

**Herstellung und Bleiche von
Sulfit-Hochausbeutefaserstoffen auf Laubholzbasis**

Dissertation

Zur Erlangung der Würde des Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Biologie, der Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften,
der Universität Hamburg



vorgelegt von
Frank Wenig
Hamburg, August 2012

Genehmigt vom Fachbereich Biologie
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. R. PATT
Weiterer Gutachter der Dissertation:
Professor Dr. B. SAAKE
Tag der Disputation: 17. Juli 2012

Hamburg, den 03. Juli 2012



Professor Dr. J. Fromm
Vorsitzender des Promotionsausschusses
Biologie

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom April 2009 bis Januar 2012 am Institut für Holztechnologie und Holzbiologie des Johann Heinrich von Thünen-Instituts ehemals Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Hamburg durchgeführt.

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

Herrn Dr. Othar Kordsachia danke ich für die fachliche Unterstützung, die vielen Diskussionen und wertvollen Anregungen, die zur Anfertigung dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und wertvolle Unterstützung. Insbesondere Frau C. Kühl, Frau C. Hamann, Frau M. Heitmann, Frau I. Stichweh und Herrn Patrick Eidam bin ich sehr dankbar für die Unterstützung im experimentellen Bereich. Theo Schubert und Philipp Holzberger danke ich für ihre zuverlässige und engagierte Tätigkeit als studentische Hilfskräfte.

Für die finanzielle Unterstützung und das fördernde Interesse bedanke ich mich ganz herzlich bei Herrn Dr. Hans-Ludwig Schubert und Herrn Volker Paasch von der Firma Voith Paper Ravensburg.

Der größte Dank gebührt meiner Familie.

Abkürzungsverzeichnis

BCTMP	Bleached Chemithermomechanical Pulp
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CTMP	Chemithermomechanical Pulp
DTPA	Diethylenetriaminepentaaceticacid
EDTA	Ethylenediaminetetraaceticacid
FAS	Formamidinsulfinsäure
FAS-Stufe	Bleichstufe mit FAS
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HF	Hybrid-Fiber
HS	Hackschnitzel
LSK	Lichtstreuungskoeffizient
MgO	Magnesiumoxid
NaOH	Natronlauge
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfit
NSSC	Neutral Sulfit Semi-Chemical
otro	ofentrocken
P-Stufe	Bleichstufe mit Wasserstoffperoxid
Q-Stufe	Behandlungsstufe mit Komplexbildner
SD	Stoffdichte
SO ₂	Schwefeldioxid
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TCF	Totalchlorfrei
TMP	Thermomechanical Pulp

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Allgemeiner Teil	10
2.1	Rohstoff: Buche, Birke, Pappel und Eukalyptus	10
2.1.1	Buche (<i>Fagus sylvatica</i>)	10
2.1.2	Birke (<i>Betula verrucosa</i>)	11
2.1.3	Pappel (<i>Populus tremula</i>)	12
2.1.4	Eukalyptus (<i>Eucalyptus</i> spp.)	12
2.1.5	Morphologische und chemische Zusammensetzung . . .	13
2.2	Hochausbeutefaserstoffe nach dem Sulfitverfahren	14
2.2.1	Sufonierungsreaktionen	14
2.2.2	Topochemische Reaktionen	17
2.2.3	pH-abhängige Reaktionen	18
2.2.3.1	Reaktionen im sauren Sulfitaufschluss	18
2.2.3.1.1	Reaktionen mit dem Lignin	18
2.2.3.1.2	Reaktionen mit den Kohlenhydraten	19
2.2.4	Chemikalienrückgewinnung	20
2.3	Bleiche ligninreicher Faserstoffe	23
2.3.1	Farbgebende Strukturen im Faserstoff	23
2.3.2	Bleiche mit Wasserstoffperoxid	24
2.3.2.1	Reaktionen im alkalischen Medium	25
2.3.2.1.1	Nucleophile Reaktionen	25
2.3.2.1.2	Elektrophile Nebenreaktionen	27
2.3.2.2	Temperatur und Retentionszeit	27
2.3.2.3	Konsistenz	28
2.3.2.4	Chemikalieneinsatz	29
2.3.2.4.1	MgO und CaO als Bleichalkali	30
2.3.2.5	Stabilisierung der Bleiche	32
2.3.2.5.1	Komplexbildner	33
2.3.2.5.2	Silikat	35
2.3.3	Reduktive Bleiche	36

INHALTSVERZEICHNIS

2.3.3.1	Formamidinsulfinsäure (FAS)	36
2.3.3.2	Weitere reduzierend wirkende Bleichmittel . . .	37
3	Spezieller Teil	39
3.1	Material und Methoden	39
3.1.1	Rohstoffe	39
3.1.1.1	Sortierung	39
3.1.2	Aufschluss	40
3.1.2.1	Aufschlusslösungen	40
3.1.2.2	Kochsäureanalyse	40
3.1.2.3	Dämpfen	41
3.1.2.4	Kochung	41
3.1.3	Aufarbeitung des Aufschlussgutes	42
3.1.3.1	Defibrierung im Refiner und Homogenisierung	43
3.1.4	Faserstoffbleiche	44
3.1.4.1	Komplexbildnerstufe (Q)	44
3.1.4.2	Peroxidstufe (P)	44
3.1.4.3	Formamidinsulfinsäure-Stufe (FAS)	45
3.1.5	Analytik	45
3.1.5.1	Rohstoffanalytik	45
3.1.5.2	Faserstoffanalytik	45
3.1.5.3	Ablaugen- und Filtratanalytik	47
3.1.6	Versuchsplanung	48
3.2	Ergebnisse und Diskussion eigener Untersuchungen	49
3.2.1	Rohstoffanalyse	49
3.2.2	Untersuchungen zum Aufschluss von Buchenholz	54
3.2.2.1	Hybrid-Fiber-Aufschluss der Buche	54
3.2.2.2	Magnefitaufschluss der Buche	56
3.2.2.3	Magnesiumbisulfitaufschluss der Buche	58
3.2.2.4	Saurer Calciumbisulfitaufschluss der Buche	61
3.2.2.5	Vergleich der Buchenaufschlüsse	63
3.2.2.6	Festigkeiten der ungebleichten Faserstoffe bei einer Zielausbeute von 75%	65
3.2.2.7	Festigkeiten der ungebleichten Faserstoffe bei einer Zielausbeute von 85%	68
3.2.2.8	Festigkeiten der ungebleichten Magnefitfaser- stoffe	70
3.2.2.9	Spezifische Zerfaserungsenergie	72
3.2.3	Untersuchungen zur Bleiche der Buchenfaserstoffe . . .	75
3.2.3.1	Voruntersuchungen zur Bleiche der auf Ma- gnesiumbasis hergestellten Buchenfaserstoffe . . .	75

