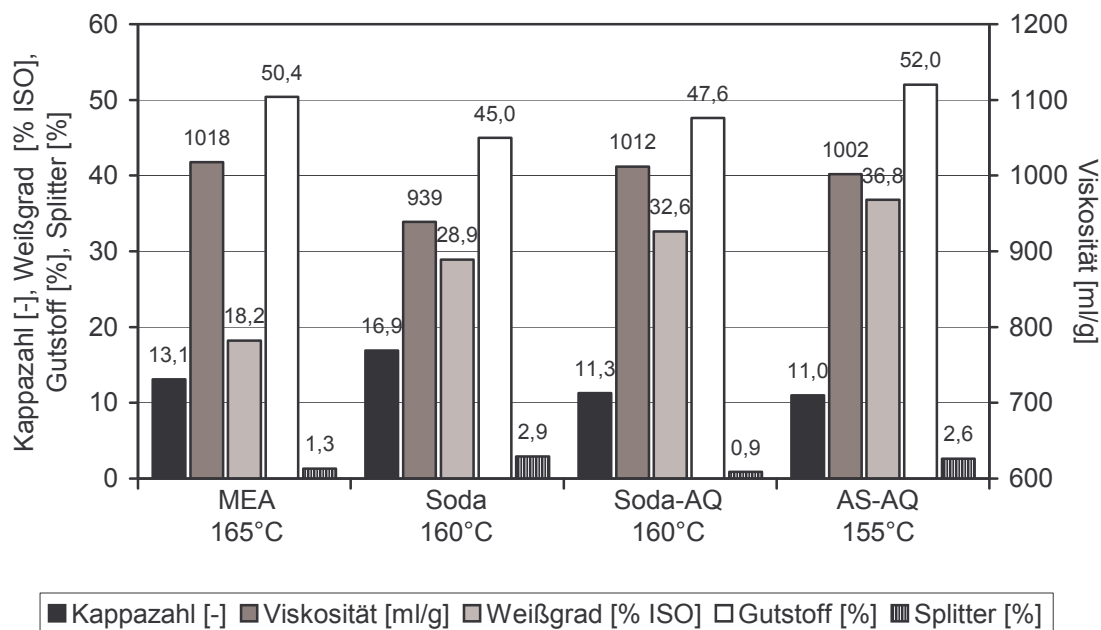


Abbildung 82: MEA-Aufschluss im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren bei Einsatz von Weizenstroh

siehe Tabelle 96 im Anhang, übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Die Qualität der bei Einsatz von Reisstroh erhaltenen Zellstoffe ist in Abbildung 83 dargestellt. Im Vergleich zu den anderen Verfahren liefert das MEA-Verfahren die weitaus höchste Ausbeute. Auch die Zellstoffqualität ist gegenüber den nach dem Soda- und Soda-AQ-Verfahren hergestellten Zellstoffen deutlich besser. Bei höherem Aufschlussgrad weisen die MEA-Zellstoffe nur eine geringfügig niedrigere Viskosität auf. Auch der Weißgrad liegt in diesem Fall mit 36,3% auf einem höheren Niveau. Gegenüber nach dem AS-AQ-Verfahren hergestellten Zellstoffen wird bei ähnlicher Kappazahl eine etwas schlechtere Zellstoffviskosität und ein wesentlich niedrigerer Weißgrad erzielt.

Auch bei Einsatz von Bagasse werden im MEA-Aufschluss die höchsten Ausbeuten erreicht. Wie aus Abbildung 84 hervorgeht, liefert das MEA-Verfahren eine wesentlich höhere Ausbeute als der industriell angewandte Soda-Prozess. Während die nach dem MEA-Verfahren hergestellten Zellstoffe die Qualität von Soda-Zellstoffen in Hinblick auf Kappazahl und Viskosität übertreffen, wird im Vergleich zu Soda-AQ-Zellstoffen eine ähnliche Qualität erzielt. Die hohe Qualität der nach dem AS-AQ-Verfahren erzeugten Zellstoffe kann hingegen nicht erreicht werden. Der Weißgrad der MEA-Zellstoffe liegt gegenüber den anderen Zellstoffen nur leicht niedriger.

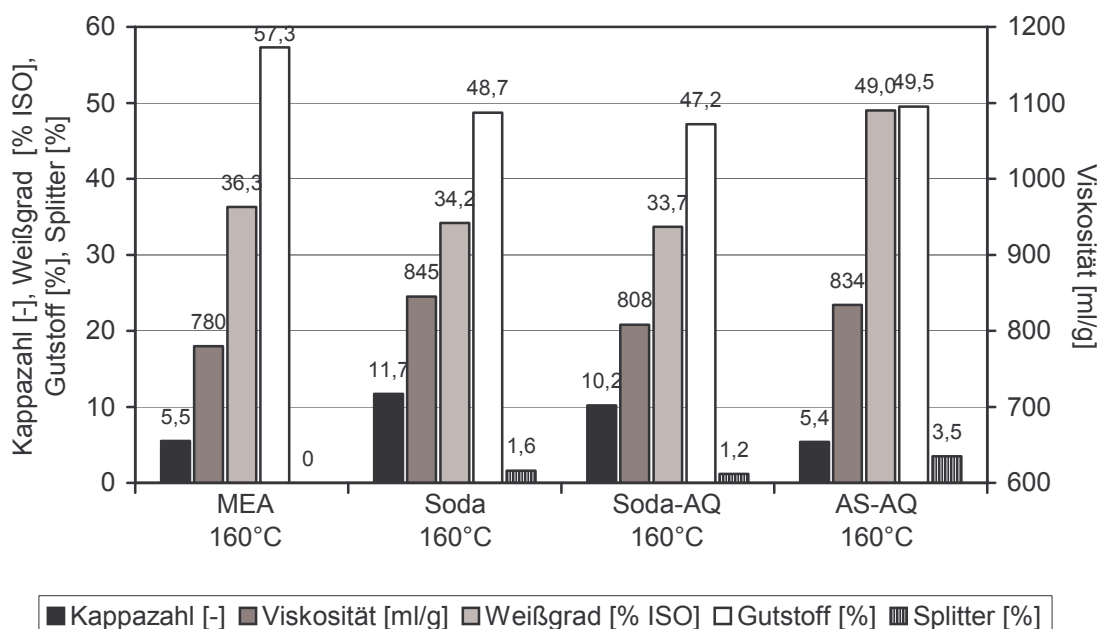


Abbildung 83: MEA-Aufschluss im Vergleich zum Soda- und AS-AQ-Verfahren bei Einsatz von Reisstroh

siehe Tabelle 97 im Anhang, übrige Reaktionsbedingungen: Standard

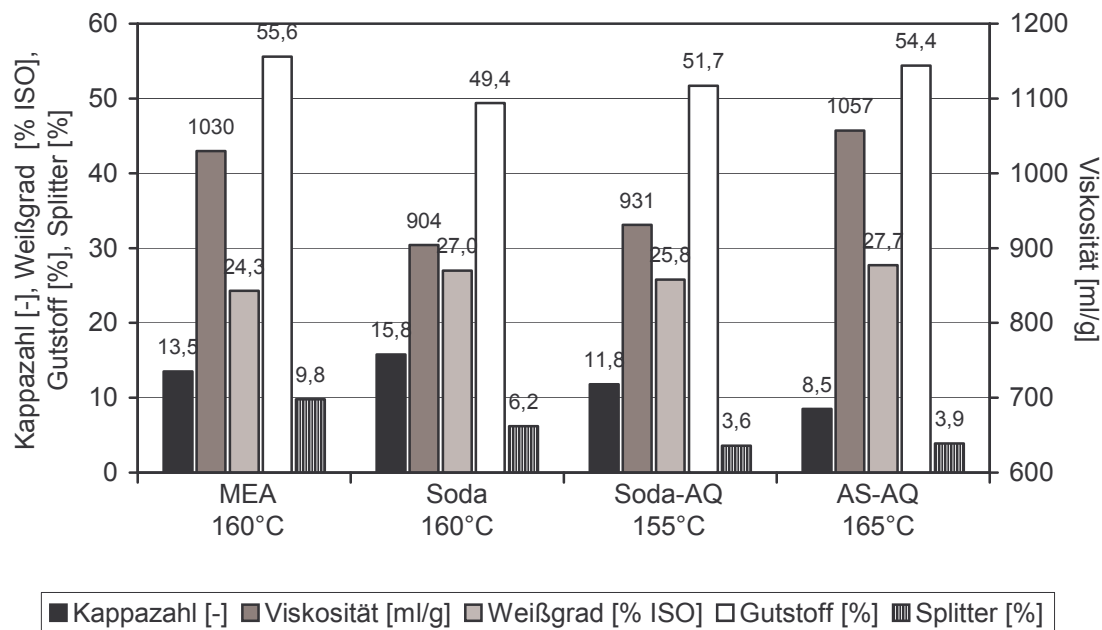


Abbildung 84: MEA-Aufschluss im Vergleich zum Soda-Verfahren bei Einsatz von Bagasse

siehe Tabelle 98 im Anhang, übrige Reaktionsbedingungen: Standard

4.2.8 Bleiche und Festigkeitseigenschaften der Einjahrespflanzenzellstoffe

Nach dem MEA-Aufschluss wurden die Zellstoffe unter den in Tabelle 50 (Weizenstroh), Tabelle 51 (Reisstroh) und Tabelle 52 (Bagasse) angegebenen Reaktionsbedingungen gebleicht. Der Weizenstrohzellstoff konnte mit Hilfe einer OAZP-Sequenz auf einen Weißgrad von 82,8% gebleicht werden. Im Vergleich zu Soda, Soda-AQ- und ASA-Zellstoffen wird ein ähnlicher Weißgrad bei geringerer Viskosität erzielt. Die Zellstoffe aus Reisstroh und Bagasse wurden einer O(AQD)(EP)DP unterzogen. Während der Reisstrohzellstoff nach der Bleiche einen Weißgrad von knapp 82% aufweist, wurde in der Bleiche des Bagassezellstoffs ein Weißgrad von nur 79% erzielt. Bei Einsatz von Reisstroh weisen die MEA-Zellstoffe nach der Bleiche eine ähnliche bzw. bessere Qualität auf als gebleichte Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Zellstoffe. Die MEA-Zellstoffe aus Bagasse besitzen nach der Bleiche zwar einen niedrigeren Weißgrad, verfügen im Vergleich zu Soda- und Soda-AQ-Zellstoffen jedoch über deutlich höhere Viskositäten. Im Verhältnis zu den anderen Zellstoffen ist für die Bleiche der MEA-Zellstoffe insgesamt ein deutlich höherer Aufwand erforderlich.

Tabelle 50: Bleiche von MEA-, Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Papierzellstoffen aus Weizenstroh im Vergleich

Zellstoff	Bleichstufen			Weiß-grad [% ISO]	Visko-sität [ml/g]	Aus-beute [%]
	O	AZ	P			
MEA	3% NaOH	0,5% O ₃	3% H ₂ O ₂ , 2,25% NaOH, 0,2% MgSO ₄	82,8	690	44,8
Soda	O		P ₀	81,6	766	-
	2,5% NaOH, 98°C, 90min		4% H ₂ O ₂ , 2,75% NaOH, 2% Natriumsilikat 98°C, 120min			
	2,5% NaOH, 90°C, 90min		4% H ₂ O ₂ , 3% NaOH, 0,05% DTPMPA, 0,1 MgSO ₄ , 98°C, 90min			
Soda-AQ				81,2	725	-
AS-AQ				82,7	870	-

übrige Bleichbedingungen MEA-Zellstoffe: Standard

Tabelle 51: Bleiche von MEA-, Soda- Soda-AQ- und AS-AQ-Papierzellstoffen aus Reisstroh im Vergleich

Zellstoff	Bleichstufen					Weiß-grad [% ISO]	Visko-sität [ml/g]	Aus-beute [%]
	O	AQD	EP	D	P			
MEA	20% MEA	0,4% ClO ₂ , 0,1% DTPA, 70°C, 120min	1% H ₂ O ₂ , 1% NaOH, 70°C, 60min	1% H ₂ O ₂ , 1% NaOH, 70°C, 60min	2% H ₂ O ₂ , 1,8% NaOH, 0,05% DTPMP, 0,1% MgSO ₄ , 70°C, 120min	81,8	796	49,1
	O	P _O *	P*					
Soda*				3% H ₂ O ₂ , 2,25% NaOH, 90°C, 120min,		81,7	722	-
Soda-AQ* ¹	2% NaOH, 90°C, 90min	2% H ₂ O ₂ , 1,75% NaOH, 98°C, 90min		4% H ₂ O ₂ , 2,75% NaOH, 90°C, 120min		80,4	709	-
AS-AQ* ¹		2% H ₂ O ₂ , 1,25% NaOH, 98°C, 90min		-		80,0	800	-

übrige Bleichbedingungen MEA-Zellstoffe: Standard;

x*¹: P₀- und P-Stufe: 0,05% DTPMPA, 0,1%MgSO₄, 3% Natriumsilikat

Tabelle 52: Bleiche von MEA, Soda- Soda-AQ- und AS-AQ-Papierzellstoffen aus Bagasse im Vergleich

Zellstoff	Bleichstufen					Weiß- grad [% ISO]	Visko- sität [ml/g]	Aus- beute [%]
	O	AQD	EP	D	P			
MEA	20% MEA	0,4% ClO ₂ , 0,1 DTPA, 70°C, 120min	1% H ₂ O ₂ , 1% NaOH, 0,05% DTPMP, 0,1% MgSO ₄ , 70°C, 2Std.	0,4% ClO ₂ , 0,1 DTPA, 70°C, 120min	2% H ₂ O ₂ , 1,8% NaOH, 0,2% MgSO ₄ , 70°C, 120min	78,7	871	55,1
Soda* ¹	2% NaOH, 90°C, 90min	4% H ₂ O ₂ , 2,75% NaOH, 0,05%DTPMPA, 0,1%MgSO ₄ , 98°C, 90min		2% H ₂ O ₂ , 1,75% NaOH, 0,05% DTPMPA, 0,1% MgSO ₄		83,2	500	-
Soda-AQ* ¹						83,0	620	-
AS-AQ* ²						83,5	890	-

übrige Bleichbedingungen MEA-Zellstoffe: Standard

x*¹: P_O-Stufe: 3% Natriumsilikat, P-Stufe: 2% Natriumsilikat, 90°C, 150min, x*²: P-Stufe: 80°C, 120min

Aus den in Abbildung 85 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 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. MEA-Zellstoffe aus Weizenstroh und Bagasse erreichen eine den MEA-Zellstoffen aus Buchenholz gleichwertige Qualität und übersteigen dabei das Festigkeitspotential von Laubholzsulfitzellstoffen.

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

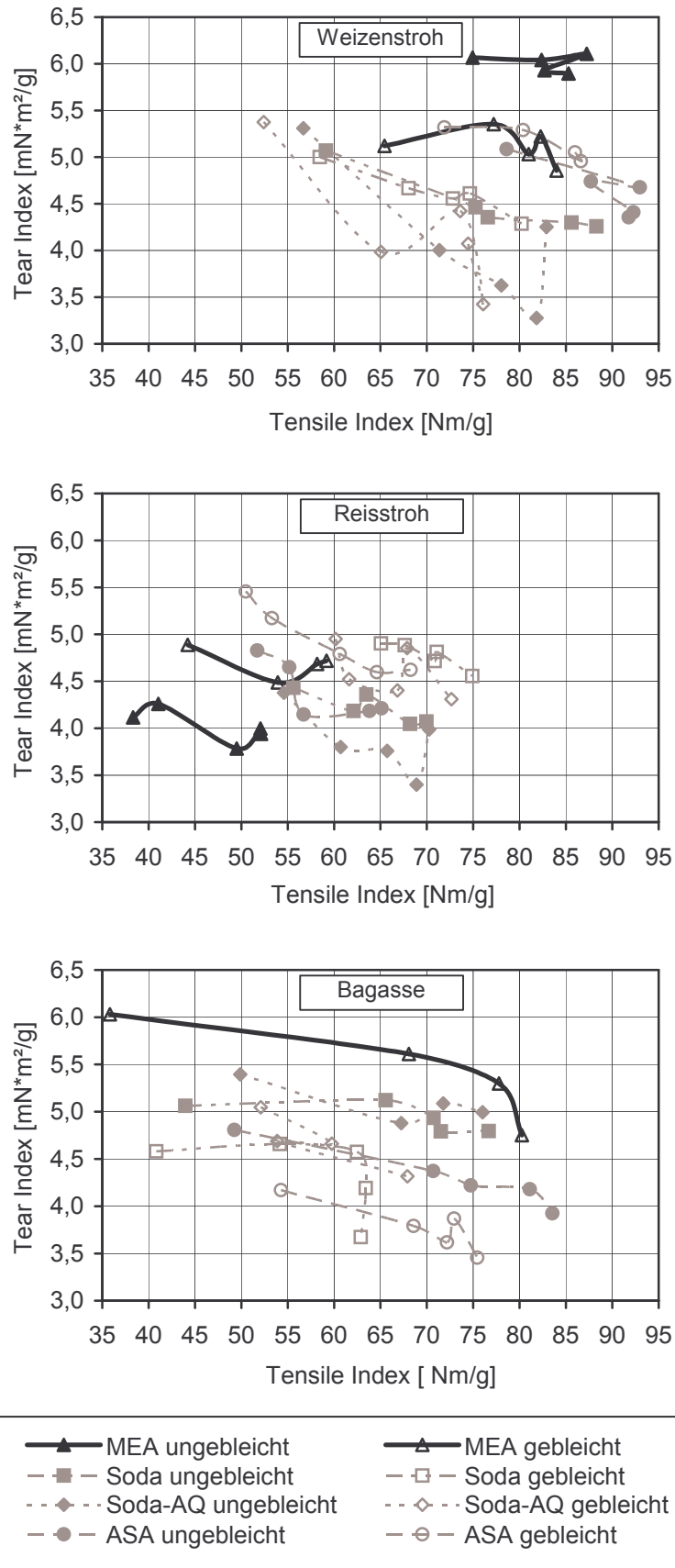


Abbildung 85: Festigkeitseigenschaften der MEA-Zellstoffe aus Weizenstroh, Reisstroh und Bagasse im Vergleich zu Referenzzellstoffen (Referenzdaten aus HEDJAZI 2005)

4.3 MEA-Verbrauch während des (VH-) Aufschlussprozesses

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

Nach Einschätzung 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 t/a 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 der MEA-Verbrauch während der Delignifizierungsstufe einer der wesentlichen Einflussfaktoren auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist. Die 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 dazu jedoch nicht vor. Um verlässliche Aussagen zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens treffen zu können, war 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 selbst entwickelten gaschromatographischen Analyse des MEA-Restgehalts in den nach dem Aufschluss erhaltenen Ablaugen. Bei dieser Methode wurde eine spezielle Säule zur Trennung von Aminen verwendet und der MEA-Gehalt über einen internen Standard (1,2-Butandiol) quantifiziert (siehe Kapitel 3.6.2). Zwei weitere getestete Methoden, bei der MEA mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) derivatisiert und anschließend über eine ZB-1701 Kapillarsäure (14% Cyanopropylphenyl, 86% Dimethoxypolysiloxan, Zebron) gaschromatographisch bzw. als Alkylammoniumchlorid mit 2,4-Dinitrofluorbenzol derivatisiert und über eine UltraSep ES Amin-Säule der Fa. SEPSERV HPLC-chromatographisch getrennt wird, hatten sich für diesen Zweck als zu ungenau erwiesen.