INHALTSVERZEICHNIS

3.2.3.2	Untersuchungen zur Peroxidbleiche mit technischem MgO am Buchenfaserstoff MgSBu 6 .	78
3.2.3.3	Untersuchungen zur Peroxidbleiche mit reinem MgO am Buchenfaserstoff MgSBu 5	84
3.2.3.3.1	Untersuchungen zur FAS-Bleiche . .	88
3.2.3.4	Bleiche der Buchenfaserstoffe in großer Charge	91
3.2.3.5	Festigkeitseigenschaften der gebleichten Faserstoffe	96
3.2.3.6	Festigkeitsvergleich der gebleichten Faserstoffe bei einer Zielausbeute nach der Kochung von 75 %	96
3.2.3.7	Festigkeitsvergleich der gebleichten Faserstoffe bei einer Zielausbeute nach der Kochung von 85 %	99
3.2.3.8	Geblichte Magnefitstoffe im Vergleich	102
3.2.3.9	Lichtinduzierte Vergilbung	107
3.2.3.10	Buchenfaserstoffe im Vergleich	110
3.2.4	Untersuchungen zum Aufschluss von Birkenholz	113
3.2.4.1	Magnefitaufschluss der Birke	113
3.2.4.2	Magnesiumbisulfitaufschlüsse der Birke	116
3.2.4.3	Festigkeiten der ungebleichten Birkenfaserstoffe	117
3.2.4.4	Spezifische Zerfaserungsenergie	120
3.2.5	Untersuchungen zur Bleiche der Birkenfaserstoffe . . .	122
3.2.5.1	Festigkeiten der gebleichten Birkenfaserstoffe .	125
3.2.6	Untersuchungen zum Aufschluss von Pappelholz	130
3.2.7	Untersuchungen zur Bleiche der Pappelfaserstoffe . . .	132
3.2.7.1	Faktorscreening CaPa 5	132
3.2.7.2	Untersuchungen zur Peroxidbleiche mit CaO als Bleichalkali am Faserstoff CaPa 5	134
3.2.7.3	Bleiche der Pappelfaserstoffe in großer Charge	137
3.2.7.4	Festigkeitseigenschaften der Pappelfaserstoffe	139
3.2.8	Untersuchungen zum Aufschluss von Eukalyptusholz .	144
3.2.9	Untersuchungen zur Bleiche der Eukalyptusfaserstoffe .	148
3.2.9.1	Festigkeitseigenschaften der gebleichten und ungebleichten Eukalyptusfaserstoffe	151
3.2.10	Eigenschaften ausgewählter Hybrid-Fiber- und Magnefitstoffe im Vergleich	156

4 Zusammenfassung

164

INHALTSVERZEICHNIS

5	Anhang	184
5.1	Untersuchungsergebnisse Buche	184
5.2	Untersuchungsergebnisse Birke	216
5.3	Untersuchungsergebnisse Pappel	231
5.4	Untersuchungsergebnisse Eukalyptus	243

Kapitel 1

Einleitung

Primärfasern aus Holz sind bei der Erzeugung von Papierprodukten von großer Bedeutung. Je nach Aufschlussverfahren, mechanisch oder chemisch, weisen die Faserstoffe unterschiedliche charakteristische Eigenschaften auf. Um die positiven Eigenschaften der jeweiligen Faserstoffe miteinander zu verknüpfen, wurde im Laufe der letzten Jahrzehnte eine Vielzahl an Verfahrenskombinationen, sogenannte Halbstoffverfahren oder auch Hochausbeutungsverfahren, entwickelt. Neben den Faserstoffeigenschaften ging es um Energiekosteneinsparungen, einfache Prozessführungen und niedrige Investitionskosten. Heutzutage steht vor allem die effiziente Nutzung des stetig knapper und teurer werdenden Holzes im Fokus vieler Forschungsvorhaben, da dieses den Hauptkostenfaktor bei der Erzeugung von Faserstoffen darstellt. Zur angespannten Rohstoffsituation der deutschen bzw. europäischen Zellstoff- und Papierindustrie trägt hauptsächlich die energetische Nutzung des Holzes bei, die durch politische und gesetzliche Maßnahmen gefördert wird. Bereits im Jahre 2005 wurden über 38 % (ungefähr 40,7 Mio. Fm) des Holzaufkommens in Deutschland einer energetischen Nutzung zugeführt (Mantau und Sörgel, 2006). Im Extremwinter 2009/2010 wurde erstmals in der Geschichte der Bundesrepublik Deutschland mehr Holz verbrannt als einer stofflichen Nutzung zugeführt.

Viele Fachleute sehen dies als ökologische und ökonomische Fehlentwicklung an und fordern eine Weichenstellung hin zur Kaskadennutzung des Holzes, bei der einer stofflichen Nutzung der Vorzug zu geben ist. Die steigende Nachfrage nach Biomasse wird in absehbarer Zeit zu einer spürbaren Versorgungslücke beim Rohstoff Holz führen (Mantau et al., 2010). Steigende Energiekosten bringen zusätzliche Schärfe in diese Problematik. Auch wird bereits seit vielen Jahren auf die Probleme der deutschen bzw. europäischen Sulfitzellstoffindustrie hingewiesen, die sich aus einer überalterten Anlagen-

struktur, fehlenden Investitionen und Innovationen sowie den geringen Festigkeitseigenschaften der Sulfitzellstoffe bei gleichzeitig eingeschränktem Rohstoffspektrum ergeben (Kordsachia, 2001). Vor diesem Hintergrund ist der Einsatz von Hochausbeuteverfahren zur Herstellung von Faserstoffen grundsätzlich neu zu bewerten. Bereits seit den frühen 1990er Jahren beschäftigte sich die Arbeitsgruppe um Prof. Patt an der Universität Hamburg mit der Energiereduzierung bei der Herstellung von Hochausbeutefaserstoffen (Rachor, 1993, Neumann, 1994). In einer späteren Arbeit konnte Rose (2003) zeigen, dass sich nach dem ASA-Verfahren Faserstoffe mit erhöhter Ausbeute, hervorragenden Festigkeitseigenschaften und guter Bleichbarkeit herstellen lassen. Auf Grundlage dieser Untersuchungen entwickelte Storz (2009) ein Verfahren zur Herstellung von Hochausbeutefaserstoffen im Ausbeutebereich zwischen 75% und 85%, die in der Entwicklung des Hybrid-Fiber-Verfahrens mündeten. Dieses Verfahren zeichnete sich durch einen Aufschluss mit einer reinen Natriumsulfitlösung aus, wobei Anthrachinon als Katalysator zur Steigerung der Aufschlussselektivität eingesetzt wurde. Nach der Kochung wurden die Fasern im Refiner mechanisch voneinander getrennt. Die hergestellten Faserstoffe hatten hervorragende Festigkeitseigenschaften, wiesen ein hohes spezifisches Volumen auf und ließen sich chlorfrei auf hohe Weißgrade bleichen.

Da der Entwicklungsschwerpunkt des Hybrid-Fiber-Verfahrens bisher nur auf Fichte basierte, einem Langfaserstoff, sollte in dieser Arbeit das Rohstoffspektrum auf für die Zellstoffindustrie bedeutende Laubhölzer erweitert werden. Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit war es, mit einem Basenwechsel in Aufschluss und Bleiche die Verfahrensflexibilität zu erhöhen, um eine Anwendung in der deutschen Zellstoffindustrie zu ermöglichen. Um den gewonnenen Faserstoffen ein möglichst breites Anwendungsgebiet zu erschließen, wurde deren Bleichbarkeit in einer TCF-Sequenz untersucht.

Kapitel 2

Allgemeiner Teil

2.1 Rohstoff: Buche, Birke, Pappel und Eukalyptus

Die Eignung einzelner Holzarten als Faserrohstoff hängt zum einen stark von den angewandten Produktionsverfahren ab, zum anderen sind aber auch die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der Hölzer von entscheidender Bedeutung und bedingen unmittelbar die Eigenschaften der erzeugten Faserstoffe. Aber auch ökonomische (Verfügbarkeit, Menge und Transport) und ökologische Aspekte sind bei der Wahl des geeigneten Rohstoffes zu berücksichtigen.

Während in Mittel- und Nordeuropa Buche, Birke und Pappel die wichtigsten einheimischen Laubhölzer für die Faser- und Zellstoffproduktion sind, wird diese Stellung in Südeuropa (Portugal, Spanien) von den in Plantagen kultivierten Eukalyptusarten eingenommen.

2.1.1 Buche (*Fagus sylvatica*)

Die Buche nimmt ca. 15% der Waldfläche in Deutschland ein und ist aufgrund ihres breiten ökologischen Optimums das wichtigste Laubholz der mitteleuropäischen Wälder (BMELV, 2009).

Die Zellstoffproduktion aus Buchenholz betrug im Jahre 2004 über eine halbe Mio. Tonnen. Sowohl die gute Verfügbarkeit und die relativ hohe Rohdichte des Holzes aber auch die breiten Anwendungsmöglichkeiten der Faserstoffe tragen zur Attraktivität dieses Rohstoffes bei (Patt et al., 2004a).

Die spezifische Rohdichte von Buchenholz liegt im Bereich zwischen 600 bis 650 kg/m³ und stellt aufgrund der Volumenabrechnung in der Faserindustrie eine relativ preisgünstige Rohstoffquelle dar (Kordsachia und Patt, 2002).

Der geringe Faseranteil (40 Vol.-%) verbunden mit einer ausgeprägten Dickwandigkeit (Runkelfaktor von 1) ergibt im sauren Sulfitaufschluss niedrige Zellstofffestigkeiten (Kordsachia und Patt, 2002, Patt et al., 2006).

Dem gegenüber stehen die guten optischen Eigenschaften. Aufgrund des niedrigen Festigkeitsniveaus sind die maximalen Einsatzmengen an Buchensulfitzellstoff für viele Produkte begrenzt und Fasern höherer Festigkeit werden zur Armierung benötigt.

Buchenzellstoffe werden in Deutschland zur Herstellung holzfreier Schreib- und Druckpapiere eingesetzt, wobei die Fasermorphologie zu einer hohen Opazität und Oberflächengüte der Produkte beiträgt. In geringeren Mengen wird die Buche auch zur Tissueherstellung verwendet und beeinflusst die Produkteigenschaften positiv durch hohes Volumen und Weichheit (Kordsachia und Patt, 2002).

Ein Anwendungsschwerpunkt liegt in der Viskosefaserherstellung, bei der in Österreich jährlich über 1,1 Mio.FM Buchenholz eingesetzt werden, um vielfältige Ausgangsprodukte mit einer hohen Wertschöpfung zu generieren (Oberer, 2011).

Aber auch Halbzellstoffe lassen sich mit den entsprechenden Verfahren erzeugen, die im Vergleich zu einem sauren Fichtensulfitzellstoff nur ein 20 % niedrigeres Festigkeitsniveau aufweisen (Opherden et al., 1982).

2.1.2 Birke (*Betula verrucosa*)

Das Verbreitungsgebiet der Birke in größeren Beständen erstreckt sich auf die nordischen Länder. Vor allem in Finnland sind größere Birkenholzbestände vorhanden und stehen der dortigen Faserstoffindustrie zur Verfügung. In Deutschland ist der anspruchslose und raschwüchsige Baum in Mischbeständen auf ca. 4 % der Waldfläche vertreten (BMELV, 2009).

Die relativ flexiblen Fasern (Runkelfaktor 0,6) mit einem Volumenanteil von 63 % an der Holzsubstanz ergeben Faserstoffe mit guten Festigkeiten (Patt et al., 2006).

Allerdings wird der Aufschluss im sauren Sulfitverfahren durch den hohen Extraktstoffgehalt (bis zu 5 %) erschwert und technische Störungen auf der Papiermaschine, wie z. B. Pitchprobleme, lassen sich auf die besonders hohen Fett-, Wachs- und sonstigen Esteranteile zurückführen. Aus diesem Grund duldet die hier ansässige Sulfitindustrie den Einsatz der Birke in der Kochung nur bis zu einem gewissen Grad. Die in Mitteleuropa vorkommenden Birkenmengen reichen für eine größere Zellstoffproduktion auch nicht aus.

Der Aufschluss in alkalischen Verfahren und die Halbzellstofferzeugung bereiten hingegen keine Probleme (Opherden et al., 1982).

2.1.3 Pappel (*Populus tremula*)

Die Wuchsleistungen der Pappel sind sehr hoch und machen sie deshalb als ein schnell wachsender Rohstofflieferant für energetische aber auch stoffliche Nutzungen immer bedeutsamer.

In Deutschland nimmt die Pappel mit ca. 100000 ha eine relativ kleine Fläche ein und wird im Gegensatz zu anderen Ländern nur auf einem unbedeutend kleinen Areal in Kurzumtriebsplantagen kultiviert (ca. 400 ha) (BMELV, 2003). Insbesondere in Frankreich (236000 ha), Italien (118000 ha) und im Westen der USA (35000 ha) werden Pappeln in modernen Plantagen nach einer Umtriebszeit von 10-15 Jahren einer stofflichen Verwertung zugeführt (FAO, 2004, Knust, 2009).

Generell kann bei 10-jähriger Umtriebszeit mit Erträgen von 10 t Trockenmasse pro Jahr und Hektar gerechnet werden, wobei die erwarteten Hektarerträge ganz wesentlich von der Lichteinstrahlung abhängen (BMELV, 2003). Neben dem außerordentlich hohen Celluloseanteil (ca. 50 %) besitzt die Pappel sehr flexible Fasern (Runkelfaktor 0,3) und ist von den einheimischen Laubhölzern neben der Birke am besten für die Erzeugung von hochfesten Papierzellstoffen geeignet (Opherden et al., 1982).