Die auftretenden MEA-Verluste wurden bei Verwendung von frischen und vorhydrolysierten Buchen- und Fichtenhackschnitzeln in Abhängigkeit von der Aufschlusstemperatur 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 (MEA:Holz = 4:1). Die Fichtenhackschnitzel wurden 6 Stunden bei 175°C und 4 Stunden bei 185°C mit MEA aufgeschlossen (MEA:Holz = 4:1). 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 vorhydrolysiertem Material unter identischen Temperaturbedingungen durchgeführt werden.

Das vorhydrolysierte Material wurde einheitlich in großer Charge im MK-System mit Laenumwälzung hergestellt. Die Vorhydrolyse wurde unter den in Tabelle 9 auf Seite 43 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 3.6 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 53 (MEA-Chemiezellstoffe aus Fichtenholz), Tabelle 54 (MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz), Tabelle 55 (MEA-Papierzellstoffe aus Fichtenholz) und Tabelle 56 (MEA-Papierzellstoffe aus Buchenholz) dargestellt.

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 eingesetztem 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 von MEA als Zusatz in Holzschutzmitteln in Amerika nur noch wenige 10000 Tonnen betragen (mündl. Auskunft BASF und DOW im Dezember 2004, ca. 1100-1300€/t MEA im Januar 2005 bei einer Mengenabnahme von ca. 50000t/Jahr).

Tabelle 53: 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	

Vorhydrolyse: Aufheizen 53min, MK-Kocher; Aufschluss: Aufheizen 80min, Dauer 6Std. (175°C), 4Std. (185°C), Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 54: 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	

Vorhydrolyse: Aufheizen 65min, MK-Kocher; Aufschluss: Aufheizen 80min (165°C und 175°C), 85min (185°C), Dauer 3Std. (165°C, 175°C, 185°C), Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

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 hergestellten 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

Tabelle 55: 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	10	6	6
	Mittelwert [%]	32		47	
4	Kosten MEA/ Tonne Zellstoff [€/t]	239-414		352-611	
relative Standardabweichung Zeile 3 u. 4 [%]		24		13	

Aufschluss: Aufheizen 80min (175°C), 85min (185°C), Dauer 6Std. (175°C), 4Std. (185°C), Drehkocher;
 übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 56: 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

Aufschluss: Aufheizen 80min (165°C und 175°C), 85min (185°C), Dauer 3 Std. (165°C, 175°C, 185°C),
 Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

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, da die MEA-Einsatzmenge im Bezug auf die erhaltene Menge Zellstoff vergleichsweise hoch ist. 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. 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, ist die Delignifizierung von Fichtenholz im Drehkochersystem im Vergleich zu Systemen mit Laugenumwälzung bei ähnlicher Reaktionstemperatur nur unzureichend. 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 Aufschlussstemperatur 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 Aufschlussstemperatur 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 (Abbildung 86). 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

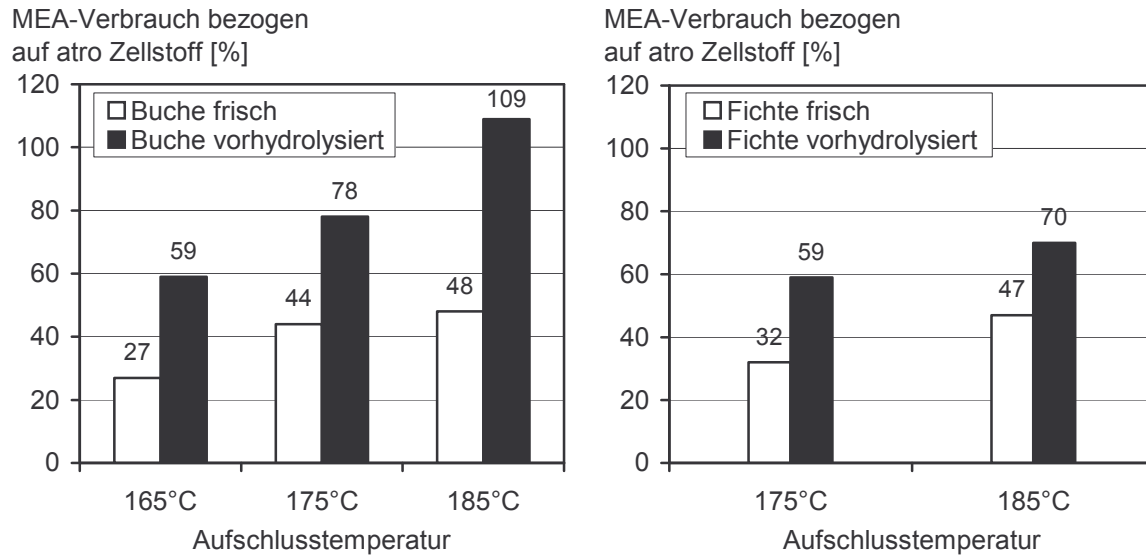


Abbildung 86: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf den MEA-Verbrauch bezogen auf die erhaltene Zellstoffmenge atro während des Aufschlusses von Buchenholz und Fichtenholz

Größenordnung berechnete WALLIS (1978a,b und 1980) für den MEA-Aufschluss von *Eukalyptus regnans*, wobei WALLIS (1978a,b 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 von 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 von der Aufschlussstemperatur und dem zugrunde gelegten Marktpreis 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 Aufschlussstemperatur über 165°C verzichtet werden kann, sind die bei dieser Temperatur zu erwartenden Kosten sehr 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 aufwändige 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 Berücksichtigung 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 (1978b), der nach Untersuchung des MEA-Verbrauchs bei der Herstellung von Papierzellstoffen aus Eukalyptus und Kiefernholz die Wirtschaftlichkeit des MEA-Verfahren ebenso als kritisch beurteilte.

4.3.2 Stickstoffgehalt der (VH-) MEA-Zellstoffe

Die Untersuchungen zur Bilanzierung von MEA haben gezeigt, dass während der Aufschlussstufe zwischen 27% und 109% MEA pro atro produzierten Zellstoff verbraucht werden. Um den Verbleib von MEA zu untersuchen, wurde der Stickstoffgehalt unterschiedlich aufgeschlossener Zellstoffe mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht. Zusätzlich wurde der Stickstoffgehalt in als Referenz hergestellten VH-Soda-AQ-Zellstoffen sowie in Sulfitzellstoffe aus der Industrie bestimmt.

Wie aus Tabelle 57 hervorgeht, liegt der Stickstoffgehalt der (VH-) MEA-Zellstoffe um etwa das 2- bis 8-fache höher als in den Referenzzellstoffen. Während die nach dem VH-Soda-AQ-Verfahren hergestellten Zellstoffe einen Stickstoffanteil

Tabelle 57: Stickstoffgehalte ungebleichter MEA-Chemie- und Papierzellstoffe aus Fichten- und Buchenholz in Abhängigkeit von unterschiedlichen Aufschlussbedingungen im Vergleich zu VH-Soda-AQ-Zellstoffen

	Stickstoff [%]	Kappazahl [-]	T _{max} Aufschluss [°C]	Aufschluss- dauer [Std.]	Bezeichnung
ungebleichte MEA-Zellstoffe aus Fichtenholz					
Chemiezellstoff	0,37	113	175	6	VH-Fi 66.04
Chemiezellstoff	0,18	25,2	185	3	VH-Fi 36.01
Chemiezellstoff	0,16	16,7	185	4	VH-Fi 43.01
Chemiezellstoff	0,14	13,6	185	5	VH-Fi 35.01
Chemiezellstoff	0,14	11,1	185	7	VH-Fi 34.01
Papierzellstoff	0,26	50,4	175	6	VH-Fi 73.01
Papierzellstoff	0,20	26,5	185	4	Fi 47.01
Papierzellstoff	0,18	17,3	185	5	Fi 37.01
ungebleichte MEA-Zellstoffe aus Buchenholz					
Chemiezellstoff	0,17	20,8	165	3	VH-MEA 63.01
Chemiezellstoff	0,09	11,8	175	3	VH-MEA 63.03
Chemiezellstoff	0,09	8,6	185	3	VH-MEA 63.05
Papierzellstoff	0,30	27,8	165	3	MEA 65.01
Papierzellstoff	0,23	17,4	175	3	MEA 69.01
Papierzellstoff	0,23	13,9	185	3	MEA 72.01
ungebleichte Referenzzellstoffe					
VH-Soda-AQ-Chemiezellstoff aus Fichtenholz	0,05	-	-	-	VH-Soda-AQ- Fi
VH-Soda-AQ-Chemiezellstoff aus Buchenholz	0,04	-	-	-	VH-Soda-AQ- Bu

von 0,04-0,05% aufweisen, beträgt der Stickstoffgehalt der MEA-Zellstoffe zwischen 0,09% und 0,37%. Ähnliche Stickstoffgehalte wurden von WALLIS (1978a) für MEA- Papierzellstoffe aus Eukalyptus- und Kiefernholz ermittelt. Die erhöhten N-Gehalte bestätigen den Ablauf intensiver Reaktionen zwischen MEA und den Komponenten des Holzes.

Bei Verschärfung der Aufschlussbedingungen durch eine ansteigende Aufschlusstemperatur bzw. Aufschlussdauer nimmt der Stickstoffgehalt in den Zellstoffen ab. Dies deutet darauf hin, dass MEA- bzw. MEA-stämmige Stickstoffverbindungen in erster Linie an das Lignin der Zellstoffe gebunden werden, wodurch der Stickstoffgehalt bei zunehmender Ligninentfernung wieder abnimmt. Dass die Delignifizierung zunächst mit einer Anbindung von MEA an die Holzkomponenten verbunden ist, bestätigt auch die in Abbildung 87 dargestellte Analyse des Stickstoffgehalts im Verlauf des MEA-Aufschlusses. Bis zum Erreichen der Maximaltemperatur von 185° nach 90 Minuten Aufschlusszeit nimmt der Stickstoffgehalt zunächst auf 0,55% zu und verringert sich im weiteren Verlauf des Aufschlusses auf 0,21% (Kappazahl nach 390 Minuten Aufschlusszeit 23,6).

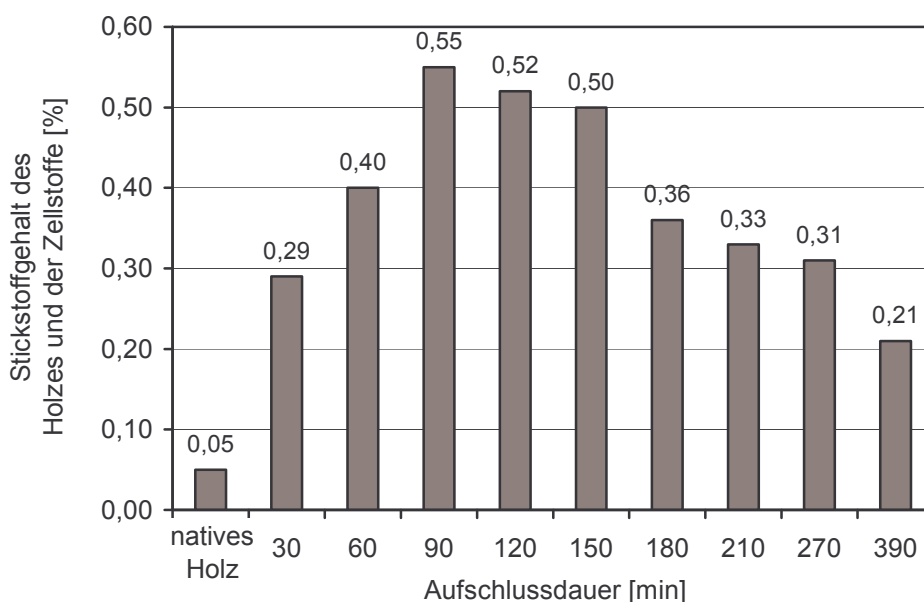


Abbildung 87: Entwicklung des Stickstoffgehalts im Verlauf des MEA-Aufschlusses von Fichtenholz

MEA-Aufschluss: 90min Aufheizzeit, MK-Kocher, übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Bei ähnlichem Aufschlussgrad liegt der in den Papierzellstoffen analysierte Stickstoffgehalt höher als in den Chemiezellstoffen. Vermutlich wird der Stickstoff zusätzlich auch an die Hemicellulosen des Holzes gebunden, wie von WALLIS (1878b), GREEN und SANYER (1982) und HUMAR et al. (2003) beschrieben, infolgedessen die hemicellulosenärmeren Chemiezellstoffe einen geringeren Stickstoffanteil aufweisen. Möglicherweise wird das Lignin in der Vorhydrolyse auch derart modifiziert, dass weniger MEA angelagert werden kann.

Im Verlauf der Bleiche wird der Stickstoff zunehmend aus den Zellstoffen entfernt und die gebleichten MEA-Zellstoffe weisen einen ähnlichen Stickstoffgehalt wie gebleichte Sulfitzellstoffe auf (Tabelle 58).

Tabelle 58: Stickstoffgehalte gebleichter MEA-Chemie- und Papierzellstoffe aus Fichten- und Buchenholz im Vergleich zu Sulfitzellstoffen

	Stickstoff [%]	Bezeichnung
gebleichte MEA-Zellstoffe aus Fichtenholz		
Chemiezellstoff O _{MEA} QOP gebleicht	0,09	VH-Fi 4301-OQOP1
Papierzellstoff O _{MEA} QOPAZD gebleicht	0,05	Fi 3701-OMEAQOPAZD3
gebleichte MEA-Zellstoffe aus Buchenholz		
Chemiezellstoff O _{MEA} gebleicht	0,11	VH-MEA 1-O
Chemiezellstoff O _{MEA} D gebleicht	0,09	VH-MEA 1-OD23
Chemiezellstoff O _{MEA} DPDP gebleicht	0,06	VH-MEA 1-ODPD23
gebleichte Referenzzellstoffe		
Sulfitchemiezellstoff gebleicht aus Fichtenholz	0	-
Sulfitpapierzellstoff gebleicht aus Buchenholz	0,05	-

4.4 Topochemie der MEA-Delignifizierung

Die Delignifizierung einzelner Zellwandschichten im MEA-Aufschluss wurde mit Hilfe der UV-Mikrospektralphotometrie (UMSP, UV-Absorptionsspektroskopie) topochemisch untersucht. Aufgrund der charakteristischen Absorption des Lignins im ultravioletten Spektralbereich können mit diesem Verfahren sowohl semiquantitative Änderungen der Ligninkonzentration innerhalb der Zellwand (Lambert-Beersches-Gesetz) als auch qualitative Modifikationen des Lignins analysiert werden (BRENNER 1988). Durch eine UV-spektroskopische Analyse des Holzgewebes zu verschiedenen Phasen des Aufschlusses kann der zeitliche Verlauf der Delignifizierung auf subzellulärer Ebene untersucht werden (JAYME und TORGERSEN 1967, PROCTER et al. 1967, KOCH et al. 2003, ROSE 2004).

Für die Untersuchung des Delignifizierungsverlaufs im MEA-Aufschluss wurde die Kochung von Fichtenholz zu verschiedenen Zeitpunkten (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 und 270 Minuten) abgebrochen und das Probenmaterial UV-spektroskopisch analysiert. Die Gesamtaufschlussdauer lag bei 390 Minuten inklusive 90 Minuten Aufheizzeit. Die maximale Aufschlussstemperatur betrug 185°C. Gleichzeitig wurde der Ligningehalt nach Klason bzw. die Kappazahl der Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 59 zusammengestellt. Die Kohlenhydratzusammensetzung des Holzes und der Zellstoffe ist in Abbildung 92 im Anhang dargestellt.

Es wurden sowohl größere Gewebeflächen im Querschnitt bei einer einzelnen Wellenlänge von 280nm (Absorptionsmaximum für Nadelholzlignin) gescannt (Flächenscanning, Auflösung 0,25µm²) als auch einzelne Gewebepunkte im Holzquerschnitt mit verschiedenen Wellenlängen vermessen (Punktmessungen, Auflösung 1µm², 240-400nm). Im Vergleich zur konventionellen Punktanalyse (FERGUS et al. 1969) kann der topochemische Verlauf der Delignifizierung mit Hilfe der Flächenscanning-Technik als zwei- oder dreidimensionales UV-Absorptionsprofil visuell dargestellt werden (KOCH und KLEIST 2001, KOCH et al. 2003).

Tabelle 59: Chemische Analyse des Fichtenholzes zu verschiedenen Zeitpunkten des MEA-Aufschlusses

Aufschlussdauer [min]	Klason Lignin [%]	Kappazahl [%]	Gesamtausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]
30	27,5	-	-	-	-
60	26,5	-	-	-	-
90	19,6	-	-	-	-
120	15,5	-	-	-	-
150	13,0	-	-	-	-
180	10,0	76,8	76,4	72,9	3,5
210	6,4	59,5	68,8	66,9	1,9
270	3,0	45,3	65,7	65,7	0
390	-	23,6	61,9	61,9	0

4.4.1 Flächenscanning

Abbildung 88a-f zeigt UV-mikroskopische Scanningaufnahmen von Spätholztracheiden im nativen und unterschiedlich lang mit MEA behandelten Fichtenholz. Die verschiedenfarbigen Rasterpunkte repräsentieren die Verteilung der Absorptionswerte des Holzgewebes in Abständen von 0,7 Einheiten bei Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 280nm. Im nativen Holz weisen die Zellwände die typische Ligninverteilung mit der höchsten Absorptionsintensität

in den Zellzwickeln (0,8-1) und niedrigerer Absorptionsintensität in der Mittellamelle-Primärwand (0,5-6) sowie der Sekundärwand (0,3-0,5) auf (Abbildung 88a). Gemäß LANGE (1954) und FERGUS et al. (1969) ist die durchschnittliche Ligninkonzentration in der Sekundärwand etwa halb so groß wie in der Mittellamelle-Primärwand. Bei Erreichen einer Temperatur von 132°C nach 60 Minuten Aufheizzeit werden erste Anzeichen einer beginnenden Delignifizierung sichtbar. In selektiven Bereichen der Mittellamelle-Primärwand (1) und der lumenseitigen Sekundärwand (2) nimmt die Absorption leicht ab (Abbildung 88b). Nach 60 Minuten Aufheizzeit nimmt die Konzentration des Lignins in Richtung Zelllumen gleichmäßig ab. Das Histogramm wird in Richtung der geringeren Absorptionsintensitäten hin verschoben. Die einsetzende Delignifizierung ist auch in den in Abbildung 89 dargestellten Zellwänden der Tüpfel im Frühholz erkennbar, die nach einer Aufheizzeit von 60 Minuten stark verringerte Absorptionswerte im Bereich des Porus aufweisen. Bei Erreichen der Maximalaufschlusstemperatur von 185°C nach 90 Minuten Aufheizzeit ist der Ligninabbau deutlich vorangeschritten (Abbildung 88c). Gegenüber nativem Fichtenholz ist der Klasonligningehalt um etwa 30% reduziert. Im gesamten Bereich der Sekundärwand und der Mittellamelle-Primärwand ist die Absorption um etwa 30% und in den Zellzwickeln um ca. 20% verringert. Dementsprechend zeigt das Histogramm nach 90 Minuten eine signifikante Verschiebung zu den geringeren Absorptionsintensitäten hin. Innerhalb der Sekundärwände kann eine gleichmäßige Delignifizierung festgestellt werden. Die Tüpfelmembranen sind vollständig delignifiziert und im UV-Licht nicht mehr detektierbar (Abbildung 89). Nach 120 Minuten hat die Absorptionsintensität in der Mittellamelle-Primärwand und der Sekundärwand um etwa 40% und in den Zellzwickeln um etwa 30% abgenommen (Abbildung 88d). Aufgrund der in radialer Richtung enger zusammenstehenden Zellzwickel ist der Abbau in den tangentialen Zellwänden weiter fortgeschritten als in radialer Richtung. Nach 180 Minuten ist in den Sekundärwänden kaum noch Lignin detektierbar und es sind nur noch die Mittellamellen-Primärwände und die Zellzwickel erkennbar (Abbildung 88e). Nach 210 Minuten weist der Zellstoff nur noch einen Klasonligningehalt von 6,4% und lässt sich ohne mechanische Energie zerfasern. Die Delignifizierung ist zu diesem Zeitpunkt soweit vorangeschritten, dass die Mittellamelle-Primärwand und Zellzwickel nur noch partiell eine Absorption bis 0,1 zeigen (Abbildung 88f).