Die Faserstoffe sind leicht bleichbar und weisen hervorragende Festigkeitseigenschaften auf (Kordsachia et al., 1993).

2.1.4 Eukalyptus (*Eucalyptus* spp.)

Eukalyptus ist die weltweit am stärksten in Plantagen kultivierte Holzart. Die Anbaufläche betrug im Jahre 2005 mehr als 18 mio. ha in insgesamt 90 Ländern (FAO, 2005). Indien (8 mio. ha) und Brasilien (3 mio. ha) weisen die größten Plantagenflächen auf. In Brasilien liegt die Produktivität, bei durchschnittlichen Zuwachsraten von 45–60 m³/ha/a, allerdings auf einem deutlich höheren Niveau (Rockwood et al., 2008).

Von den 600–700 Eukalyptusarten werden allerdings nur vier Arten für die Zellstoffproduktion eingesetzt. Die Holzarten *Eucalyptus grandis*, *E. urophylla*, *E. camaldulensis*, *E. globulus* sowie deren Hybride nehmen ca. 80 % der weltweiten Plantagenfläche ein (Rockwood et al., 2008). Gezielte Kreuzungen und Züchtungen sollen die Faserqualität stetig verbessern.

Intensive Forschungen auf dem Gebiet der Klontechnologie haben die Zuwachsleistungen in den letzten 40 Jahren mehr als verdoppelt. Brasilianische Zellstoffproduzenten, überwiegend vertikal integrierte Unternehmen, investieren viel Geld in ihre Aufforstungsprogramme, um die Wuchsleistungen und Produktionsmengen an Zellstoff weiter zu erhöhen.

Einer der weltgrößten Hersteller von Eukalyptuszellstoff plant in den näch-

sten Jahren seine Produktionskapazität an Zellstoff und Papier von 2,8 bis auf 7,2 mio. t/a aufzustocken (Tuomi, 2011). Im Vergleich dazu lag im Jahre 2006 die Menge an weltweit produziertem Eukalyptuszellstoff bei ca. 10 mio. t (Patt et al., 2006).

Auch in Zukunft ist, aufgrund der hohen Qualität der Eukalyptussulfatzellstoffe, mit weiteren Produktionsanstiegen zu rechnen. Die Zellstoffe weisen, aufgrund der Homogenität der Gewebekomponenten, eine sehr gleichmäßige Struktur auf. Infolge der hohen Anzahl an Fasern pro Gewichtseinheit haben die Zellstoffe ein gutes Lichtstreuungsvermögen (Patt et al., 2004b).

2.1.5 Morphologische und chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung und die Fasermorphologie haben einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der produzierten Faserstoffe (Tabelle 2.1). Ungeachtet dessen muss das chemische Aufschlußverfahren berücksichtigt werden. Die weit verbreitete Meinung, dass Buche gegenüber Eukalyptus ein ungünstigerer Rohstoff für die Zellstoffproduktion sei, ist nicht zutreffend. Diese Auffassung basiert auf dem technologischen Eigenschaftsvergleich von Buchensulfit- mit Eukalyptussulfatzellstoffen (Patt et al., 2004b).

Tabelle 2.1: Morphologische und chemische Zusammensetzung verschiedener Laubhölzer nach Patt et al. (2006)

		Buche (<i>F. sylvatica</i>)	Birke (<i>B. verrucosa</i>)	Pappel (<i>P. tremula</i>)	Eukalyptus (<i>E. globulus</i>)
Rohdichte	[kg/m ³]	630	610	450	520
Parenchymanteil	[% Vol.]	20	12	13	15–30
Gefäße	[% Vol.]	40	25	26	8–20
Länge	[mm]	0,05	0,08	0,05	0,15
Anzahl/1000 Fasern		127	45	40	8
Fasern	[% Vol.]	40	63	61	60
Durchmesser	[mm]	0,018	0,019	0,021	0,018
Länge	[mm]	1,3	1,3	1,3	1,0
Runkel-Faktor	[2w/l]	1,0	0,61	0,3	0,56
Anzahl Fasern/ μ g		6	10	13	17
Lignin	[%]	24,8	22,0	20,8	21,9
Cellulose	[%]	39,4	41,0	49,2	51,3
Xylane	[%]	27,8	27,5	21,1	19,9
Glucomannane	[%]	1,3	2,3	3,1	1,4
Extraktstoffe	[%]	0,8	3,0	2,9	2,5

Strukturelemente des Holzes in Prozent auf extrahiertes Holz (lutro)

2.2 Hochausbeutefaserstoffe nach dem Sulfitverfahren

Für eine Reihe von Hochausbeuteverfahren werden Sulfitlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten entweder alleine oder in Kombination mit alkalischen Aufschlusschemikalien eingesetzt. Zielsetzung aller Verfahren ist zum einen eine begrenzte, aber hochselektive Delignifizierung und zum anderen Faserstoffe mit guten Eigenschaften zu gewinnen. Die Produktionskosten, insbesondere die Zerfaserungs- und Mahlenergie sollten möglichst niedrig sein. Die wichtigsten Verfahren CTMP, CMP, SCMP und NSSC sind in der Literatur hinreichend dokumentiert (Rydholm, 1965, Dahm, 1966, Ford und Gardner, 1978, Gardner und Tyminski, 1982, Ingruber und Ayroud, 1985, Worster, 1985, Heitner und Hattula, 1988, Paris und Philipp, 1990).

Die Reaktionen mit dem Holzkomponenten werden entscheidend vom Chemikalieneinsatz, dem pH-Wert, der Aufschlusstemperatur und der Aufschlussdauer beeinflusst. Im Gegensatz zur Vollzellstoffherstellung wird nicht die weitgehende Entfernung des Lignins angestrebt, sondern vielmehr eine Erweichung des starren Makromoleküls unter Erhalt hoher Ausbeute (Atack und Heitner, 1982, Giertz, 1974).

2.2.1 Sulfonierungsreaktionen

Durch die chemische und mechanische Vorbehandlung des Aufschlussmaterials werden die Bindungseigenschaften der Faserstoffe stark beeinflusst. Der Sulfonierungsgrad des Lignins ist ein wichtiger Faktor, der die festigkeitsbezogenen Eigenschaften eines Halbzellstoffs bestimmt. Von elementarer Bedeutung ist aber auch die Ausbeute nach der Kochung. Sowohl die Faserflexibilität als auch die Oberflächenstruktur und die chemische Zusammensetzung der Fasern tragen zum Festigkeitsverhalten im Blattgefüge bei.

Im Gegensatz zu den konventionellen Sulfitverfahren existiert jedoch nur ein begrenzter Wissensstand über die relativ schnell ablaufenden initialen Sulfonierungsreaktionen bei den chemomechanischen Aufschlüssen.

Lindgren (1952) unterteilt die reaktiven Gruppen im nativen Lignin in verschiedene Kategorien (A_X , A_Z und B (Abbildung 2.1)), die pH- und vor allem zeitabhängig reagieren. Die Untersuchungen beziehen sich allerdings auf einen Zeitraum von mehreren Stunden, in welchen die unterschiedlichen Ausmaße der Sulfonierung, bezogen auf den pH-Wert der Aufschlusslösung, dargestellt werden. Demnach lässt sich eine weitergehende Sulfonierung, insbesondere der B-Gruppen, nur mit hoher Acidität der Aufschlusslösung erzielen.

KAPITEL 2. ALLGEMEINER TEIL

Bei höheren pH-Werten werden nur die A_X- und A_Z-Gruppen sulfoniert, die in ca. 30 % der Phenylpropaneinheiten im Lignin vorliegen.

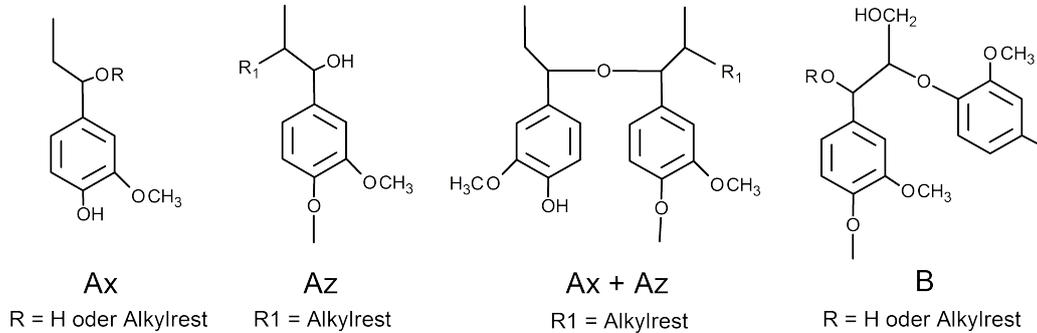


Abbildung 2.1: Sulfonierbare Gruppen nach Lindgren (1952)

Engstrand et al. (1985, 1989) stellten fest, dass die Behandlung von Hack-schnitzeln mit einer Natriumsulfitlösung bei 130 °C im neutralen bzw. leicht alkalischen pH-Bereich innerhalb weniger Minuten zu Sulfonierungsreaktionen im Lignin führt und dabei in der Folge bis zu 3 Sulfonsäuregruppen pro 100 Phenylpropaneinheiten (≈ 50 mmol/kg Holz) gebildet werden. Die Autoren beobachteten auch, dass eine höhere Sulfitmenge und eine längere Reaktionszeit (30 min) die Sulfonierung des Lignins bis auf 15-20 Sulfonsäuregruppen pro 100 Phenylpropaneinheiten (≈ 330 mmol/kg Holz) ansteigen lässt.

Ab einem Sulfonsäuregehalt von 325 mmol/kg Fasern verändern sich die Faserstoffeigenschaften eines Fichten-CMP signifikant. Es konnte eine Verdoppelung der Reißlänge festgestellt werden (Heitner und Hattula, 1988). Die Plastifizierung des Lignins wird vom Sulfonierungsgrad entscheidend beeinflusst. Heitner und Hattula (1988) stellten fest, dass die Erweichungstemperatur des Lignins ab einem Sulfonatanteil von 160 mmol/kg stark herabgesetzt war und die Defibrierung längs zur Faser stattfand. Resultat dieser Sulfitbehandlung waren intakte, steife Fasern, die bei der Blattbildung nicht kollabierten und die Durchreissfestigkeiten verbesserten. Die Reißlänge verbesserte sich erst bei einer höheren Sulfonierung und wird von den Autoren auf die irreversible Plastifizierung des Lignins zurückgeführt. Dabei verlieren die Fasern an Festigkeit und kollabieren bei der Mahlung oder Blattbildung. Zwischen den Fasern bilden sich im Blattgefüge mehr Kontaktflächen aus. Die Hydrophilierung der Wandschichten bewirkt zudem eine Quellung im wässrigen Medium und hat zur Folge, dass beim Zerfasern im Refiner mehr intakte und gleichförmige Fasern erhalten werden als in einem rein mechanisch erzeugten Faserstoff (Gellerstedt, 2001).

Die irreversible Plastifizierung des Holzes wird durch Spaltungen von Etherbindungen in der Ligninstruktur und von Bindungen zu den Polysacchariden verstärkt, wodurch die Mobilität und Löslichkeit des Makromoleküls weiter zunimmt (Atack et al., 1980, Atack und Heitner, 1982).

Neben dem pH-Wert, der Zeit und dem Chemikalieneinsatz hat auch die Temperatur einen starken Einfluss auf den Sulfonierungsgrad. Beatson et al. (1984b) geben an, dass die Sulfonierung im Natriumbisulfitaufschluss durch eine Erhöhung der Temperatur um 10 °C (zwischen 120 °C und 150 °C) bei ansonsten gleichen Aufschlussbedingungen um 70 % gesteigert werden kann (Abbildung 2.2). Dem steht allerdings der Ausbeuteverlust durch zu hohe Aufschlusstemperaturen entgegen.

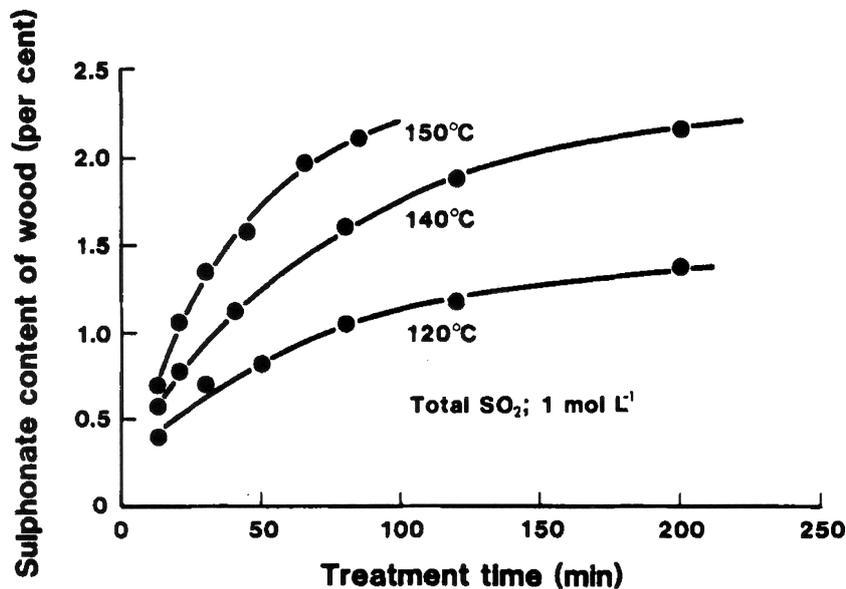


Abbildung 2.2: Temperaturabhängige Sulfonierung von *Picea mariana* mit einer Natriumbisulfidlösung (pH 4) (Beatson et al., 1984b)