Unter dem Lichtmikroskop ist das Cellulosegerüst der Sekundärwand nach einer Aufschlussdauer von 390 Minuten dagegen noch gut erkennbar (Abbildung 90). Die hochlignifizierten Zellzwickel und Mittellamellen wurden hingegen aufgelöst, wodurch das Fasergefüge nach dem Aufschluss auseinander bricht und die Fasern vereinzelt werden können.

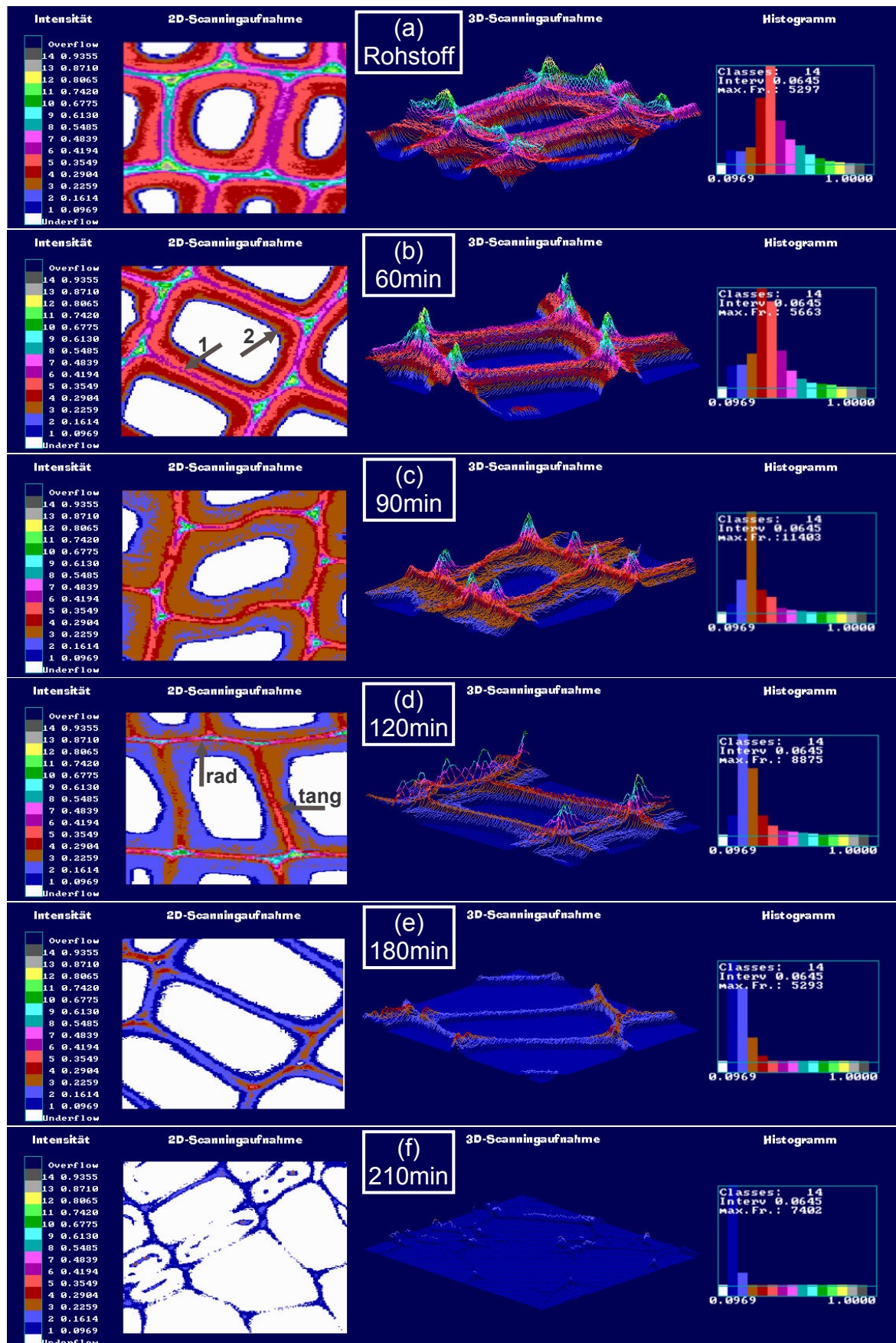


Abbildung 88a-f: UV-mikroskopische Scanningaufnahmen von Spätholztracheiden im nativen und jeweils 60, 90, 120, 180 und 210 Minuten mit MEA behandelten Fichtenholz (Auflösung $0,25\mu\text{m}^2$)

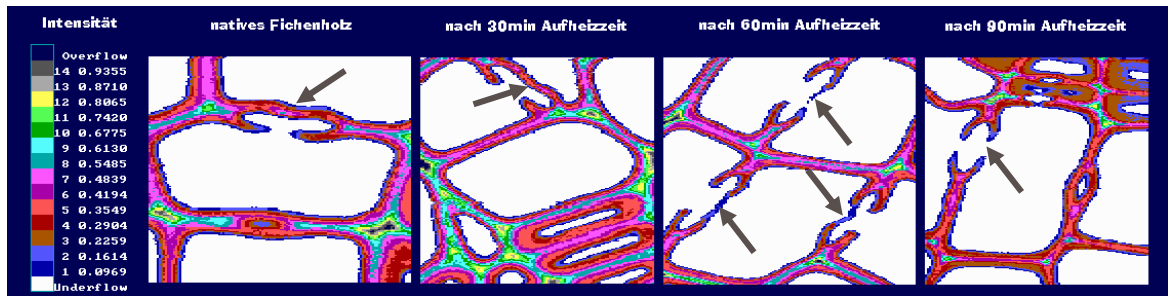


Abbildung 89: UV-mikroskopische Scanningaufnahmen von Tüpfeln (Frühholz) im nativen und jeweils 30, 60 (Beginn der Delignifizierung im Porus) und 90 Minuten (vollständig delignifizierter Porus) mit MEA behandelten Fichtenholz (Auflösung $0,25\mu\text{m}^2$)

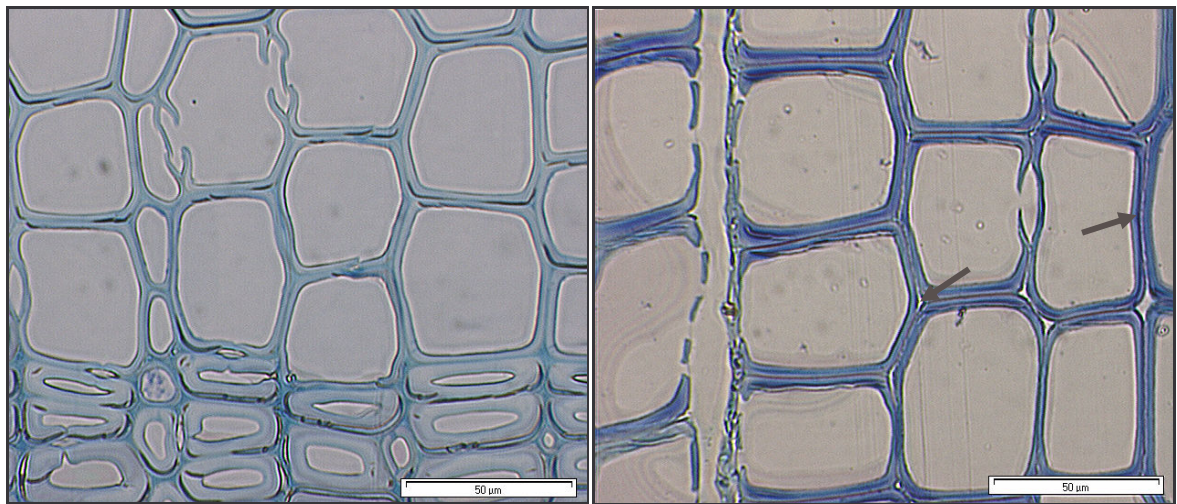


Abbildung 90: Lichtmikroskopische Aufnahme von nativem (links, Jahrringgrenze) und mit MEA nach einer Aufschlussdauer von 390 Minuten delignifiziertem Fichtenholz (rechts, Frühholz), angefärbt mit Toluidinblau

Die zellulären UV-spektroskopischen Analysen zeigen, dass die Delignifizierung im MEA-Aufschluss etwa gleichzeitig in der Sekundärwand und der Mittellamelle-Primärwand einsetzt, wobei das Lignin zunächst verstärkt aus den lumenseitigen Bereichen der Zellwand und aus den Zellwänden der Tüpfel entfernt wird. In den Zellwicken beginnt die Delignifizierung wenig später und schreitet über die gesamte Zellwand gleichmäßig voran. Dies steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von JAYME und TORGERSEN (1967), nach denen die Delignifizierung im Sulfatverfahren etwa gleichzeitig in der Mittellamelle und Sekundärwand beginnt, wobei zunächst das Lignin der Sekundärwand verstärkt abgebaut wird. Der in der Anfangsphase bevorzugte Ligninabbau in der Sekundärwand wird ebenso von KOCH et al. (2003) und ROSE (2004) für den alkalischen Sulfitaufschluss beschrieben. Im sauren Sulfitaufschluss dringt die Aufschlusslösung dagegen über die Tüpfel in die Mittellamelle ein und die Delignifizierung setzt sich von der Primärwand zu den äußeren Zellwänden hin fort (JAYME und TORGERSEN 1967). Nach PROCTER et al. (1967) wird sowohl im Kraft- als auch im Sulfitaufschluss zunächst das Lignin der Sekundärwand verstärkt gelöst. Die Delignifizierung der Mittellamelle erfolgt in späteren Kochphasen.

4.4.2 Punktanalysen

Um qualitative Aussagen über die chemische Modifizierung des Lignins während des MEA-Aufschlusses treffen zu können, wurden UV-spektroskopische Punktmessungen in den verschiedenen Zellwandbereichen bei einer Wellenlänge zwischen 240nm und 400nm vorgenommen. Abbildung 91a-c zeigt repräsentative Absorptionsspektren für die Zellwicken, Sekundärwand und Mittellamelle-Primärwand im nativen und MEA-behandelten Fichtenholz.

Die spektroskopischen Punktanalysen der verschiedenen Zellwandbereiche im nativen Fichtenholz ergeben das für Nadelholzlignin typische Absorptionsspektrum, wie von SANDRITTER (1958) LANGE (1954), FERGUS et al. (1969) und GOLDSCHMID (1971) und BÖCKER (1997) beschrieben. Nach einem Extinktionsminimum um $\lambda=250-260\text{nm}$ folgt ein Anstieg der Extinktion in Richtung der längeren Wellenlängen mit einem charakteristischen Maximum um 278-280nm. Im Gegensatz dazu weisen Laubholzlignine infolge der höheren Symmetrie der Syringyleinheiten eine hypochrome Verschiebung des Maximums (274-277nm) zu den energiereicheren Wellenlängen hin auf (FENGEL und WEGENER 1989, SAKAKIBARA 1991). Aufgrund der Spaltung der aromatischen Ringe nimmt die Absorption des Lignins im Verlauf des MEA-Aufschlusses rasch ab und das typische Absorptionsmaximum verschwindet vollständig. Eine

Verschiebung des Absorptionsmaximums durch chemische Veränderungen des Lignins während des Holzaufschlusses kann dagegen nicht beobachtet werden. Beispielsweise kann durch die Bildung von Ligninfragmenten mit niedrigem Molekulargewicht und offenen aromatischen Ringen eine hypochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums (Verschiebung in den kürzerwelligen Spektralbereich) auftreten (SCHMIDT und BAUCH 1980). Eine Vergrößerung des konjugierten Systems durch Entstehung neuer chromophorer Gruppen, wie z.B. phenolischer Hydroxylgruppen oder konjugierter Carbonyl- und Carboxylgruppen, kann dagegen nach KÜRSCHNER und MELCEROVÁ (1965), FERGUS et al. (1969), GOLDSCHMID (1971) und TAKABE et al. (1992) zu einer bathochromen Verschiebung (Verschiebung in den längerwelligen Spektralbereich) führen.

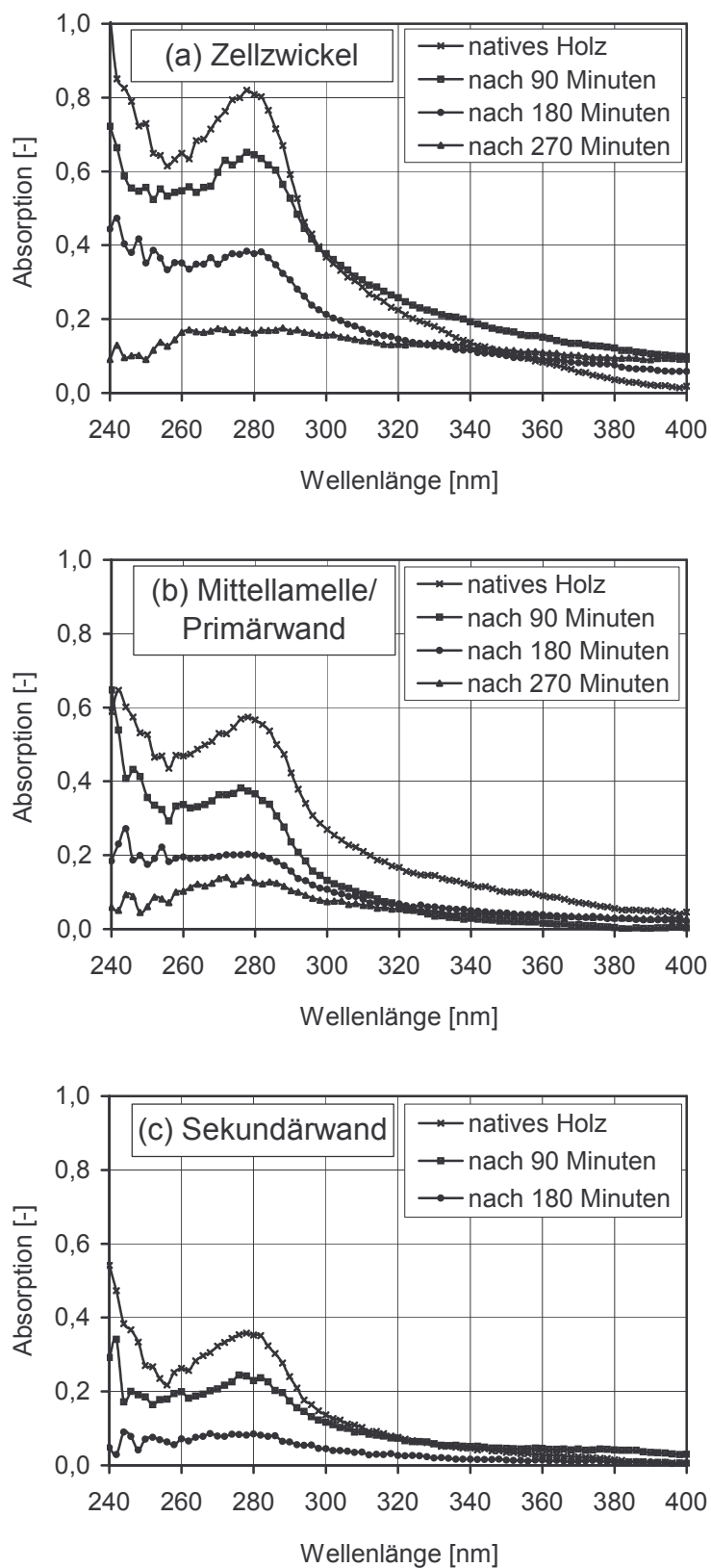


Abbildung 91a-c: Repräsentative UV-Absorptionsspektren der verschiedenen Zellwandschichten nach unterschiedlicher Aufschlussdauer im Vergleich zu nativem Holz

5 Zusammenfassung

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. Die Untersuchungen ergaben jedoch, dass mit Hilfe des MEA (=Monoethanolamin)-Verfahrens die hohen Qualitätsanforderungen, die an Chemiezellstoffe gestellt werden, nicht bzw. nur unter wirtschaftlich nicht vertretbarem Aufwand erreicht werden können. Ursache hierfür ist unter anderem die im Vergleich zu herkömmlichen Aufschlusschemikalien außergewöhnlich stabilisierende Wirkung von MEA auf die Kohlenhydrate des Holzes, wodurch die für Chemiezellstoffe notwendige Entfernung der Hemicellulosen erschwert wird. Die schonende Wirkung auf die Kohlenhydrate prädestiniert MEA für die Herstellung von Papierzellstoffen. Hier ist der Produktionsprozess darauf ausgelegt, die Hemicellulosen möglichst weitgehend zu erhalten, da diese eine wichtige Rolle für die Festigkeitseigenschaften von Papieren spielen. Daher wurde die Aufgabenstellung des Projektes erweitert und das MEA-Verfahren zusätzlich für die Erzeugung von Papierzellstoffen getestet. In den Untersuchungen zur Chemie- und Papierzellstoffherstellung wurden Industriebackschnitzel der einheimischen Holzarten Fichte (*Picea abies* Karst.) und Buche (*Fagus sylvatica* L.) verwendet. Für die Papierzellstoffherzeugung wurde zusätzlich der Einsatz von Weizenstroh (*Triticum aestivum* L.), Reisstroh (*Oryza sativa* L.) und Bagasse (*Saccharum officinarum*) untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das MEA-Verfahren sowohl für den Aufschluss von Buchenholz als auch für den Aufschluss von schwerer delignifizierbarem Fichtenholz eignet. Während Buchenholz bei Temperaturen zwischen 160°C und 165°C und einer Aufschlussdauer von 3 Stunden ausreichend auf Kappazahlen unter 20 aufgeschlossen werden kann, sind für eine weitreichende Delignifizierung von Fichtenholz auf Kappazahlen unter 25 dagegen höhere Temperaturen um 185°C und eine Aufschlussdauer von 4 bis 5 Stunden erforderlich. Im Vergleich zu Papierzellstoffen wird bei Chemiezellstoffen aufgrund der Vorhydrolyse des Holzes ein höherer Aufschlussgrad erzielt, wobei die Delignifizierung in erster Linie von der Aufschlusstemperatur abhängt.