Eine Sulfitbehandlung des Holzes bewirkt zudem geringfügig höhere Weißgrade durch die Sulfonierung von konjugierten Carbonylstrukturen (ortho- und para-Chinonen). Wird bei der Zerfaserung zusätzlich ein Chelator (z. B. DTPA) eingesetzt, lässt sich eine deutliche Weißgradsteigerung erzielen (bis zu 8–10 %ISO). Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die Reduktion der Übergangsmetalle durch das Sulfit und der guten Komplexierbarkeit in diesem Ladungszustand (Gellerstedt et al., 1983, Gellerstedt, 2009).

Sulfonierungsreaktionen mit den Kohlenhydraten sind sehr begrenzt und

es liegen diesbezüglich nur wenige, bereits ältere Forschungsergebnisse vor (Potthast, 2006).

2.2.2 Topochemische Reaktionen

Die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Holzkomponenten und der Aufschlusslösung werden grundsätzlich durch die Holzart, die Holzstruktur, die Hackschnitzelgröße sowie von den eingesetzten Chemikalien und den Prozessparametern bestimmt (Akhtaruzzaman und Virkola, 1979, Hartler und Onisko, 1962).

Durch Penetrations- und Diffusionsvorgänge dringen die Chemikalien in die Holzmatrix ein und reagieren dort. Bei kurzen Reaktionszeiten findet eine Sulfonierung nur in den äußeren Hackschnitzelschichten statt. Durch sogenannte Stopfen-Schneckenpressen (Plug-screw-feeder, Impressafiner) kann die Imprägnierung der Hackschnitzel mit der Aufschlusslösung verbessert werden. Durch Kompressionsvorgänge entstehen Mikrorisse in den Hackschnitzeln und gleichzeitig wird ein Großteil der leicht löslichen Extraktstoffe durch den aufgetragenen Druck entfernt. Diese Vorbehandlung vergrößert die Holzoberfläche und verbessert die gleichmäßige Chemikalienpenetration (Franzen, 1985, Heitner et al., 1985).

Beatson et al. (1984a) untersuchten die Sulfonierung (gemessen als Schwefel) der verschiedenen Zellwandschichten mittels TEM, gekoppelt mit EDXA, auf cellularer Ebene. Sie stellten fest, dass sowohl die Mittellamelle als auch die Sekundärwand bei der Behandlung mit Natriumbisulfidlösungen unterschiedlicher pH-Werte (pH 4 und 7) einen ähnlichen Sulfonierungsgrad aufwiesen. Allerdings war die gemessene Schwefelkonzentration in der Mittellamelle aufgrund der höheren prozentualen Ligninmenge um 2,9-mal höher als in der Sekundärwand. Die Autoren schlussfolgerten daraus, dass in beiden pH-Bereichen der größte Teil der Sulfonierung nach den gleichen Reaktionsmechanismen abläuft.

Koch et al. (2003) untersuchten beim ASA- und Magnesiumbisulfitaufschluss von Fichtenholz die Delignifizierung über die Zellwandschichten bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten. Nach der Methode von Koch und Kleist (2001) konnte der Ligninabbau auf cellularer Ebene mit Hilfe der UV-Mikrospektrophotometrie in zwei- und dreidimensionaler Form dargestellt werden. Während die Delignifizierung im alkalischen Milieu an den Tüpfeln begann und sich gleichmäßig über die S2-Wandschicht fortsetzte, war eine Besonderheit des Bisulfitaufschlusses die beginnende Delignifizierung an den radial ausgerichteten Mittellamellen. Nach 120 min Aufschlusszeit bei maximaler Temperatur waren in beiden Aufschlussystemen über 90 % des initial vorliegenden Lignins gelöst und sowohl die Mittellamelle als auch die S2 wiesen nur noch

geringe UV-Absorptionswerte auf.

Pereira (2008) untersuchte, ebenfalls nach der Methode von Koch und Kleist (2001), die topochemische Ligninauslösung im NSSC-Aufschluss von Eukalyptusholz. Er führte die anfängliche Delignifizierung der ML auf den sinkenden pH-Wert der Aufschlusslösung über die Kochdauer zurück.

2.2.3 pH-abhängige Reaktionen

Holzaufschlüsse mit Sulfitlösungen werden in der Regel durch eine Base abgepuffert, ansonsten führen die sauren Bedingungen zu überproportional starken Kondensationsreaktionen und zu einer vernachlässigbaren Delignifizierung. Die Pufferung durch die Base ist essentiell und wird durch das Verhältnis von gebundenem zu gesamtem SO_2 einer Aufschlusslösung ausgedrückt. Beim Einhalten eines bestimmten SO_2 zu Basen-Verhältnisses werden die Sulfonierungs- gegenüber den Kondensationsreaktionen bevorzugt (Rydholm, 1965).

2.2.3.1 Reaktionen im sauren Sulfitaufschluss

Die grundlegenden Reaktionen im sauren Sulfitaufschluss können in Sulfonierungs-, Hydrolyse-, Kondensations- und Redox-Prozesse eingeteilt werden. Die Sulfonierungsreaktionen finden vornehmlich am Ligninmolekül und nur in sehr geringem Umfang an den Kohlenhydraten statt. Kondensationsreaktionen treten zwischen Ligninstrukturen und Extraktstoffen auf. Die Polysaccharide, und hierbei vornehmlich die Hemicellulosen, sind durch hydrolytische Spaltungsreaktionen betroffen. Allerdings werden auch Ligninstrukturen auf diesem Weg fragmentiert. Von besonderer Bedeutung sind die an den Lignin-Kohlenhydratkomplexen ablaufenden Spaltungsreaktionen, die wie schon erwähnt, die Mobilität und Löslichkeit des Lignins erhöhen. Redox-Reaktionen treten hauptsächlich an anorganischen Bestandteilen unter Beteiligung von Kohlenhydratfragmenten und Extraktstoffen auf (Potthast, 2006).

2.2.3.1.1 Reaktionen mit dem Lignin

Unter sauren Bedingungen ist die Sulfonierung des Lignins die bestimmende und am schnellsten ablaufende Reaktion. Das Vorliegen von Aryletherbindungen scheint keinen signifikanten Einfluss auf die Sulfonierungsreaktionen zu haben. Allerdings beschleunigen Lignineinheiten mit freier phenolischer OH-Gruppe diese Reaktionen im geringen Ausmaß (Lindgren, 1952). Die sauren Bedingungen führen zu einer Protonierung des Sauerstoffs am α -C-Atom der Seitenkette und bedingen im Folgenden die Abspaltung des Sub-

stituenten. Zurück bleibt ein resonanzstabilisiertes Benzylum-Kation, welches umgehend mit dem nukleophilen Hydrogensulfit in einer Additionsreaktion reagiert. Unter Umständen können nukleophil wirkende Ligninbruchstücke, Kohlenhydrate oder Extraktstoffe ebenso additiv angelagert werden und eine Sulfonierung verhindern (Gellerstedt, 1976).

Phenolische und nichtphenolische β -O-4-Lignin-Bausteine werden fast ausschließlich an der α -Position sulfoniert, wobei im Gegensatz zu den alkalischen Aufschlüssen keine freie phenolische Hydroxygruppe für die Reaktion erforderlich ist (Abbildung 2.3). Unter sauren Bedingungen ist die β -O-4-Bindung stabil. Eine sulfolytische Spaltung findet nur bei höheren pH-Werten bei gleichzeitiger Anwesenheit von stark nukleophilen Agenzien statt (Gellerstedt und Gierer, 1968, 1975).

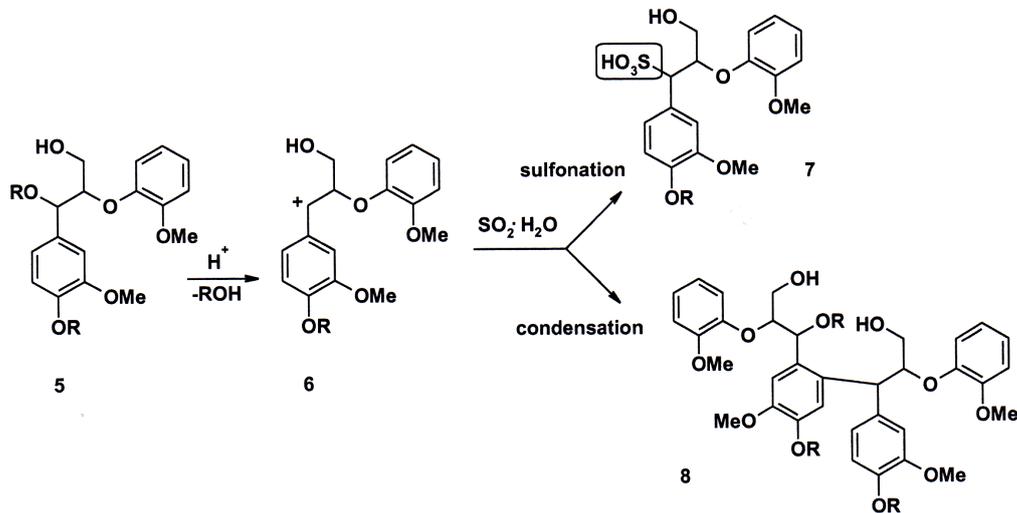


Abbildung 2.3: Reaktionen der β -O-4 Arylether-Strukturen, Potthast (2006) nach Gierer (1970)

Unter neutralen Aufschlussbedingungen sind nur die phenolischen Strukturen des Lignins reaktiv. Nur 20% der Ligninstrukturen reagieren, was eine deutlich geringere Sulfonierung zur Folge hat. In Analogie zum Kraftaufschluss ist das reaktive Zwischenprodukt im neutralen bzw. alkalischen Sulfitaufschluss ein Chinonmethid (Abbildung 2.4).

2.2.3.1.2 Reaktionen mit den Kohlenhydraten

Bei den Sulfitaufschlüssen tritt die säurekatalysierte Hydrolyse der glycosidischen Bindungen der Cellulose und in ausgeprägterer Form an den Hemicellulosen auf. Die Protonierung des glycosidischen Sauerstoffs bzw. des Ringsauerstoffs führen zu hydrolytischen Spaltungen. Je nach Schärfe der

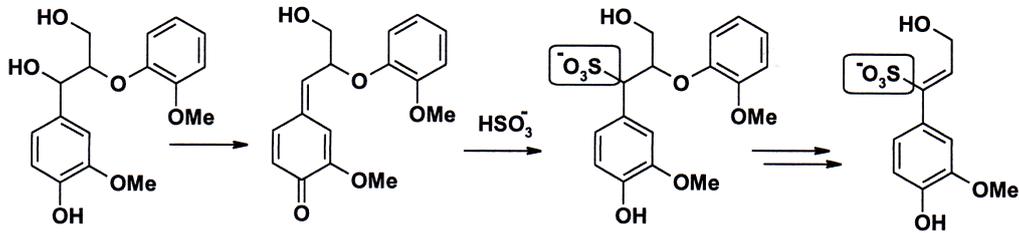


Abbildung 2.4: Reaktion der β -O-4 arylether Strukturen im Neutralsulfit Aufschluss (Potthast, 2006)

Aufschlussbedingungen kann eine Depolymerisierung bis hin zu den monomeren Bestandteilen erfolgen.

Bei der Cellulose hängt die Hydrolyseintensität dabei stark von der morphologischen Einbettung, dem Kristallisationsgrad und der chemischen Vorbehandlung ab. Die Hemicellulosen sind weitaus zugänglicher für die Abbaureaktionen und stellen im Aufschluss eine empfindliche Größe dar. Da ein Großteil der Hemicellulosen bereits zu Beginn des Aufschlusses gelöst wird, zeichnet sich die Initialphase durch eine niedrigere Selektivität aus. Unter sauren Bedingungen reagieren die Polysaccharide durch Hydrolyse in folgender Reihenfolge: Cellulose (1) < Mannan (2-2,5) < Xylan (3,5-4) < Galactan (4-5) (Potthast, 2006).

2.2.4 Chemikalienrückgewinnung

Bei allen Holzaufschlussverfahren ist die Chemikalienrückgewinnung hinsichtlich ökonomischer und ökologischer Betrachtungen eine dringende Notwendigkeit. Bei der Rückgewinnung von Sulfitablaugen richtet sich die Wahl des Verfahrens in erster Linie nach der eingesetzten Aufschlussbase und kann mehr oder weniger komplex ausgelegt sein.

Unabhängig vom Aufschlussverfahren wird die Ablauge auf einen Feststoffgehalt von ca. 50-65% eingedickt und im Anschluss unter kontrollierten Bedingungen verbrannt (Sjöström, 1993).