(VH-) MEA-Zellstoffe weisen extrem niedrige Weißgrade auf, die bei Kappazahlen unter 20 Werte von 13% ISO (Fichtenholz) bzw. 23% ISO (Buchenholz) kaum überschreiten. Eine Erhöhung des Aufschlussgrades ist nicht mit einem Anstieg des Weißgrades verbunden, wie dies bei anderen Aufschlussverfahren gewöhnlich der Fall ist. Die niedrigen Weißgrade der Zellstoffe beruhen wahrscheinlich auf intensiven Kondensationsreaktionen zwischen MEA bzw.

MEA-stämmigen Verbindungen mit den Holzkomponenten, die zur Einführung schwer bleichbarer chromophorer Gruppen in die Zellstoffe führen. Die Einbindung von MEA in die Zellstoffe wird durch die Analyse der Stickstoffgehalte von ungebleichten (VH-) MEA-Zellstoffen bestätigt, die etwa um das 2- bis 8-fache höher liegen als in VH-Soda-Anthrachinon-Referenzzellstoffen.

Gegenüber anderen Holzaufschlussverfahren ist der Viskositätsverlust der Zellstoffe bei Erhöhung der Aufschlussstemperatur vergleichsweise gering. Mit ansteigender Aufschlussstemperatur nimmt die kohlenhydratstabilisierende Wirkung von MEA ab. Der relative Cellulose- und Hemicellulosegehalt der Zellstoffe bleibt dagegen nahezu konstant, da Cellulose und Hemicellulosen in gleichem Maße angegriffen werden, wie Untersuchungen zum MEA-Aufschluss von Buchenholz gezeigt haben. Die Erhöhung der Reinheit von Chemiezellstoffen kann daher nur über die zur Entfernung der Hemicellulosen bei alkalischen Chemiezellstoffherstellungsprozessen üblicherweise vorgeschaltete saure Vorhydrolysestufe erfolgen. Aufgrund der stabilisierenden Wirkung von MEA auf die Kohlenhydrate des Holzes erfordert die Vorhydrolyse dabei schärfere Bedingungen, die gleichzeitig eine drastische Verringerung des Polymerisationsgrades der Cellulose zur Folge haben. Im Vergleich zu Chemiezellstoffen, die nach anderen alkalischen Verfahren hergestellt wurden, verfügen MEA-Zellstoffe daher bei vergleichbaren Reinheiten über niedrigere Viskositäten. Die Qualitätsanforderungen an Chemiezellstoffe verlangen neben einer hohen Reinheit jedoch auch die Erhaltung eines geeigneten Polymerisationsgrades für anschließende Verarbeitungsprozesse. Unter Zusatz von 1% Schwefelsäure vorhydrolysierte MEA-Chemiezellstoffe aus Fichtenholz weisen einen Cellulosegehalt von 89% bis 93% und Viskositäten zwischen 880ml/g und 1100ml/g auf. MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz verfügen nach einer Wasservorhydrolyse bei einer Temperatur von 170°C über Cellulosegehalte von knapp 96% und Viskositäten von 450ml/g. Durch die Zugabe von 1%-1,5% Schwefelsäure in der Vorhydrolyse werden bei Einsatz von Buchenholz Reinheiten von 93% bis 95% und Viskositäten von 700ml/g bis 900ml/g erzielt.

Eine zusätzliche Alkaliextraktionsstufe zur Veredelung der Zellstoffe, die üblicherweise bei der Erzeugung hochreiner Chemiezellstoffqualitäten angewendet wird, ist für die Wirtschaftlichkeit des MEA-Verfahrens kritisch, da das MEA-Verfahren ohne Natronlauge auskommt und eine Rückgewinnung der Natronlauge daher nicht vorgesehen ist. Die Untersuchungen zur Kaltalkaliextraktion von VH-MEA-Zellstoffen aus Buchenholz ergaben, dass bei Einsatz einer 5-10%igen Natronlaugenlösung in Abhängigkeit von den Vorhydrolysebedingungen Chemiezellstoffe mit einem Cellulosegehalt zwischen 89% und 99% hergestellt werden können. In der anschließenden

Sauerstoffdelignifizierung wird der Polymerisationsgrad der Cellulose jedoch sowohl in den unter schärferen als auch unter milderer Bedingungen vorhydrolysierten Zellstoffen drastisch reduziert.

Bei der Herstellung von Papierzellstoffen aus Fichten- und Buchenholz nach dem MEA-Verfahren werden im Vergleich zu konventionellen Verfahren vor allem aufgrund des hohen Hemicellulosenanteils der Zellstoffe (über 30%) um bis zu 10-15% höhere Ausbeuten erzielt.

Wesentlicher Nachteil des MEA-Verfahrens sind die schwere Bleichbarkeit und die niedrigen Weißgrade der Zellstoffe, die bei Chemie- und Papierzellstoffen eine Bleiche mit hohem Chemikalienaufwand notwendig machen. Der für Chemiezellstoffe geforderte hohe Weißgrad konnte insbesondere bei Einsatz von Fichtenholz sowohl in einer TCF- als auch einer ECF-Bleiche nicht verwirklicht werden. Die Anforderungen an den Restligningehalt von Chemiezellstoffen werden nur knapp erfüllt. Im Verlauf der Bleiche wird die Viskosität von MEA-Chemiezellstoffen auf Werte zwischen 450-800ml/g reduziert. Nach der Bleiche enthalten die Zellstoffe einen hohen Anteil niedermolekularer Kohlenhydratfragmente, erkennbar an der hohen Differenz der R_{10} - (87%-88%) und R_{18} -Werte (94%). Die DCM-Gehalte der Zellstoffe liegen bei 0,19% (Fichte) und 0,32% (Buche). MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz mit einem Cellulosegehalt um 93% und einer Viskosität von knapp 700ml/g zeigten in den bei den Industriepartnern im Labormaßstab durchgeführten Acetylierungs- und Derivatisierungstests eine befriedigende Reaktivität.

Gebleichte MEA-Papierzellstoffe verfügen bei Weißgraden von 85% ISO um Viskositäten zwischen 700ml/g und 1000ml/g. Im Hinblick auf die Papierfestigkeiten liegt die Qualität der MEA-Zellstoffe zwischen der Qualität herkömmlicher Sulfit- und Sulfatzellstoffe. Insbesondere MEA-Zellstoffe aus Fichtenholz erreichen ähnlich gute Reißfestigkeiten wie hochwertige Sulfat- oder ASAM-Zellstoffe.

Ein spezielles Ziel der Arbeit bestand darin, MEA nicht nur als Aufschlusschemikalie zu nutzen, sondern auch als Bleichalkali in der Sauerstoffdelignifizierung einzusetzen. Durch Verwendung von MEA in der Sauerstoffbleichstufe können die in dieser Stufe anfallenden Abwässer in das Recoverysystem der Aufschlussstufe eingebunden und die CSB-Belastung aus der Bleichbehandlung des Zellstoffs erheblich reduziert werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass MEA die üblicherweise verwendete Natronlauge als Bleichalkali in der Sauerstoffstufe ohne wesentlichen Qualitätsverlust der Zellstoffe ersetzen kann, wobei in der Sauerstoffbleiche mit MEA eine höhere Stoffdichte notwendig ist. Bei einer Stoffdichte von 20%

ergeben sich ähnliche Delignifizierungsraten wie in der Sauerstoffbleiche mit NaOH bei einer Stoffdichte von 12%. Dabei ist ein Zusatz von 10-60% MEA für eine weitreichende Delignifizierung der Zellstoffe notwendig.

Die während der Delignifizierung zwischen MEA und den Komponenten des Holzes auftretenden, intensiven Reaktionen führen zu MEA-Verlusten, die sich angesichts des hohen Preises für MEA ungünstig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirken. Zur Bilanzierung der MEA-Verluste wurde eine gaschromatographische Methode entwickelt, mit deren Hilfe gezeigt werden konnte, dass der MEA-Verbrauch vor allem von der Aufschlussstemperatur abhängt. Beim Aufschluss von Buchenholz gehen bei einer Reaktionstemperatur von 165°C etwa 27% MEA (ohne Vorhydrolyse) bzw. 59% MEA (mit Vorhydrolyse) bezogen auf die hergestellte Zellstoffmenge verloren. Bei den schwerer delignifizierbaren Nadelhölzern, bei denen eine Aufschlussstemperatur um 185°C angewendet werden muss, beträgt der MEA-Verbrauch etwa 47% (ohne Vorhydrolyse) bzw. 70% (mit Vorhydrolyse). Aus wirtschaftlicher Sicht bietet das MEA-Verfahren zur Herstellung von Chemie- und Papierzellstoffen aus Nadel- und Laubhölzern zurzeit daher keine konkurrenzfähige Alternative zum in der Industrie üblichen (VH-) Kraft- und Sulfitverfahren.

Die Chancen des Verfahrens liegen vielmehr 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. Der Aufschluss von Einjahrespflanzen kann unter mildereren Bedingungen erfolgen und liefert Zellstoffe mit zufrieden stellenden Festigkeiten, wobei die Bleiche auch bei diesen Zellstoffen im Vergleich zu anderen Verfahren einen höheren Aufwand erfordert. Gleichzeitig treten während der destillativen Rückgewinnung von MEA keine Probleme aufgrund des hohen Silikatgehalts der Einjahrespflanzen auf, wie sie im Rückgewinnungsprozess anderer Verfahren bestehen. Zudem ist mit einem geringeren MEA-Verbrauch während der Aufschlussstufe zu rechnen, da Einjahrespflanzen im Gegensatz zu Holz leichter delignifizierbar sind und dadurch Aufschlusszeiten und Aufschlusstemperaturen reduziert werden können.

Der topochemische Verlauf der Delignifizierung mit MEA wurde an Fichtenholz verschiedenen Aufschlussgrades UV-spektroskopisch untersucht. Die Delignifizierung setzt im MEA-Aufschluss etwa gleichzeitig in der Sekundärwand und der Mittellamelle-Primärwand ein, wobei das Lignin zunächst verstärkt aus den lumenseitigen Bereichen der Sekundärwand und aus den Zellwänden der Tüpfel entfernt wird. In den Zellzwickeln beginnt die Delignifizierung wenig später und schreitet über die gesamte Zellwand gleichmäßig voran.

6 Summary

The purpose of this work was initially to develop, based on the MEA (=monoethanolamine)-process, an economical method for producing dissolving pulps with indigenous hard- and softwood in smaller, decentralized plants. However, the investigations revealed that the required high standard of quality for dissolving pulps can only be met with economically unjustifiable expenses. The main reason for this is the exceptional stabilizing effect of MEA compared with the conventional pulping agents on the wood carbohydrates, which makes the removal of hemicelluloses, necessary for the production of dissolving pulps, more difficult. The protecting effect on carbohydrates predestines MEA for the production of paper-grade pulps. In this case the production process is designed for preserving the hemicelluloses as far as possible, because they play an important role for the strength properties of papers. Therefore, the objective of this study was extended to testing the suitability of the MEA-process for the production of paper-grade pulps in addition. For the investigations with respect to the production of dissolving and paper-grade pulps wood chips of the domestic wood species spruce (*Picea abies* Karst.) and beech (*Fagus sylvatica* L.) were used. In addition, wheat straw (*Triticum aestivum* L.), rice straw (*Oryza sativa* L.) and sugarcane bagasse (*Saccharum officinarum*) were tested for producing paper-grade pulps.

The study has shown that the MEA-process is suitable for both pulping beech and spruce wood. While beech wood can be sufficiently pulped to kappa numbers below 20 at temperatures between 160°C and 165°C and a cooking time of 3 hours, sufficient delignification of spruce wood to kappa numbers below 25 requires a higher temperature of about 185°C and a cooking time of 4 to 5 hours. In comparison with paper-grade pulps, a higher degree of delignification, which predominantly depends on the pulping temperature, can be obtained by processing dissolving pulps due to the acid prehydrolysis (PH) of the wood chips.

PH- MEA pulps have extremely low brightness, hardly exceeding values of 13% ISO (spruce) and 23% ISO (beech), respectively, at kappa numbers under 20. An increase of the degree of delignification does not involve an improvement of brightness as usual with other delignification methods. The low brightness of MEA pulps is likely based on intense condensation reactions between MEA or MEA-derived compounds and wood components, causing incorporation of difficult bleachable chromophoric groups in the pulps. Incorporation of MEA into the pulps is verified by analyzing the nitrogen content of unbleached PH-MEA pulps, which is 2-8 times higher than in PH-soda-anthraquinone (AQ)-pulp.

Compared to other pulping processes the viscosity loss of MEA pulps is

comparatively low upon increase of the cooking temperature. With increased cooking temperature the stabilizing effect of MEA on the carbohydrates decreases only slightly. According to the results of the investigations on MEA pulping of beech wood, the relative contents of cellulose and hemicelluloses of the pulps remain constant, because celluloses and hemicelluloses are dissolved to the same degree. Therefore, an increase of purity of dissolving pulps can only be realized via a preceding acid hydrolysis usually used for the removal of hemicelluloses in alkaline processes. Due to the stabilizing effect of MEA on wood carbohydrates the prehydrolysis requires severe conditions resulting in a drastical decrease in polymerization of the cellulose at the same time. In comparison to dissolving pulps produced by other alkaline pulping processes, MEA pulps have lower viscosities at comparable purities. However, the high standard of quality for dissolving pulps requires, besides a high α -cellulose content, the preservation of a suitable degree of polymerization for the subsequent processing. MEA dissolving pulps from spruce wood, prehydrolyzed with 1% sulfuric acid, have cellulose contents of 89-93% and viscosities between 880ml/g and 1100ml/g. MEA dissolving pulps of beech wood have cellulose contents of just under 96% and viscosities of 450ml/g after water-prehydrolysis at a temperature of 170°C. By adding 1-1.5% sulfuric acid in the prehydrolysis stage purities of 93-95% and viscosities of 700-900ml/g are achieved.

An additional alkali extraction step for pulp purification, usually performed for the production of high-purity dissolving pulps, is critical for the MEA-process with regard to economical aspect, because the MEA-process is performed without sodium hydroxide and therefore, a recovery of sodium hydroxide is not intended. The investigations on cold alkali-extraction of PH-MEA beech pulps using a solution of 5-10% sodium hydroxide reveal that dissolving pulps with a cellulose content of 89-99% can be produced, dependent on the conditions chosen in the prehydrolysis stage. In a subsequent oxygen delignification stage, however, the DP of the cellulose is drastically reduced, irrespective of the severity of the prehydrolysis stage.

When the MEA process is used for the production of paper-grade pulp, extremely high yields are obtained. For both, spruce and beech wood, the yield is 10-15% on oven-dry wood higher compared to conventional pulping processes. This effect can be traced back to extraordinary high hemicelluloses contents (over 30%) of the MEA pulps.

A substantial drawback of the MEA pulping process is the difficult bleachability of the pulps that requires higher chemical charges during bleaching of dissolving and paper-grade pulps. The high brightness required for dissolving pulps could not be achieved, particularly in bleaching of spruce pulps applying TCF or ECF

sequences. The demands on low residual lignin content of dissolving pulps could only scarcely be met. During bleaching the viscosity of the MEA dissolving pulps is reduced to 450-800ml/g. After bleaching the MEA pulps contain a high fraction of low-molecular weight carbohydrates. This can be recognized by the high difference between the R_{10} (87-88%) and R_{18} -values (94%). The contents of DCM extractives are between 0.19% (spruce) and 0.32% (beech). MEA dissolving pulps from beech wood with an α -cellulose content of about 93% and a viscosity of just under 700ml/g show a satisfying reactivity during the acetylation and derivatization tests in labor scale carried out by industrial partners.

Bleached MEA paper-grade pulps have viscosities between 700-1000ml/g at a brightness level of 85% ISO. With regard to paper strength the quality of MEA pulps lies between those of conventional sulfite and kraft pulps. In particular, MEA spruce pulps reach similar tensile strength as high-grade kraft or ASAM pulps.

A specific objective of the work was not only the use of MEA as a delignifying agent, but also as a bleaching alkali in the oxygen delignification stage. When MEA is used in oxygen delignification, the bleaching filtrate from this stage can be jointly treated with the effluents from the MEA pulping process and the COD load after bleaching can be considerably reduced. The investigations show that MEA can substitute the usually used sodium hydroxide as bleaching alkali in the oxygen delignification without considerable losses in pulp quality. However, with MEA a higher consistency in the oxygen delignification is required. At a consistency of 20% similar delignification rates are obtained as in the oxygen delignification with sodium hydroxide at consistency of 12%. It is necessary to charge 10-60% of MEA on oven-dry pulp in order to realize an extensive delignification.

The intensive reactions taking place during delignification between MEA and wood components lead to MEA losses that affect the profitability in view of the high price for MEA. To determine the MEA losses a gas chromatographic method was developed. With this method it could be demonstrated that the MEA consumption primarily depends on the pulping temperature. During pulping of beech wood at a temperature of 165°C the losses of MEA referred to the produced pulp were approximately 59% and 27% with and without prehydrolysis, respectively. After MEA pulping of softwood a pulping temperature of 185°C, the MEA losses amount to 70% with prehydrolysis and 47% without prehydrolysis. Therefore, from the economical point of view, the MEA-process for the production of dissolving and paper-grade pulps does not offer a competitive alternative to the (PH-) Kraft and sulfite process usually employed in the industry.

The prospects of the process rather lie in the production of paper-grade pulps

from annual plants, because in this case the MEA-process offers clear advantages in comparison to the soda-process usually applied therefore. Besides a better pulp quality clearly higher yields are achieved in MEA pulping. MEA pulping of annual plants can run under milder conditions and produces pulps with satisfactory strength properties though bleaching of these pulps also requires higher chemical charges in comparison to other processes. Furthermore, MEA recovery by distillation is simple and entails not those problems occurring in recovery-systems of other processes due to the high silica content of annual plants. Moreover lower MEA losses can be expected during the delignification stage, since annual plants are easier to be delignified than wood resulting in the reduction of pulping temperature and time.

The topochemical course of MEA delignification was studied on spruce wood at different degrees of delignification using UV-microspectrophotometry. MEA delignification starts in the secondary wall and compound middle lamella approximately at the same time. At first, lignin is removed to a greater extent from the lumina area of the secondary walls, then from the walls of pits. Delignification of the cell corners begins somewhat later and continues uniformly over the whole cell wall.

7 Literaturverzeichnis

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

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

ATAK, 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

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

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

BARTUNEK, R. (1968):

Zellstoff-Fremdgruppen und –Begleitstoffe, Einfluss und Bestimmungsmethoden – Zellstoff und Viskose, Teil 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

BAUMEISTER, M. UND E. EDEL (1983):

Verfahren und Reaktor zum kontinuierlichen Aufschließen von Pflanzenmaterial
DE Patent 3212767A1

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

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

BRAGE, C., T. ERIKSSON UND J. GIERER (1991A):

Reactions of chlorine dioxide with lignins in unbleached pulps, Part I
Holzf. 45, (1): 23-30

- BRAGE, C., T. ERIKSSON UND J. GIERER (1991B):
Reactions of chlorine dioxide with lignins in unbleached pulps, Part II
Holzf. 45, (1): 147-152
- BRAGE, C., T. ERIKSSON UND J. GIERER (1995):
Reactions of chlorine dioxide with lignins in unbleached pulps, Part III
Holzf. 49: 127-138
- BRASCH, D. J. (1975):
The chemistry of Pinus radiata. Part 5. The lignins of prehydrolysis sulphate pulps
Appita 29, (2): 98-103
- BRENNER, W. W. (1988):
Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der Mikro-Absorptionsphotometrie für organisch-wandige
Mikrofossilien
Dissertation Universität Kiel, Geomar Report 76, 141 S.
- BROWNING, B. L. (1967):
Methods of Wood Chemistry
Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., Volume 2: 387-415
- BUIJTENHUIJS, F. A., M. ABBAS UND A. J. WITTEVEEN (1986):
The degradation and stabilization of cellulose dissolved in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO)
Das Papier 40, (12): 615-619
- CHANG, H.-M., D. R. SVENSEN, H. JAMEEL UND J. F. KADLA (2001):
Recent advances in chemistry of chlorine dioxide bleaching
7th Brazilian Symposium Series on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components: 151-158
- 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
- DAHLMANN, O., J. SJÖBERG, U. B. JANSSON UND P. O. LARSSON (2003):
Effects of surface hardwood xylan on the quality of softwood pulps
Nordic Pulp and Paper Res. J. 18, 310-314
- DEL TREX CHEMICALS (2004):
<http://www.deltrex.com.au/products/s133.htm>. Victoria, Australien, Abrufdatum: 27.02.2004
- DENCE, C. W. UND D. W. REEVE (HRSG.) (1996):
Pulp bleaching: Principles and Practice
Tappi Press, Atlanta, Georgia, 868 S.
- DIEBOLD, V.-B., W. F. COWAN UND J. K. WALSH (1978):
Solvent pulping process
US patent 4,100,016
- DIEBOLD, V.-B., W. F. COWAN UND J. K. WALSH (1988):
Lösungsmittelextraktionsverfahren zur Herstellung von Cellulosepulpe
DE patent 2637449C2

- 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
- DOW (2004):
DOW ethanolamines overview brochure (pdf)
<http://www.dow.com/amines/prod/ethano.htm>, DOW Chemical Company, Abrufdatum: 27.02.2004
- ECKERT, R. C., H.-M. CHANG UND W. P. TUCKER (1973):
Oxidative degradation of lignin model compounds with oxygen and alkali
Tappi J. 56, (6): 134-138
- EDEL, E. (1984):
Das MD-Organosolv-Zellstoffverfahren
Dtsch. Papierwirtsch. 1: 39-45
- EK, M. UND J. GIERER (1985):
Hydroxyl radicals in oxygen bleaching
Proc. Intern. Symp. Wood Pulp Chem., Vancouver: 209-210
- ENKVIST, T. UND M. MOILANEN (1949):
Äthanolamin-Sulphydrat als Reagens für die Auslösung von Lignin aus Fichtenholz
Svensk Papperstidn. 52, (23): 587-588
- EQUISTAR (2003):
<http://www.equistarchem.com>, Equistar Chemicals, LP, Houston, Texas, Abrufdatum: 27.02.2003
- 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, 613 S.
- FERGUS, B. J., A. R. PROCTER, J. A. N. SCOTT UND D. A. I GORING (1969):
The distribution of lignin in sprucewood as determined by ultraviolet microscopy
Wood Sci. Technol. 3, 117-138
- 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.
- FRAUENKRON, M., J.-P. MELDER, G. RUIDER, R. ROSSBACHER UND H. HÖKE (2002):
Ethanolamines and propanoamines. In: Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry 6th edition, electronic release, John Wiley & Sons, New York
- FREUDENBERG, K. (1966):
Analytical and biochemical background of a constitutional scheme of lignin
Adv. Chem. 59, (1): 1-21
- FUHRMANN, F. UND W. PETER (1987):
MC-oxygen-peroxide delignification as an economic alternative
Tappi Int. Oxygen Delignification Conf. Proc.: 183-189

- 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
- GIERER, J. (1982):
The chemistry of delignification - A general concept. Part II
Holzf. 36, (2): 55-64
- GIERER, J. (1987):
Mechanism of bleaching with oxygen-containing species
4th Intern. Symp. on Wood and Pulp, Paris: 279-288
- GIERER, J. (1990A):
Basic principles of bleaching. Part 1 : Cationic and radical processes
Holzf. 44, (5): 387-399
- GIERER, J. (1990B):
Basic principles of bleaching. Part 2 : Anionic processes
Holzf. 44, (6): 395-400
- GIERER J. (1997):
Formation and involvement of superoxide ($O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot-}$) and hydroxyl ($OH^{\cdot}$) radicals in TCF bleaching processes: A review
Holzforschung 51, (1): 34-46
- GIERER, J. UND F. IMMSGARD (1977):
The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media
Svensk Papperstidn. 80, (16): 510-518
- 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 J. 65, (5): 133-137
- GUSTAVSSON, R. UND B. SWAN (1975):
Evaluation of the degradation of cellulose and delignification during oxygen bleaching
Tappi J. 58, (3), 120-123

- HAMILTON, J. K., E. V. PARTLOW UND N. S. THOMPSON (1958):
The behaviour of wood hemicelluloses during pulping. II. The structure of the 4-O-methylglucuronoxylan, 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
- HEDJAZI, S. (2005):
Untersuchung zur Eignung alkalischer Sulfitverfahren und der TCF-Bleiche zum Aufschluss der wichtigsten Rohstoffe des Irans
Dissertation, Universität Teheran, Iran
- HEMLING, O., H. U. SÜSS, J. MEIER UND M. BERGNER (1988):
Mill experience with oxygen/ hydrogen peroxide bleaching stages
Tappi Pulp. Conf. Proc.: 71-80
- HENRICSON, K. UND C.-A. LINDHOLM (1993):
Ozone bleaching and recycling of filtrates
Paperi Puu 75, (3): 133-139
- 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 Hemicellulosegehaltes auf technologische Eigenschaften von Zellstoffen
Das Papier 32, (9): 385-390
- HRUSCHKA, A. (1986):
Zellstoffbleiche mit Sauerstoff und Ozon
Wochenblatt für Papierfabrikation 17: 681-686
- HUMAR, M. UND M. PETRIČ (2000):
Ethanolamine in impregnated wood
Research reports Forestry and Wood Science and Technology 2000, 143-159
- HUMAR, M., M. PETRIČ, F. POHLEVEN UND R. DESPOT (2003):
Upgrading of spruce wood with ethanolamine treatment
Holz als Roh- und Werkstoff 61: 29-34
- 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
- IDESA (2004):
<http://www.grupoidesa.com>. Material safety data sheet, Abrufdatum: 27.02.2004
- ILLNER, S. UND B. ENSTRÖM (1957):
Studies of the adsorption of xylan on cellulosic fibres during the sulphate cook, Part 2
Svensk Papperstidn. 60, (15): 549-554
- IRIBARNE, J. UND L. R. SCHROEDER (1997):
High pressure oxygen delignification of kraft pulps
Tappi J. 80, (10): 241-249

- JAHAN, M. S. (2001):
Evaluation of additives in soda pulping of jute
Tappi J. 84, (8): 47
- JAMIESON, A. G. UND L. A. SMEDMAN (1973):
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
Papperi 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. TORGENSEN (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. IYAMA UND J. NAKANO (1983):
Degradation of lignin with ozone
J. Wood Chem. Technol. 3 (4): 399-411
- KAPPEL, J., P. BRÄUER UND P. KITTEL (1993):
High consistency ozone bleaching technology
Tappi Pulping Conf., Atlanta, Proc.: 1173-1181
- KATAI, A. A. UND C. SCHUERCH (1966):
Mechanism of ozone attack on methyl glucoside and cellulosic materials
J. Polym. Sci. 4: 2683-2703
- KAUPPI, P. K. (1985):
Pulping process pretreatment using a lower alkanolamine in the presence of ammonium hydroxide
U.S. patent 4,552,616
- 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
- KLEIN R. J., V. R. PARTHASARATHY, J. HASAN, S. MEENAKSHI UND J. S. GRATZL (1990):
Hydrogen peroxide reinforced oxygen delignification
US Patent 354522
- KLUPSCH, R. (2000):
Untersuchungen zur Herstellung von Chemiezellstoff aus Aspen- und Buchenholz nach dem Dampfdruck-Extraktionsverfahren
Dissertation Universität Hamburg
- KNOBLAUCH, J., L. WINTER, H. ZOLLNER-CROLL, O. KORDSACHIA UND R. PATT (2000):
Comparison of pulp properties from the kraft, sulfite and ASAM process
IPW (International Paperworld) 1: T1-T5

- KOCH, G. UND G. KLEIST (2001):
Application of scanning UV microspectrophotometry to localise lignins and phenolic extractives in plant cell walls
Holzforschung 55: 563-567
- KOCH, G., B. ROSE, R. PATT UND O. KORDSACHIA (2003):
Topochemical investigations on delignification of *Picea abies* [L.] Karst. during alkaline sulfite (ASA) and bisulfite pulping by scanning UV microspectrophotometry
Holzforschung 57, (6): 611-618
- KOCH, W. (2004):
Cellulosederivate - Herstellung und Anwendung
Präsentationsunterlagen
- KORDSACHIA, O. (1984):
Untersuchungen zur chlorfreien Vorbleiche von Sulfitzellstoffen unter Verwendung von Ozon und Stickstoffdioxid
Dissertation Universität Hamburg
- 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
- KÜHN-BIRETT (1999):
Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe – 116. Erg. Lfg. 4/99 – A 054 - 1
- 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 (1965):
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
- LAFFEND, K. (1967):
The effect of acetyl content of glucomannan on its sorption onto cellulose on its beater additive properties
Doctoral Thesis, The Institute of Paper Chemistry, Lawrence University, Appleton
- LANGE, P. W. (1954):
The distribution of the components in the plant cell wall
Svensk Papperstidn. 57 (16): 563-567
- 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
- LENZING (2003):
<http://www.lenzing.com/ideal/d/ag/forschung/index.html>, Abrufdatum 29.09.2003

- LESER, A. (1970):
Die Bedeutung der Herstellungsmethode des Zellstoffs für seine Acetyliereignung
Das Papier 24, (12): 910-915
- LIMA, D. U., R. C. OLIVIERA UND M.S. BUCKERIDGE (2003):
Seed storage hemicelluloses as wet-end additives in papermaking
Carbohydr. Polym. 52, 367-373
- LINDHOLM, C.-A. (1991):
Some effects of treatment consistency in ozone bleaching
Int. Pulp Bleaching Conf., Stockholm, Proc. Vol. 2: 1-17
- LUCE, J. E. (1964):
Radial distribution of properties through the cell wall
Pulp Paper Can. 65, (10): T419-T423
- LÜDEMANN, H. (1979):
Äthanolamine. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 8, 4. Auflage, Bartholomé, E. et al. (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim, New York: 141-145
- MACKIE, D. M. (1977):
Alkaline pulping of lignocellulosic material with amine and nitrate pretreatment
U.S. Patent 4,045,280
- MAKKONEN, H. (1966):
Inverkan av hemicellulosans sammansättning på massans papperstekniska egenskaper
Svensk Papperstind. 69, (17): 566-572
- MARON, R., H. HAMPE UND H. GUNKEL (1997):
Ergebnisse der Verarbeitung von TCF-Zellstoff im Viskose- und im Alceru-Prozess
Lenzinger Berichte 76: 98-102
- 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
- MELLER, A. (1950):
Eucalypt pulps from water prehydrolysis and sulphate pulping. The process and resultant pulp properties
Tappi J. 33, (5): 248-253
- MELTSNER, M., C. WOHLBERG UND M. J. KLEINER (1935):
Reduction of organic compounds by ethanolamines
J. Amer. Chem. Soc. 57: 2554
- MOSKOVTSSEV, 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
- MOSKOVTSSEV, N. G. UND E. I. CHUPKA (1981):
Effect of monoethanolamine and anthraquinone on pinewood alkaline pulping
Khim. Drev. 3: 31-33
- MÜLLER, F. (1985):
Organische Celluloseester
Das Papier 39, (12): 591-600

- 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
- NIMZ, H. UND R. CASTEN (1985):
Organosolv pulping with acetic acid
International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Technical Papers, Vancouver, Canada, 265-266
- NIMZ, H. UND R. CASTEN (1986):
Chemical processing of lignocellulosics
Holz als Roh- und Werkstoff 44: 207-212
- NIMZ, H. UND M. SCHÖNE (1994):
Holzaufschluss mit Essigsäure unter Zusatz von Ameisensäure
DE Patent 4228171A1
- NIST (2003):
<http://webbook.nist.gov>, Abrufdatum: 27.02.2003
- 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
- OLTMANN, E., E. GAUSE, O. KORDSACHIA UND R. PATT (1992):
Ozone bleaching technology: A comparison between high and medium consistency. Part 1.
Das Papier 46, (7): 341-350
- OLTMANN, E. (1993):
Untersuchung zur Herstellung von chlorfrei gebleichtem Kiefern-ASAM-Zellstoff unter besonderer Berücksichtigung unterschiedlicher Ozonbleichtechnologien
Dissertation Universität Hamburg
- OLTUS, E. UND P. SZALAI (1969):
Chemische Reaktionen in der Vorhydrolyse
Cell. Chem. Technol. 3: 107-113
- OSHA (2003):
<http://www.osha-slc.gov/SLTC/healthguidelines/ethanolamine/recognition.html>. Occupational Safety Health Administration, U.S Department of Labor. Abrufdatum: 20.02.2003
- PAAVILAINEN L. (1996):
Reed canary grass. A new Nordic material for high-quality fine papers. Know-How Wire
Jaakko Pöyry Magazine 2: 8-11
- 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
- PARISH, E. J., G. D. MCGINNIS, G. P. BELUE UND P. FANG (1975):
Degradation of hemicelluloses by piperidine
Carb. Res. 39: 384-386
- PARTHASARATHY, V. R., R. KLEIN, V. SUNDARAM, H. JAMEEL UND J. S. GRATZL (1990):
Hydrogen-peroxide-reinforced oxygen delignification of southern pine kraft pulp and short sequence bleaching
Tappi J. 73, (7): 177-187
- 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. UND D. L.-K. WANG (1987):
Qualitätsbeurteilung von Chemiezellstoffen, Teil 2: Alkalilöslichkeit und Gesamtzuckeranalyse
Das Papier 41, (1): 7-12
- PATT, R., O. KORDSACHIA UND J. KNOBLAUCH (1987):
The ASAM process – alkaline sulfite, anthraquinone, methanol pulping
Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, 1: 355-360
- PATT, R., H. L. SCHUBERT, O. KORDSACHIA, E. OLTSMANN UND W. RIDDER (1990):
The ASAM process – competitor to kraft pulping?
Sunds Defibrator Symposium, Pori, Finnland: 1-17
- PATT, R., M. HAMMANN UND O. KORDSACHIA (1991):
The role of ozone in chemical pulp bleaching
Holzforschung 45: 87-92
- PATT, R., J. F. HINCK, M. ZIMMERMANN UND O. KORDSACHIA (1994):
Optimization of the prehydrolysis and pulping steps in ASAM dissolving pulp production
Tappi Proceedings Pulping Conference: 141-146
- PATT, R., O. KORDSACHIA UND H. SIXTA (1997):
Eignung von Rohstoffen und Verfahren zur Herstellung von Chemiezellstoffen
Das Papier 51: 637-643
- PATT, R., O. KORDSACHIA UND H. L. SCHUBERT (1998):
The ASAM process. In: R. A. Young und M. Akhtar (Hrsg.), Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry. John Wiley & Sons, New York: 101-131
- PETER, W. UND A. LIMA (1997):
Bacell's solucell – a new dissolving pulp for high quality requirements
Paper presented at: Cellulosic man-made fibres summit, Singapore
- 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
- PROCTER, A.-R., W. Q. YEAN UND D. A. I. GORING (1967):
The topochemistry of delignification in kraft sulphite pulping of spruce wood
Pulp Paper Magaz. Canada 68: T445-T460

- PULS, J. (1982):
Chemical analysis of lignocellulosic residues. In: Energy from biomass, Strub, A. et al. (Hrsg.), Applied Science Publishers, London: 863-867
- RAPSON, W. H. (1956):
The role of pH in bleaching pulp
Tappi 39, (5): 284-295
- 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 corn cob 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
- RÖMPP CHEMIE LEXIKON (1995):
9. Auflage auf CD ROM, Version 1.0, J. Falbe und M. Regitz (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- ROSE, B. (2004):
Modifikation von alkalischen Sulfitverfahren zur Herstellung hochwertiger Zellstoffe
Dissertation Universität Hamburg
- ROßKOPF, S. (2003):
Herstellung von Chemiezellstoffen nach dem ASA-Prozess mit Vorhydrolyse
Diplomarbeit Universität Hamburg
- RYDHOLM, S. A. (1965):
Pulping processes
Original Edition, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 665 S.
- SAAKE, B., J. PULS UND R. PATT (1989):
Herstellung von Chemiezellstoffen mit hohem DP und hohem Alpha-Cellulosegehalt
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
- SANDRITTER, W. (1958):
Ultraviolett-mikropektrophotometrie. 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 Chemiezellstoffen
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

- SEGER, G. E., H.-M. CHANG UND H. JAMEEL (1991):
Chlorine dioxide reactions with nonphenolic lignin model compounds
Tappi 74, (12): 195-196
- 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., A. GÖTZINGER, A. SCHRITTWIESER UND P. HENDEL (1991):
Medium consistency ozone bleaching: Laboratory and mill experience
Das Papier 45, (10): 610-625
- SIXTA, H., G. SCHILD UND TH. BALDINGER (1992):
Die Wasservorhydrolyse von Buchenholz
Das Papier 46: 527-541
- SIXTA, H., J. SCHUSTER, C. MAYRHOFFER, W. KROTSCHKE 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, O. DAHLMAN UND R. AGNEMO (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. UND O. VÄLTILÄ (1972):
Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. Part 1. Comparison of various additives
Papperi Puu 54, (11), 695-705
- SJÖSTRÖM, E. UND O. VÄLTILÄ (1978):
Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. Part 2. The catalytic activity of transition metals and the effect of magnesium and triethanolamine
Papperi Puu 60, (1): 37-43
- SMILJANSKI, S UND S. STANKOVIC (1976):
Einfluss der Bedingungen der Hydrolyse mit Wasser auf den Abbau und die Zersetzung der Cellulose von Buchenholz beim Sulfataufschluss
Hem. Ind. 30, (7): 365-369
- SOTELAND, N. (1978):
Bleaching of chemical pulps with oxygen and ozone
Norsk Skogind. 32: 199-204
- SPRINGER, E. L. UND J. F. HARRIS (1982):
Prehydrolysis of aspen wood with water and with dilute aqueous sulfuric acid
Svensk Papperstidn. 85: 152-154
- SPURR, A. R. (1969):
A low viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy
J. Ultrastruct. Res. 26: 31-43
- STAEHLIN, J. UND J. HOIGNÉ (1982):
Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and peroxide
Envir. Sci. Technol. 16, (10), 676-681
- STANCIU, C. (1974):
Prehydrolysis of beech wood
Cel. Si Hirtie 23, (4): 149-158

- STARR, L. D. UND R. L. CASEBIER (1970):
Improvements in alkaline-solvent wood pulping
Brit. Patent 1,217,573
- SUNDQUIST, J. (1986):
Bleached pulp without sulphur and chlorine chemicals by a peroxyacid/ alkaline peroxide method – an overview
Paperi ja Puu 68, (9): 616-620
- SUNDQUIST, J., L. LAAMMANEN UND K. POPPIUS (1988):
Problems of non-conventional pulping in the light of peroxyformic acid cooking experiments
Paperi ja Puu 70, (2): 143-148
- SUNDQUIST, J. (1996):
Chemical pulping based on formic acid, summary of Milox research
Paperi ja Puu 78, (3): 92-95
- 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 13 (1): 105-112
- TREIBER, E. (1983):
Einfluss der Hemicellulosen auf die Weiterverarbeitung von Chemiefaserzellstoffen
Das Papier 37, (12): 591-599
- 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
- VON KOEPPEN, A. (1964):
Structural and chemical differences between sulfite and kraft pulps
Tappi 47, (10): 589-595
- WALKER, E. F. (1964):
Effects of uronic acid carboxyls on the sorption of 4-O-methyl-glucuronarabinoxylans and their influence on papermaking properties of cellulose fibers
Doctoral Thesis, The Institute of Paper Chemistry, Lawrence College, Appleton
- 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

WARWICKER, J. O., R. JEFFRIES, R. L. COLBRAN UND R. N. ROBINSON (1966):

A review of the literature on the effect of caustic soda and other swelling agents on the fine structure of cotton
The cotton silk and man-made fibres research association, Shirley Institute Pamphlet No. 93, Didsbury, Manchester, 247 S.

WELLS, F. L., W. C. SCHATNER UND A. WALKER (1963):

Hemicellulose and false viscosity in cellulose acetate
Tappi J. 46, (10): 581-586

WILSON, J. O. UND R. S. TABKE (1974):

Influence of hemicelluloses on acetate processing in high catalyst systems
Tappi J. 57, (8): 77-80

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

ZHANG, J. UND D. P. KAMDEM (2000):

FTIR characterization of copper ethanolamine – wood interaction for wood preservation
Holzforschung 54: 119-122

ZIMMERMANN, M. (1996):

Herstellung hochviskoser chlorfrei gebleichter ASAM-Chemiezellstoffe
Dissertation Universität Hamburg

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verbrauch von Ethanolaminen nach Anwendungsgebieten (1996) (FRAUENKRON et al. 2002) ..	11
Abbildung 2: Zersetzung von MEA an dessen Siedepunkt	13
Abbildung 3: β -Ethereinheiten im Lignin mit Carbonyl- oder OH-Gruppe am α -C-Atom (WALLIS 1976)	15
Abbildung 4: Demethylierung von Arylmethylethern im Lignin unter Bildung von N-Methyl- und N,N-Dimethyl-MEA (WALLIS 1980)	16
Abbildung 5: Demethylierung von Anisol unter Bildung von Phenol und N-Methyl-MEA (Wallis 1976)	16
Abbildung 6: Kondensation an Dihydroxybenzolen unter Bildung von N-Aminoderivaten (WALLIS 1976)	17
Abbildung 7: Kondensation an Carbonylgruppen unter Bildung von Iminen und Oxazolidinen (WALLIS 1976)	17
Abbildung 8: Delignifizierungsreaktion im Soda-Aminaufschluss (nach KUBES et al. 1978)	19
Abbildung 9: Abspaltung von Acetatgruppen aus den Hemicellulosen unter Bildung von N-Acetyl-MEA (WALLIS 1980)	20
Abbildung 10: Rohstoff- und Produktionsmengen von Chemiezellstoffen nach Anwendungsbereichen (verändert nach KOCH 2004).	35
Abbildung 11: Anforderungen an den α -Cellulosegehalt und die Viskosität von Chemiezellstoffen für verschiedene Anwendungsbereiche (SIXTA et al. 1994)	38
Abbildung 12: Aufbau des UMSP 80 (Fa. Zeiss)	52
Abbildung 13: Optimaler Arbeitsbereich der gaschromatographischen Methode, in dem die Kalibrierfunktion linear verläuft	55
Abbildung 14: FID-Chromatogramm einer Messprobe	56
Abbildung 15: Einfluss der Aufschlussstemperatur auf die Kappazahl und den Weißgrad von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse....	59
Abbildung 16: Einfluss der Aufschlussstemperatur auf die Splitter- und Gutstoffmenge von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse....	59
Abbildung 17: Einfluss der Aufschlussstemperatur auf den relativen Cellulosegehalt und die Viskosität von MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse	61
Abbildung 18: Einfluss der Aufschlussdauer auf den VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz bei einer Aufschlussstemperatur von 185°C	62
Abbildung 19: Einfluss unterschiedlicher Vorhydrolysebedingungen auf den relativen Cellulosegehalt und die Viskosität von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	66
Abbildung 20: Einfluss unterschiedlicher Vorhydrolysebedingungen auf die Kappazahl und den Weißgrad von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	67
Abbildung 21: Abbau der unterschiedlichen Holzkomponenten bezogen auf nativen Gehalt im Rohstoff während des VH-MEA-Aufschlusses von Buchenholz	68
Abbildung 22: Einfluss der Aufschlussstemperatur auf den VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz	70
Abbildung 23: Einfluss unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse auf die Reinheit und Zellstoffviskosität nach der MEA-Delignifizierung von Buchenholz bei unterschiedlichen Aufschlussstemperaturen	71
Abbildung 24: Einfluss unterschiedlicher Säureeinsatzmengen in der Vorhydrolyse auf den Weißgrad, die Kappazahl und Zellstoffausbeute von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit von der Aufschlussstemperatur	72
Abbildung 25: Einfluss der Alkalieinsatzmenge in der O _{MEA} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	75
Abbildung 26: Einfluss unterschiedlicher Ausgangszellstoffqualitäten auf die O _{MEA} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	76
Abbildung 27: Einfluss der Alkalieinsatzmenge in der O _{NaOH} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	78
Abbildung 28: Einfluss unterschiedlicher MgSO ₄ -Einsatzmengen in der O _{NaOH} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	79
Abbildung 29: Einfluss der Alkalieinsatzmenge in der O _{MEA} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	82
Abbildung 30: Einfluss der Stoffdichte in der O _{MEA} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit von der Alkalieinsatzmenge	84
Abbildung 31: O _{MEA} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit und ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid	85

Abbildung 32: Einfluss der Stoffdichte in der O_{NaOH} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit von der Alkalieinsatzmenge	86
Abbildung 33: Selektivität der O_{MEA} - und O_{NaOH} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz im Vergleich	87
Abbildung 34: Verhältnis zwischen Weißgrad und Kappazahl in der O_{MEA} - und O_{NaOH} -Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz im Vergleich	88
Abbildung 35: Verhältnis von Viskosität zu Kappazahl sauerstoffgebleichter VH-MEA-, VH-Soda-AQ- und VH-ASAM-Chemiezellstoffe aus Buchenholz	90
Abbildung 36: Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl sauerstoffgebleichter VH-MEA-, VH-Soda-AQ- und VH-ASAM-Chemiezellstoffe aus Buchenholz	90
Abbildung 37: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die OD-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	93
Abbildung 38: Einfluss der Wasserstoffperoxideinsatzmenge in der P-Stufe auf die ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	94
Abbildung 39: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die ODP- und OD(P_O)-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	94
Abbildung 40: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D_2 -Stufe auf die ODPDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	96
Abbildung 41: Einfluss der MEA-Einsatzmenge in der Sauerstoffvorbleiche auf die OQ(P_O)-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	97
Abbildung 42: 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	98
Abbildung 43: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die OQ(P_O)D-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	99
Abbildung 44: DEDP-Bleiche von OQ(P_O)-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz mit unterschiedlicher Chlordioxideinsatzmenge in der D_2 -Stufe	100
Abbildung 45: Einfluss der Ozoneinsatzmenge in der Z-Stufe auf die OAZ-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	103
Abbildung 46: Selektivität der QP- bzw. DP-Bleiche von unter gleichen Bedingungen OAZ-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	105
Abbildung 47: Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl nach der QP- bzw. DP-Bleiche von unter gleichen Bedingungen OAZ-vorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	105
Abbildung 48: Einfluss des Anfangs-pH-Wertes in der D-Stufe auf die ODP-Bleiche von VH-MEA-Zellstoffen aus Buchenholz	107
Abbildung 49: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in der D-Stufe auf die ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	108
Abbildung 50: Einfluss der Chlordioxideinsatzmenge in Abhängigkeit vom pH-Wert 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	110
Abbildung 51: 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	111
Abbildung 52: Verhältnis von Viskosität zu Kappazahl der endgebleichten VH-Soda-AQ- und VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz	114
Abbildung 53: Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl der endgebleichten VH-Soda-AQ- und VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz	115
Abbildung 54: Einfluss der NaOH-Konzentration in der Alkaliextraktion auf den Cellulosegehalt und die Viskosität von unterschiedlich vorhydrolysierten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	118
Abbildung 55: Einfluss der NaOH-Konzentration in der Alkaliextraktion auf die Kappazahl und den Weißgrad von unterschiedlich vorhydrolysierten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	119
Abbildung 56: Einfluss der Alkaliextraktion auf die erste Sauerstoff- und Chlordioxidbleichstufe eines VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Buchenholz mit hohem Ausgangscellulosegehalt und niedriger Ausgangsviskosität	122
Abbildung 57: Einfluss der Alkaliextraktion auf die erste Sauerstoff- und Chlordioxidbleichstufe eines VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Buchenholz mit niedrigem Ausgangscellulosegehalt und hoher Ausgangsviskosität	122
Abbildung 58: Einfluss unterschiedlicher Aufschluss Temperatur und Aufschlussdauer auf den MEA-Aufschluss von Fichtenholz	126
Abbildung 59: Einfluss der Aufschluss Temperatur auf den MEA-Aufschluss von Buchenholz	129
Abbildung 60: Einfluss der Aufschluss Temperatur auf den Abbau der verschiedenen Holzkomponenten im MEA-Aufschluss von Buchenholz	130

Abbildung 61: HPLC-Chromatogramme zur Monosaccharidzusammensetzung von Buchenholz (links) und einem MEA-Zellstoff aus Buchenholz (rechts)	131
Abbildung 62: Einfluss des MEA:Holz-Verhältnisses auf den MEA-Aufschluss von Buchenholz.....	132
Abbildung 63: Einfluss der Holzfeuchte auf den MEA-Aufschluss von Buchenholz.....	132
Abbildung 64: Einfluss der MEA- bzw. NaOH-Einsatzmenge in der Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	135
Abbildung 65: Einfluss der Stoffdichte in der Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz.....	136
Abbildung 66: Einfluss des Aufschlussgrades der ungebleichten Ausgangszellstoffe aus Buchenholz auf den Delignifizierungsgrad nach der O-Stufe in Abhängigkeit von der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis	138
Abbildung 67: Selektivität der Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz in Abhängigkeit vom Aufschlussgrad der ungebleichten Ausgangszellstoffe und von der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis	139
Abbildung 68: Weißgrad der sauerstoffgebleichten MEA-Papierzellstoffe aus Buchenholz in Abhängigkeit vom Aufschlussgrad der ungebleichten Ausgangszellstoffe und von der Einsatzmenge des verwendeten Bleichalkalis	140
Abbildung 69: Einfluss der Peroxideinsatzmenge in der P _O -Stufe auf die OQ(P _O)-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz in Abhängigkeit vom verwendeten Bleichalkali in der Sauerstoffvorbleiche	141
Abbildung 70: Einfluss der Ozoneinsatzmenge in der Z-Stufe auf die O _{MEA} Q(P _O)AZQP-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	142
Abbildung 71: Einfluss der ClO ₂ -Einsatzmenge in der D-Stufe auf die O _{MEA} D-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	143
Abbildung 72: Einfluss der ClO ₂ -Einsatzmenge in der D ₂ -Stufe auf die O _{MEA} DPD-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	144
Abbildung 73: Einfluss der Peroxideinsatzmenge in der P _O -Stufe auf die O _{MEA} Q(P _O)-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz	145
Abbildung 74: OQ(P _O)DPD-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz.....	146
Abbildung 75: Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad ungebleichter (links) und gebleichter MEA-Zellstoffe (rechts) im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz	148
Abbildung 76: Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad ungebleichter (links) und gebleichter MEA-Zellstoffe (rechts) im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz	148
Abbildung 77: Verhältnis von Durchreißfestigkeit zu Reißfestigkeit von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz	149
Abbildung 78: Berstfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Kraft- und Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz	150
Abbildung 79: Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Sulfat- und Sulfitzellstoffen aus Buchenholz.....	151
Abbildung 80: Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Sulfat- und Sulfitzellstoffen aus Buchenholz	151
Abbildung 81: Verhältnis von Durchreißfestigkeit zu Reißfestigkeit von MEA-Zellstoffen im Vergleich zu Sulfat- und Sulfitzellstoffen aus Buchenholz	152
Abbildung 82: MEA-Aufschluss im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren bei Einsatz von Weizenstroh	154
Abbildung 83: MEA-Aufschluss im Vergleich zum Soda- und AS-AQ-Verfahren bei Einsatz von Reisstroh..	155
Abbildung 84: MEA-Aufschluss im Vergleich zum Soda-Verfahren bei Einsatz von Bagasse	156
Abbildung 85: Festigkeitseigenschaften der MEA-Zellstoffe aus Weizenstroh, Reisstroh und Bagasse im Vergleich zu Referenzzellstoffen (Referenzdaten aus HEDJAZI 2005)	159
Abbildung 86: Einfluss der Aufschlussstemperatur auf den MEA-Verbrauch bezogen auf die erhaltene Zellstoffmenge atro während des Aufschlusses von Buchenholz und Fichtenholz	166
Abbildung 87: Entwicklung des Stickstoffgehalts im Verlauf des MEA-Aufschlusses von Fichtenholz	169
Abbildung 88a-g: UV-mikroskopische Scanningaufnahmen von Spätholztracheiden im nativen und jeweils 60, 90, 120, 180 und 210 Minuten mit MEA behandelten Fichtenholz (Auflösung 0,25µm ²)	173
Abbildung 89: UV-mikroskopische Scanningaufnahmen von Tüpfeln (Frühholz) im nativen und jeweils 30, 60 (Beginn der Delignifizierung im Porus) und 90 Minuten (vollständig delignifizierter Porus) mit MEA behandelten Fichtenholz (Auflösung 0,25µm ²).....	174
Abbildung 90: Lichtmikroskopische Aufnahme von nativem (links, Jahrringgrenze) und mit MEA nach einer Aufschlussdauer von 390 Minuten delignifiziertem Fichtenholz (rechts, Frühholz), angefärbt mit Toluidinblau.....	174

Abbildung 91a-c: Repräsentative UV-Absorptionsspektren der verschiedenen Zellwandschichten nach unterschiedlicher Aufschlussdauer im Vergleich zu nativem Holz	177
Abbildung 92: Zusammensetzung des Holzes und der Zellstoffe im Verlauf des MEA-Aufschlusses von Fichtenholz	222

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Physikalische und chemische Eigenschaften von MEA, nach LÜDEMANN (1979), FRAUENKRON et al. (2002), KÜHN-BIRETT (1999), EQUISTAR (2003), NIST (2003), OSHA (2003), DELTREX CHEMICALS (2004), DOW (2004), IDESA (2004)	10
Tabelle 2: Eigenschaften ausgewählter MEA-Papierzellstoffe	23
Tabelle 3: Festigkeiten ausgewählter MEA-Papierzellstoffe	23
Tabelle 4: Anforderungen an Chemiezellstoffe nach Einsatzarten (KLUPSCH 2000)	38
Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung und Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Fichten- und Buchenhackschnitzel	40
Tabelle 6 Chemische Zusammensetzung und Feuchtigkeitsgehalt des verwendeten Weizenstroh-, Reisstroh- und Bagasserohmaterials	41
Tabelle 7: Verwendete Rohstoffchargen für die Versuche unter Einsatz von Fichtenholz	42
Tabelle 8: Verwendete Rohstoffchargen für die Versuche unter Einsatz von Buchenholz	42
Tabelle 9: Standardbedingungen der Vorhydrolyse	43
Tabelle 10: Standardbedingungen des MEA-Aufschlusses zur Herstellung von Chemiezellstoffen	44
Tabelle 11: Standardbedingungen des MEA-Aufschlusses zur Herstellung von Papierzellstoffen	44
Tabelle 12: Standardbedingungen der verschiedenen Bleichstufen	45
Tabelle 13: Analysen der Chemie- und Papierzellstoffe nach Standardmethoden	49
Tabelle 14: Vergleichsdaten anderer Verfahren zur Herstellung von Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	63
Tabelle 15: Abbau der Kohlenhydrate bezogen auf natives Holz im VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz	63
Tabelle 16: Einfluss unterschiedlicher Temperaturen in der Wasservorhydrolyse auf den VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz	65
Tabelle 17: Vergleichsdaten von nach dem VH-ASAM-, VH-Sulfat- und VH-Soda-AQ-Verfahren hergestellten Chemiezellstoffen aus Buchenholz	73
Tabelle 18: Ausgangsmaterial für die Untersuchungen der Sauerstoffstufe von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	74
Tabelle 19: Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz unter Verwendung von MEA als Bleichalkali	74
Tabelle 20: Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz unter Verwendung von NaOH als Bleichalkali	77
Tabelle 21: Qualität sauerstoffgebleichter VH-ASAM- und VH-ASA-Zellstoffe	80
Tabelle 22: Charakterisierung des ungebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Bleiche	80
Tabelle 23: Sauerstoffstufe mit MEA als Bleichalkali	81
Tabelle 24: Sauerstoffstufe mit NaOH als Bleichalkali	85
Tabelle 25: Charakterisierung des nach dem VH-Soda-AQ-Verfahren hergestellten Buchenausgangszellstoffs als Referenz	89
Tabelle 26: Sauerstoffgebleichte VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Fichtenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen	92
Tabelle 27: Endqualität des OQ(P ₀)DEDP-gebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Fichtenholz	101
Tabelle 28: Sauerstoffgebleichter VH-MEA-Chemiezellstoff aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen	101
Tabelle 29: ODP-gebleichter MEA-Chemiezellstoff aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen	109
Tabelle 30: Endqualität eines ODPDP-gebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffs aus Buchenholz	112
Tabelle 31: Ungebleichter und sauerstoffgebleichter VH-Soda-AQ-Referenzzellstoff aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen	112
Tabelle 32: Endqualität verschieden gebleichter VH-Soda-AQ-Chemiezellstoffe aus Buchenholz als Referenz	115
Tabelle 33: Ausgangszellstoffe für die Untersuchung der Kaltalkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	117

Tabelle 34: Versuche zur Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit variierender Flotte	120
Tabelle 35: Versuche zur Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz bei unterschiedlichen Temperaturen von 35°C und 70° C	120
Tabelle 36: Versuche zur Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit unterschiedlicher Waschstufe	121
Tabelle 37: Charakterisierung der für die Acetylierungs- und Derivatisierungstests verwendeten VH-MEA-Chemiezellstoffe aus Buchenholz	123
Tabelle 38: Ergebnisse des Kleinacetylierungstests bei der Fa. Rhodia Acetow GmbH	124
Tabelle 39: Eigenschaften ungebleichter MEA-, Kraft-, ASAM- und Sulfitpapier-zellstoffe aus Fichtenholz im Vergleich	127
Tabelle 40: Abbau der Cellulose und Hemicellulosen im Verlauf des MEA-, Kraft- und ASAM-Aufschlusses aus Fichtenholz im Vergleich	127
Tabelle 41: Qualität ungebleichter Kraft-, ASAM- und Sulfitzellstoffe aus Buchenholz (verändert nach KNOBLAUCH et al. 2000)	129
Tabelle 42: Charakterisierung des ungebleichten Ausgangsmaterials Fi 37 für die Untersuchungen der Sauerstoffstufe von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	134
Tabelle 43: Untersuchungen zur Sauerstoffstufe von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz unter Verwendung von MEA bzw. NaOH als Bleichalkali	134
Tabelle 44: Charakterisierung der ungebleichten Ausgangszellstoffe für die Untersuchungen der Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz	137
Tabelle 45: Untersuchungen zur Sauerstoffbleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz mit MEA bzw. NaOH als Bleichalkali	137
Tabelle 46: Sauerstoffgebleichter MEA-Papierzellstoff aus Fichtenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung verschiedener Endbleichsequenzen	140
Tabelle 47: Sauerstoffgebleichter MEA-Papierzellstoff aus Buchenholz als Ausgangsmaterial für die Untersuchung der $O_{MEAQ(P_O)}DPD$ -Bleiche	144
Tabelle 48: Charakterisierung der für die Festigkeitsuntersuchungen verwendeten MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	146
Tabelle 49: Charakterisierung der für die Festigkeitsuntersuchungen verwendeten MEA-Papierzellstoffe aus Buchenholz	150
Tabelle 50: Bleiche von MEA-, Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Papierzellstoffen aus Weizenstroh im Vergleich	157
Tabelle 51: Bleiche von MEA-, Soda- Soda-AQ- und AS-AQ-Papierzellstoffen aus Reisstroh im Vergleich	157
Tabelle 52: Bleiche von MEA, Soda- Soda-AQ- und AS-AQ-Papierzellstoffen aus Bagasse im Vergleich	158
Tabelle 53: MEA-Bilanz bei Herstellung von Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	162
Tabelle 54: MEA-Bilanz bei Herstellung von Chemiezellstoffen aus Buchenholz	163
Tabelle 55: MEA-Bilanz bei Herstellung von Papierzellstoffen aus Fichtenholz	164
Tabelle 56: MEA-Bilanz bei Herstellung von Papierzellstoffen aus Buchenholz	164
Tabelle 57: Stickstoffgehalte ungebleichter MEA-Chemie- und Papierzellstoffe aus Fichten- und Buchenholz in Abhängigkeit von unterschiedlichen Aufschlussbedingungen im Vergleich zu VH-Soda-AQ-Zellstoffen	168
Tabelle 58: Stickstoffgehalte gebleichter MEA-Chemie- und Papierzellstoffe aus Fichten- und Buchenholz im Vergleich zu Sulfitzellstoffen	170
Tabelle 59: Chemische Analyse des Fichtenholzes zu verschiedenen Zeitpunkten des MEA-Aufschlusses	171
Tabelle 60: VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz im Drehkocher in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse und der Aufschlussstemperatur	206
Tabelle 61: VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz im Großkocher bei einer Aufschlussstemperatur von 185°C in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse und der Aufschlussdauer	206
Tabelle 62: VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz im Drehkocher in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse und der Aufschlussstemperatur	206
Tabelle 63: VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz im Drehkocher in Abhängigkeit von der Aufschlussstemperatur	207
Tabelle 64: VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz im Großkocher in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse und der Aufschlussstemperatur	207
Tabelle 65: VH-Soda-AQ-Aufschluss von Buchenholz als Referenz	207
Tabelle 66: Untersuchungen zur O-Stufe des VH-Soda-AQ-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Referenz	208

Tabelle 67: Vergleichsdaten zur O-Stufe eines VH-ASAM-Chemiezellstoffs aus Buchenholz, Daten entnommen aus GAUSE (1994)	208
Tabelle 68: Untersuchungen zur D-Stufe in der OD-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	208
Tabelle 69: Untersuchungen zur P-Stufe in der ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	209
Tabelle 70: Untersuchungen zur D ₂ -Stufe in der ODPD-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	209
Tabelle 71: Untersuchungen zur P ₂ -Stufe in der ODPDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	209
Tabelle 72: Untersuchungen zur Q-Stufe von sauerstoffvorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	210
Tabelle 73: Untersuchungen zur P _O -Stufe in der OQ(P _O)-Bleiche von sauerstoffvorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	210
Tabelle 74: Untersuchungen zur D-Stufe in der OQ(P _O)D-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	210
Tabelle 75: Untersuchungen zur EDP-Endsequenz in der OQ(P _O)DEDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz	211
Tabelle 76: Untersuchungen zur Z-Stufe in der OAZ-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	211
Tabelle 77: Untersuchungen zur P-Stufe in der OAZQP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	211
Tabelle 78: Untersuchungen zur D- und P-Stufe in der OAZDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	212
Tabelle 79: Untersuchungen zur D-Stufe in der ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	212
Tabelle 80: Untersuchungen zur P-Stufe in der ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	213
Tabelle 81: Untersuchungen zur D ₂ - und P ₂ -Stufe in der ODPDP-Bleiche von MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz	214
Tabelle 82: Untersuchungen zur OAZQP-Bleiche des sauerstoffvorgebleichten VH-Soda-AQ-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Referenz	214
Tabelle 83: Untersuchungen zur ODED-Bleiche des sauerstoffvorgebleichten VH-Soda-AQ-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Referenz	215
Tabelle 84: Untersuchungen zur DEDED-Bleiche des VH-Soda-AQ-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Referenz	215
Tabelle 85: Versuche zur Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz mit variierender Konzentration der NaOH-Lösung	216
Tabelle 86: Einfluss der Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz auf die erste Sauerstoff- und Chlordioxidbleichstufe	216
Tabelle 87: MEA-Aufschluss von Fichtenholz in Abhängigkeit von den Aufschlussbedingungen	217
Tabelle 88: MEA-Aufschluss von Buchenholz in Abhängigkeit von der Aufschlusstemperatur	217
Tabelle 89: Untersuchungen zur P _O -Stufe in der OQ(P _O)-Bleiche von sauerstoffvorgebleichten MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	218
Tabelle 90: Untersuchungen zur Z-Stufe in der O _{MEA} Q(P _O)AZ-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	218
Tabelle 91: Untersuchungen zur P-Stufe nach variablen Ozoneinsatz in der vorausgegangenen Z-Stufe in der O _{MEA} Q(P _O)AZQP-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	219
Tabelle 92: Untersuchungen zur D-Stufe in der OD-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	219
Tabelle 93: Untersuchungen zur D ₂ -Stufe in der ODPD-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz	219
Tabelle 94: Untersuchungen zur P _O -Stufe in der OQ(P _O)-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz	220
Tabelle 95: Untersuchungen zur D-, P-, und D-Stufe in der OQ(P _O)DPD-Bleichsequenz von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz	220
Tabelle 96: MEA-Aufschluss von Weizenstroh im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren	220
Tabelle 97: MEA-Aufschluss von Reisstroh im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren	221
Tabelle 98: MEA-Aufschluss von Bagasse im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren	221

10 Anhang

Tabelle 60: VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz im Drehkocher in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse und der Aufschlusstemperatur

H ₂ SO 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	13.2
	170	122	-	12,2	87,0	7,0	73,7	20.1
	180	75	-	8,7	87,5	53,7	0,2	13.3
	190	27,8	1042	9,1	87,1	47,2	0,0	13.0
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 61: VH-MEA-Aufschluss von Fichtenholz im Großkocher bei einer Aufschlusstemperatur von 185°C in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse und der Aufschlussdauer

Säure in VH [%]	Aufschluss [Std.]	Ausbeute* ¹ [%]	Kappa- zahl [%]	Visko- sität [%]	Weiß- grad [%]	Cellulose rel. [%]	R ₁₀ [%]	R ₁₈ [%]	Versuchs- nr.
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	91,0	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

x¹: 0% Splittergehalt; Vorhydrolysebedingungen: Aufheizen 15min; Aufschlussbedingungen: Aufheizen 60min, MEA:Holz 6:1, T_{max} 185°C; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 62: VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz im Drehkocher in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse und der Aufschlusstemperatur

T _{max} VH [°C]	Zeit bei T _{max} [min]	Gutstoff [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [%]	Weißgrad [%]	Cellulose rel. [%]	Versuchs- nr.
120	60	49,6	20,3	1271	20,8	71,7	14
		43,5	17,9	1196	22,0	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: Aufheizen 82min (120°C), 103min (155°C), Drehkocher; Aufschluss: Aufheizen 90min, Drehkocher; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 63: VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz im Drehkocher in Abhängigkeit von der Aufschlusstemperatur

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 64: VH-MEA-Aufschluss von Buchenholz im Großkocher in Abhängigkeit von der Säureeinsatzmenge in der Vorhydrolyse und der Aufschlusstemperatur

H ₂ SO 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 65: VH-Soda-AQ-Aufschluss von Buchenholz als Referenz

Vorhydrolyse	T _{max} [°C]	170
	Aufheizen [min]	40
	Zeit bei T _{max} [min]	60
	Flottenverhältnis [-]	5:1
	pH _E	3,6
Aufschluss	T _{max} [°C]	150
	Aufheizen [min]	22
	Zeit bei T _{max} [min]	60
	Flottenverhältnis [-]	3,5:1
	AQ [%]	0,1
Analysen	Kappazahl [-]	12,7
	Viskosität [ml/g]	1281
	Weißgrad [%]	28,0
	Ausbeute [%]	35,5
	Gutstoff [%]	35,2
	Splitter [%]	0,3
	R ₁₀ [%]	95,0
	R ₁₈ [%]	97,4

x¹: Großkocher

Tabelle 66: Untersuchungen zur O-Stufe des VH-Soda-AQ-Chemiezellstoffs aus Buchenholz als Referenz

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

Daten Ausgangszellstoff siehe Tabelle 65 im Anhang; übrige Reaktionsbedingungen O-Stufe: Standard

Tabelle 67: Vergleichsdaten zur O-Stufe eines VH-ASAM-Chemiezellstoffs aus Buchenholz, Daten entnommen aus GAUSE (1994)

Temperatur [°C]	Stoffdichte Bleiche [%]	NaOH [%]	Kappazahl [-]	Delignfz.grad [%]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]
A u s g a n g s z e l l s t o f f			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 68: Untersuchungen zur D-Stufe in der OD-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 [-]
Fi 43-O5	OD3	0,6	2,2	827	36,2	–	97,5	1,8	1,8
	OD13	0,8	1,8	828	42,3	–	98,1	2,1	2,3
	OD14	1,0	1,5	829	44,6	–	98,0	2,6	2,6
	OD15	1,2	1,4	832	50,1	–	96,7	2,2	2,2
	OD16	1,4	1,2	834	49,3	–	95,8	2,1	2,1
	OD7 gr. Charge	1,0	1,3	842	49,0	44,6	98,0	2,3	1,9

Daten Ausgangszellstoff siehe Tabelle 26 auf Seite 92; übrige Reaktionsbedingungen D-Stufe: Standard

Tabelle 69: Untersuchungen zur P-Stufe in der ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs- zellstoff	Versuch	H ₂ O ₂ [%]	NaOH [%]	Kappa- zahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H ₂ O 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	-	50,1	11,2	10,7
OD14	ODP10			0,7	769	71,4	-	45,1	11,5	11,3
OD15	ODP11			0,4	757	72,2	-	43,5	11,4	11,0
OD16	ODP12			0,5	757	73,8	-	48,4	11,5	11,1
OD13	OD(P _O)13	1,5	1,8	1,1	670	72,9	-	93,0	11,3	9,9
OD14	OD(P _O)14			1,1	654	76,3	-	94,4	11,3	9,8
OD15	OD(P _O)15			0,8	629	75,3	-	95,1	11,4	1,0
OD16	OD(P _O)16			0,6	625	77,7	-	95,8	11,4	9,9

Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 68 im Anhang;

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

Tabelle 70: Untersuchungen zur D₂-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	-	92,3	3,1	2,5
	ODPD3	1,6	0,2	786	82,0	-	92,8	3,0	2,3

Daten Ausgangszellstoff siehe Tabelle 69 im Anhang;

D₂-Stufe: 60°C; übrige Reaktionsbedingungen D₂-Stufe: Standard

Tabelle 71: Untersuchungen zur P₂-Stufe in der ODPDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs- zellstoff	Versuch	H ₂ O ₂ [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H ₂ O ₂ [%]	pH _A [-]	pH _E [-]
ODPD4	ODPDP1	2,0	0,5	732	82,9	42,5	27,7	11,8	11,8
ODPD5	ODPDP2		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

Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 70 im Anhang;

übrige Reaktionsbedingungen P₂-Stufe: Standard

Tabelle 72: 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} 5	O _{10%MEA} Q2	7,3	817	17,4	46,8	5,4	7,0
VH-Fi 43-O _{60%MEA} 9	O _{60%MEA} Q1	4,6	804	29,2	43,9	4,6	5,3

Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 26 auf Seite 92

Q-Stufe: 0,2% DTPA; übrige Reaktionsbedingungen Q-Stufe: Standard

Tabelle 73: Untersuchungen zur P_O-Stufe in der OQ(P_O)-Bleiche von sauerstoffvorgebleichten VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs- zellstoff	Versuch	H ₂ O ₂ [%]	NaOH [%]	MgSO ₄ [%]	DTPMPA [%]	Kappa- zahl [-]	Visko- sität [ml/g]	Weiß- grad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H ₂ O 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

Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 72 im Anhang

P_O-Stufe: 14% Stoffdichte, x¹: 98°C, x²: 90°C; übrige Reaktionsbedingungen P_O-Stufe: Standard

Tabelle 74: Untersuchungen zur D-Stufe in der OQ(P_O)D-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 [-]
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

Daten Ausgangszellstoff siehe Tabelle 73 im Anhang; übrige Reaktionsbedingungen D-Stufe: Standard

Tabelle 75: Untersuchungen zur EDP-Endsequenz in der OQ(P_O)DEDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Fichtenholz

Versuch	ClO ₂ [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch Chemiek. [%]	pH _A [-]	pH _E [-]	R ₁₀ [%]	R ₁₈ [%]	DCM- Extrakt [%]
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

Ausgangszellstoff: OQ(P_O)D6, Daten Ausgangszellstoff siehe Tabelle 74 im Anhang

E-Stufe: 1% NaOH; P-Stufe: 0,5% H₂O₂, 1% NaOH; übrige Reaktionsbedingungen EDP-Bleiche: Standard

Tabelle 76: Untersuchungen zur Z-Stufe 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-O1; Daten Ausgangszellstoff siehe Tabelle 28 auf Seite 101

übrige Reaktionsbedingungen AZ-Bleiche: Standard

Tabelle 77: Untersuchungen zur P-Stufe in der OAZQP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Ausgangs- zellstoff	Versuch	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Verbrauch H ₂ O 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

Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 76 im Anhang

P-Stufe: 0,1% MgSO₄, übrige Reaktionsbedingungen QP-Bleiche: Standard

Tabelle 78: Untersuchungen zur D- und P-Stufe in der OAZDP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Ausgangszellstoff	Versuch	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Verbrauch ClO ₂ bzw. H ₂ O 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

Daten OAZ-vorgebleichter Ausgangszellstoff siehe Tabelle 77 im Anhang

D-Stufe: 0,3% ClO₂, 0,1% DTPA; übrige Reaktionsbedingungen DP-Bleiche: Standard

Tabelle 79: Untersuchungen zur D-Stufe 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	-	100,0	2,4	2,7
OD2	0,3	2,8	902	53,3	-	100,0	2,4	2,5
OD3	0,4	2,5	906	54,5	-	100,0	2,4	2,4
OD4	0,5	2,4	902	56,9	-	100,0	2,2	2,3
OD5	0,6	2,1	904	58,3	-	100,0	2,2	2,3
OD17	0,8	1,7	882	65,6	-	100,0	3,7	2,7
OD18	1,0	1,7	878	66,3	-	100,0	3,4	2,7
OD19	1,2	1,2	876	71,5	-	99,4	3,5	2,3
OD20	1,4	1,3	880	70,1	-	99,4	3,5	2,3
OD15* ¹	0,6	2,0	852	63,0	-	100,0	5,2	5,4
OD9		2,5	898	59,0	-	76,0	6,4	7,4
OD12		2,5	897	60,9	-	81,0	6,0	6,9
OD13		2,3	896	63,0)	-	94,0	5,6	6,0
OD16	0,6	2,2	-	62,1	-	98,0	4,5	3,8
OD14		2,0	907	61,5	-	97,0	3,5	3,1
OD10		1,8	903	61,7	-	97,0	2,0	2,0
OD11		1,6	865	61,9	-	98,0	1,3	1,5
OD21 gr. Charge	0,6	2,0	884	59,9	44,9	100	1,9	2,1

x¹: ohne DTPA-Zusatz;

Ausgangszellstoff VH-MEA-Bu-O1, Daten Ausgangszellstoff siehe Tabelle 28 auf Seite 101;

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

Tabelle 80: Untersuchungen zur P-Stufe in der ODP-Bleiche von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz

Ausgangs- zellstoff	Versuch	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H ₂ O ₂ [%]	pH _A [-]	pH _E [-]
OD1	ODP1	1,8	859	72,7	-	30,0	11,6	11,5
OD2	ODP2	1,7	852	77,1	-	29,0	11,5	10,9
OD3	ODP3	1,4	849	80,1	-	20,0	11,5	10,9
OD4	ODP4	1,2	851	81,6	-	28,0	11,5	11,0
OD5	ODP5	1,1	839	82,4	-	30,0	11,5	11,1
OD17	ODP17	0,9	840	82,3	-	32,0	11,4	11,1
OD18	ODP18	0,8	841	82,9	-	31,8	11,4	11,2
OD19	ODP19	0,7	818	85,2	-	34,5	11,5	11,2
OD20	ODP20	0,8	823	84,5	-	32,7	11,5	11,1
OD15	ODP15* ¹	1,3	572	85,1	-	97,0	11,4	11,9
OD9	ODP9	1,5	856	79,5	-	42,0	11,5	11,4
OD12	ODP12	1,4	872	80,2	-	35,0	11,5	11,3
OD13	ODP13	1,4	872	82,5	-	31,0	11,5	11,3
OD16	ODP16	1,2	875	83,1	-	-	11,5	11,5
OD14	ODP14	1,0	874	84,2	-	25,0	11,4	11,2
OD10	ODP10	0,9	831	84,7	-	25,0	11,5	11,3
OD11	ODP11	0,9	831	85,3	-	21,0	11,4	11,2
OD21	ODP21 gr. Charge	1,1	872	80,8	44,8	28,9	11,8	11,4

x¹: ohne DTPA-Zusatz in D₁; Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 79 im Anhang; P-Stufe: 0,1% MgSO₄; übrige Reaktionsbedingungen P-Stufe: Standard

Tabelle 81: Untersuchungen zur D₂- und P₂-Stufe 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 ₂ O ₂ [%]	pH _A [-]	pH _E [-]
ODP21	ODPD21.1	0,2	0,8	848	82,5	-	100,0	1,8	2,0
	ODPD21.2	0,4	0,9	852	82,7	-	100,0	2,0	2,2
	ODPD21.3	0,6	0,8	844	82,8	-	100,0	2,0	2,2
	ODPD21.4	0,2	0,8	873	82,9	-	100,0	3,3	3,5
	ODPD21.5	0,4	0,9	861	84,7	-	100,0	3,9	3,7
	ODPD21.6	0,6	0,7	858	84,7	-	100,0	3,9	3,7
	ODPD21.7	1,4	0,6	848	86,8	-	100,0	3,8	3,1
ODP22	ODPD22.1	0,6	0,5	808	87,3	-	100,0	2,0	1,9
	ODPD22.2	1,0	0,5	813	88,2	-	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	-	3,8	11,5	11,4
ODPD22.2	ODPDP22.2	-	0,5	768	91,5	-	7,9	11,4	11,3
ODPD22.3	ODPDP22.3	-	0,4	750	91,4	42,2	2,3	11,3	11,3

Daten ODP-vorgebleichter Ausgangszellstoff siehe Tabelle 80 im Anhang

D-Stufe: 0,1% DTPA, P-Stufe: 0,1% MgSO₄; übrige Reaktionsbedingungen D₂- und P₂-Stufe: Standard

Tabelle 82: 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 ₂ O 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

Ausgangsdaten O46b siehe Tabelle 31 auf Seite 112

P-Stufe: 0,1% MgSO₄; übrige Reaktionsbedingungen ZQP-Bleiche: Standard n

Tabelle 83: Untersuchungen zur ODED-Bleiche 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
	ODE48	-	0,7	1001	82,6	32,7	-	11,1	11,7
	ODED61	0,2	0,5	988	90,7	32,7	100,0	4,2	3,5
ODE48	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

Ausgangsdaten O46b siehe Tabelle 31 auf Seite 112

übrige Reaktionsbedingungen DED-Bleiche: Standard

Tabelle 84: 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- AQ	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	DEDED28			0,6	1005	83,8	33,7		12,0	11,7
DED29	DEDED29			0,5	1000	85,9	32,7		12,0	12,0
DED30	DEDED30	-	1	0,5	979	86,7	32,9	-	12,0	11,9
DED31	DEDED31			0,6	983	86,8	33,7		12,0	12,0
DED32	DEDED32			0,4	983	87,9	33,7		12,0	11,9
DEDED28	DEDED28			0,5	985	91,0	33,7	98,0	4,2	4,0
DEDED29	DEDED29			0,4	976	92,3	32,7	100,0	4,2	3,5
DEDED30	DEDED30	0,3	-	0,3	944	93,3	32,1	99,0	4,2	3,2
DEDED31	DEDED31			0,3	963	93,5	33,7	99,0	4,7	3,4
DEDED32	DEDED32			0,4	955	93,6	33,4	99,0	4,3	3,5

Daten Ausgangszellstoff VH-Soda-AQ siehe Tabelle 31 auf Seite 112

D₀-Stufe: 60min; E₁-Stufe: 75°C; übrige Reaktionsbedingungen DEDED-Bleiche: Standard

Tabelle 85: 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

Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 33 auf Seite 117

Reaktionsbedingungen: Temperatur 35°C, 60min, Flotte 10:1

Tabelle 86: Einfluss der Alkaliextraktion von VH-MEA-Chemiezellstoffen aus Buchenholz auf die erste Sauerstoff- und Chlordioxidbleichstufe

	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	-	-	-	3,3	595	53,9	-
	O-Stufe ohne Alkaliextraktion	-	-	-	6,4	772	43,7	-
	D-Stufe nach Alkaliextraktion	-	-	-	3,9	755	55,2	-
VH-MEA 8	nach Alkaliextraktion	93,84	84,05	10,4	14,4	1398	28,9	39,5
	O-Stufe nach Alkaliextraktion	-	-	-	4,2	770	56,4	-
	O-Stufe ohne Alkaliextraktion	-	-	-	9,3	1238	36,4	-
	D-Stufe nach Alkaliextraktion	-	-	-	6,2	1307	43,3	-

Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 33 auf Seite 117

Alkaliextraktion: 10% NaOH in Lösung, 35°C, 60min, Flotte 40:1; O-Stufe: 2% NaOH; D-Stufe: 1,4% ClO₂; übrige Bleichbedingungen: Standard

Tabelle 87: MEA-Aufschluss von Fichtenholz in Abhängigkeit von den Aufschlussbedingungen

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 ^{x1}	4:1
Aufheizdauer	80	70	65	70
Gutstoff ^{x2} [%]	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	-
Glucuronoxylan rel. [%]	7,6	-	8,6	-
Glucomannan rel. [%]	22,7	-	24,1	-
Versuchsnummer	47	46	37	59

x¹: MEA:Holz-Verhältnis aus technischen Gründen im Großkocher angehoben; x²: 0% Splitteranteil; übrige Reaktionsbedingungen: Standard

Tabelle 88: MEA-Aufschluss von Buchenholz in Abhängigkeit von der Aufschlussstemperatur

T _{max} [°C]	165	175	185
Gutstoff ^{x1} [%]	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
Glucuronoxylan rel. [%]	28,8	29,6	29,3
Glucomannan rel. [%]	3,4	3,3	2,9
Versuchsnummer	55	56	57

x¹: 0% Splitter; Aufschlussbedingungen: 70min Aufheizen, MK-Kocher, übrige Bedingungen Standard

Tabelle 89: Untersuchungen zur P_O-Stufe in der OQ(P_O)-Bleiche von sauerstoffvorgebleichten MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs- zellstoff	Versuch	H ₂ O ₂ [%]	NaOH [%]	Kappa- zahl [-]	Visko- sität [ml/g]	Weiß- grad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H ₂ O ₂ [%]	pH _A [-]	pH _E [-]
Fi 37- O _{MEA} 21	O _{MEA} Q	-	-	8,9	1167	14,5	60,7	-	4,9	5,5
O _{MEA} Q	OQ(P _O)5	1	1,50	4,4	862	26,6	58,3	96,9	12,1	8,9
	OQ(P _O)6	2	1,75	3,4	819	29,4	58,3	98,7	11,7	8,9
	OQ(P _O)7	3	2,00	3,7	772	32,1	57,9	99,3	11,6	8,9
	OQ(P _O)8	4	2,25	3,5	742	33,1	58,0	98,2	11,5	8,9
	OQ(P _O)9 Großcharge	1	1,50	4,2	897	26,7	59,6	97,4	11,7	9,3
Fi 37- O _{NaOH} 18	O _{NaOH} Q	-	-	8,5	1169	14,0	60,2	-	5,2	5,7
O _{NaOH} Q	OQ(P _O)1	1	1,50	3,9	904	31,2	57,9	99,5	12,5	9,0
	OQ(P _O)2	2	1,75	3,7	845	35,6	58,2	99,7	11,9	8,9
	OQ(P _O)3	3	2,00	3,5	798	37,9	58,1	99,5	11,6	8,9
	OQ(P _O)4	4	2,25	3,1	797	40,3	57,8	99,3	11,5	8,9

Daten Ausgangszellstoffe Fi 37-O_{MEA}21 und Fi 37-O_{NaOH}18 siehe Tabelle 46 auf Seite 140; Q-Stufe: 0,2% DTPA; P_O-Stufe: 98°C, 14% Stoffdichte; übrige Reaktionsbedingungen Q(P_O)-Bleiche: Standard

Tabelle 90: Untersuchungen zur Z-Stufe in der O_{MEA}Q(P_O)AZ-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangs- zellstoff	Versuch	Ozon [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch Ozon [%]	pH _A [-]	pH _E [-]
OQ(P _O)5	OQ(P _O)AZ1 ^{*1}	0,4	2,0	783	46,3	57,9	96,7	3,0	-
	OQ(P _O)AZ2 ^{*1}	0,6	1,6	722	57,5	56,3	91,6	3,0	-
	OQ(P _O)AZ3 ^{*1}	0,8	1,3	707	65,9	54,9	88,6	3,0	-
	OQ(P _O)AZ4 ^{*1}	1,0	1,0	688	70,5	55,4	83,2	3,0	-
OQ(P _O)9	OQ(P _O)AZ5 ^{*2} Großcharge	1,0	1,1	671	74,4	57,5	83,67	3,1	3,0

Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 89 im Anhang; Z-Stufe: x¹: 43,92% SD, x²: 41,78% SD; übrige Reaktionsbedingungen AZ-Bleiche: Standard

Tabelle 91: Untersuchungen zur P-Stufe nach variablen Ozoneinsatz in der vorausgegangenen Z-Stufe in der $O_{MEA}Q(P_O)AZQP$ -Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangszellstoff	Versuch	H ₂ O ₂ [%]	NaOH [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Verbrauch H ₂ O ₂ [%]
OQ(P _O)AZ1	OQP _O AZQP1	1	1,5	0,8	683	61,0	97,5
OQ(P _O)AZ2	OQP _O AZQP2			0,5	648	72,8	92,5
OQ(P _O)AZ3	OQP _O AZQP3			0,1	665	80,9	96,3
OQ(P _O)AZ4	OQP _O AZQP4			0,2	620	83,0	98,8
OQ(P _O)AZ1	OQP _O AZQP5	2	1,5	0,8	665	64,3	96,9
OQ(P _O)AZ2	OQP _O AZQP6			0,5	639	76,1	96,3
OQ(P _O)AZ3	OQP _O AZQP7			0,3	636	82,6	87,5
OQ(P _O)AZ4	OQP _O AZQP8			0,2	606	85,6	90,6

Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 90 im Anhang; übrige Reaktionsbedingungen P-Stufe: Standard

Tabelle 92: Untersuchungen zur D-Stufe in der OD-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangszellstoff	Versuch	ClO ₂ [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch ClO ₂ [%]	pH _A [-]	pH _E [-]
Fi 37-O _{MEA} 21	OD5	0,8	3,1	1081	32,5	58,3	98,8	1,7	1,5
	OD6	1,0	3,0	1088	31,5	60,8	98,0	2,3	2,2
	OD7	1,2	4,0	1085	32,8	61,9	99,2	2,8	2,7
	OD8	1,4	1,8	1097	36,3	60,6	98,6	2,9	2,7
Fi 37-O _{NaOH} 18	OD1	0,8	3,1	1085	34,5	57,2	98,8	1,8	1,6
	OD2	1,0	2,6	1113	36,4	58,5	98,5	2,3	2,1
	OD3	1,2	2,4	1089	40,7	57,0	99,2	2,2	2,0
	OD4	1,4	1,4	1084	46,4	59,6	99,3	2,4	2,1

Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 46 auf Seite 140; übrige Reaktionsbedingungen D-Stufe: Standard

Tabelle 93: Untersuchungen zur D₂-Stufe in der ODPD-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Fichtenholz

Ausgangszellstoff	Versuch	ClO ₂ [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch ClO ₂ [%]	pH _A [-]	pH _E [-]
Fi 37-ODP1	ODPD1	0,8	0,3	1012	82,8	57,9	93,8	1,8	1,9
	ODPD2	1,0	0,3	995	83,8	57,9	95,1	1,8	2,0
	ODPD2	1,2	0,4	985	84,3	57,9	95,9	3,7	2,6
	ODPD4 (Großcharge)	0,8	0,2	1027	84,7	57,9	93,8	4,0	2,8

Daten Ausgangszellstoff siehe Abbildung 73 auf Seite 145; übrige Reaktionsbedingungen D-Stufe: Standard

Tabelle 94: Untersuchungen zur P_O-Stufe in der OQ(P_O)-Bleiche von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz

Versuch	H ₂ O ₂ [%]	NaOH [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch H ₂ O ₂ [%]
OQ(P _O)9	1	1,75	6,0	1006	54,0	59,1	89,0
OQ(P _O)10	2	2,0	5,6	906	60,8	58,4	88,5
OQ(P _O)11	3	2,25	5,3	821	65,0	57,9	89,9
OQ(P _O)12	4	2,5	5,1	766	66,9	57,7	88,0

Daten Ausgangszellstoffe siehe Tabelle 47 auf Seite 144; P_O-Stufe: 0,1 MgSO₄, 0,05% DTPMPA, 14% SD; übrige Reaktionsbedingungen Q(P_O)-Stufe: Standard

Tabelle 95: Untersuchungen zur D-, P-, und D-Stufe in der OQ(P_O)DPD-Bleichsequenz von MEA-Papierzellstoffen aus Buchenholz

Ausgangszellstoff	Versuch	ClO ₂ [%]	H ₂ O ₂ [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Ausbeute [%]	Verbrauch ClO ₂ [%]	Verbrauch H ₂ O ₂ [%]
OQ(P _O)9	OQ(P _O)D6	0,5	-	3,6	961	76,3	58,8	100	-
OQ(P _O)D6	OQ(P _O)DP1	-	1,0	3,4	952	85,8	57,7	-	32,0
OQ(P _O)DP1	OQ(P _O)DPD3	0,25	-	2,9	912	90,4	57,7	92,1	-

Daten Ausgangszellstoff OQ(P_O)9 siehe Tabelle 94 im Anhang; P-Stufe: 1,5% NaOH, 0,1% MgSO₄, 0,05% DTPMPA; übrige Reaktionsbedingungen DPD-Bleiche: Standard

Tabelle 96: MEA-Aufschluss von Weizenstroh im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren

Verfahren	MEA	Soda	Soda-AQ	AS-AQ
T _{max} [°C]	165	160	160	155
Zeit bei T _{max} [min]	60	90	90	60
Aufheizen [min]	60	90	90	90
Flotte [-]	6:1	6:1	6:1	4:1
Alkali [%]	-	16	16	16
Na ₂ SO ₃ /NaOH [-]	-	-	-	50/50
Gutstoff [%]	50,4	45,0	47,6	52,0
Splitter [%]	1,3	2,9	0,9	2,6
Kappazahl [-]	13,1	16,9	11,3	11,0
Viskosität [ml/g]	1018	939	1012	1002
Weißgrad [% ISO]	18,2	28,9	32,6	36,8
Quelle	eigene	HEDJAZI 2005		

verwendetes Kochsystem: 15-L-Drehkocher nach Jayme

Tabelle 97: MEA-Aufschluss von Reisstroh im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren

Verfahren	MEA	Soda	Soda-AQ	AS-AQ
T _{max} [°C]	160	160	160	160
Zeit bei T _{max} [min]	60	60	60	60
Aufheizen [min]	60	60	60	60
Flotte [-]	6:1	4:1	4:1	4:1
Alkali [%]	-	14	14	16
Na ₂ SO ₃ /NaOH [-]	-	-	-	40/60
Gutstoff [%]	57,3	48,7	47,2	49,5
Splitter [%]	0	1,6	1,2	3,5
Kappazahl [-]	5,5	11,7	10,2	5,4
VISKOSITÄT [ml/g]	780	845	808	834
Weißgrad [% ISO]	36,3	34,2	33,7	49,0
Quelle	eigene		HEDJAZI 2005	
verwendetes Kochsystem: 15-L-Drehkocher nach Jayme				

Tabelle 98: MEA-Aufschluss von Bagasse im Vergleich zum Soda-, Soda-AQ- und AS-AQ-Verfahren

Verfahren	MEA	Soda	Soda-AQ	AS-AQ
T _{max} [°C]	160	160	155	165
Zeit bei T _{max} [min]	60	60	60	60
Aufheizen [min]	60	60	60	60
Flotte [-]	6:1	6:1	6:1	6:1
Alkali [%]	-	18	18	18
Na ₂ SO ₃ /NaOH [-]	-	-	-	30/70
Gutstoff [%]	55,6	49,4	51,7	54,4
Splitter [%]	9,8	6,2	3,6	3,9
Kappazahl [-]	13,5	15,8	11,8	8,5
VISKOSITÄT [ml/g]	1030	904	931	1057
Weißgrad [% ISO]	24,3	27,0	25,8	27,7
Quelle	eigene		HEDJAZI 2005	
verwendetes Kochsystem: 15-L-Drehkocher nach Jayme				

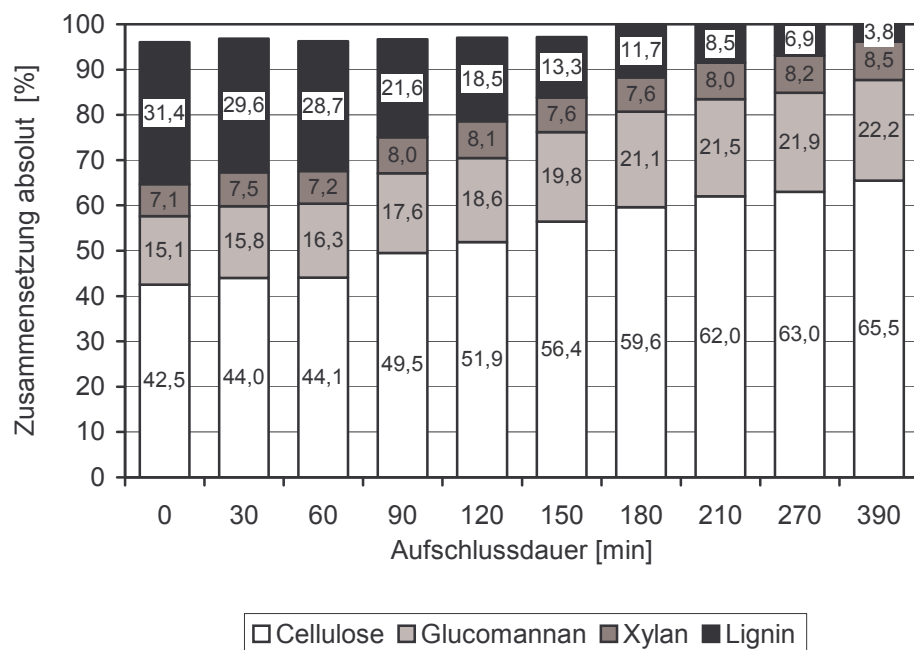


Abbildung 92: Zusammensetzung des Holzes und der Zellstoffe im Verlauf des MEA-Aufschlusses von Fichtenholz

Lebenslauf

Name	Iris Claus
Geburtsdatum	08.08.1974
Geburtsort	Bremervörde
Familienstand	ledig

Berufstätigkeit

03/2001- 12/2004	Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH), Hamburg
------------------	--

Hochschulstudium

03/2001 - 10/2005	Promotion an der Universität Hamburg im Fachbereich Biologie am Ordinariat für Holztechnologie
10/1994 - 11/2000	Studium der Holzwirtschaft an der Universität Hamburg Abschluss: Diplom-Holzwirtin Diplomarbeitsthema: „UV-spektroskopische Charakterisierung phenolischer Inhaltsstoffe im Buchenholz und deren Bedeutung für die Holzverfärbung“
09/1998 - 12/1998	Auslandssemester im Fachbereich Wood Science and Technology an der University of British Columbia, Vancouver, Kanada
10/1996 - 11/2000	Stipendium der Fa. G. Siempelkamp GmbH & Co., Krefeld

Schulausbildung

1987 - 1994	St. Viti-Gymnasium, Zeven, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
-------------	--