Bei den Natriumsulfitverfahren erfolgt die Chemikalienrückgewinnung entweder durch ein separates Rückgewinnungssystem, z. B. dem Tampella Verfahren, oder in Kombination mit einer Kraftablaugenrückgewinnung (cross recovery). Ein eigenständiges Konzept der Rückgewinnung wird mit dem Tampella Verfahren umgesetzt, bei dem über mehrere Zwischenstufen eine Aufspaltung der Natrium- und Schwefelverbindungen zur Herstellung frischer Aufschlusslösungen erfolgt (Karhola et al., 1967, Ahava et al., 1970, Lange et al., 1975). Bei der cross recovery ist die Produktionskapazität der Sulfit-

KAPITEL 2. ALLGEMEINER TEIL

anlage an die Leistung und den Chemikalienverlust des Kraftprozesses gebunden. Natriumsulfat gleicht dabei die Schwefel- und Natriumverluste im Kraftverfahren aus.

Eine vielversprechende Technologie der Chemikalienrückgewinnung ist die Schwarzlaugenvergasung, die in den letzten beiden Jahrzehnten intensiv in Schweden und den USA erforscht wurde. Durch Vergasung mit oder ohne partieller Oxidation findet eine thermische Umwandlung der festen oder flüssigen organischen Substanzen in brennbare Gase statt. Die Verfahrensauslegung im Hochtemperatur- (ca. 1000 °C) bzw. Niedertemperaturbereich (ca. 600 °C) bietet spezifische Vor- und Nachteile und bevorzugte Anwendungsfelder. Die nahezu vollständige Auftrennung von Na und S in der Niedertemperaturvergasung prädestiniert dieses Verfahren für die Rückgewinnung von Natriumsulfitablaugen. Die Natriumverbindungen liegen nach der Pyrolyse als Carbonate und der Schwefel als Schwefelwasserstoff (bzw. nach der Verbrennung als SO₂) vor. Ein kritischer Parameter in diesem Prozess ist neben der Materialauswahl des Verbrennungskessels und der noch ungesicherten Wirtschaftlichkeit die Temperatur. Zum einen soll keine Schmelze durch zu hohe Temperaturen gebildet werden und zum anderen soll eine unvollständige Chemikalienrückgewinnung durch zu niedrige Temperaturen vermieden werden (Patt und Kordsachia, 1991, Kordsachia, 2002).

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Chemikalienrückgewinnung im Magnesiumbisulfitverfahren (Abbildung 2.5). Bereits beim Abblasen des Kochers und der Ablaugeneindampfung kann ein Teil des SO₂ zurückgewonnen werden.

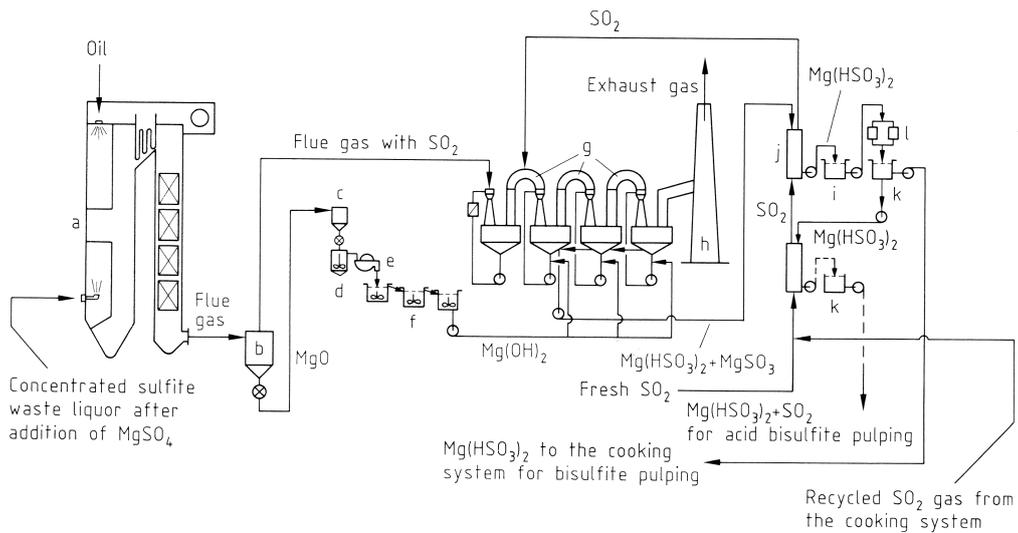


Abbildung 2.5: Chemikalienrückgewinnung (Patt und Kordsachia, 1991)

Bei der Verbrennung der aufkonzentrierten Ablauge im Verbrennungskessel (a) spaltet sich das entstehende Magnesiumsulfat thermisch in MgO und SO₂ auf. Die in den Rauchgasen mitgeführte MgO-Asche wird über Staubabscheider ((b) Multizyklone oder elektrostatische Filter) abgetrennt, in weiteren Prozessschritten von Verunreinigungen befreit und anschließend hydratisiert (c-f). Die im Rauchgas verbleibenden Feinpartikel werden durch mehrere Naßwäscher (g) abgesondert, wobei auch ca. 5–10 % des SO₂ in Lösung gehen. Das verbleibende SO₂ steht für die Herstellung der Kochsäure bereit. Dabei findet im Absorptionsturm (h) eine Reaktion des Mg(OH)₂ mit dem SO₂ statt. Über sogenannte Multi-Venturi- und Turbulenzkontakt-Adsorber wird eine möglichst große Reaktionsoberfläche geschaffen, um eine schnelle und vollständige Umsetzung zu erzielen. Der Rückgewinnungsgrad für beide Chemikalien (MgO und SO₂) liegt zwischen 80–90 % (Ingruber und Ayroud, 1985, Patt und Kordsachia, 1991).

2.3 Bleiche ligninreicher Faserstoffe

Holzstoffe und Hochausbeutefaserstoffe werden grundsätzlich mit einer anderen Zielsetzung und Technologie gebleicht als Vollzellstoffe. Im Vergleich zum Ausgangsrohstoff weisen die Holz- und Halbzellstoffe nur eine geringfügig veränderte Zusammensetzung der Holzkomponenten auf, die nach Aufschlussgrad und chemischer Vorbehandlung variiert. Die ligninreichen Fasern werden je nach Anwendungsgebiet entweder ungebleicht (z. B. in der Zeitungsproduktion mit einem Weißgrad zwischen 55–65 %ISO) oder gebleicht (bis ca. 85 %ISO) für höherwertige Produkte eingesetzt. Milde Bleichbedingungen und ein begrenzter Chemikalieneinsatz verhindern den übermäßigen Abbau an Lignin und Polysacchariden, zu hohe Chemikalienverluste sowie die Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften der Faserstoffe (in erster Linie Opazität). Die Ausbeuteverluste sollten möglichst gering sein.

2.3.1 Farbgebende Strukturen im Faserstoff

Das farbliche Erscheinungsbild eines Faserstoffes wird durch die Absorptionseigenschaften organischer Verbindungen innerhalb des sichtbaren Wellenlängenspektrums (380–780 nm) des Lichtes hervorgerufen. Normalerweise absorbieren organische Verbindungen den UV-Bereich des Lichtes und sind damit farblos. Durch die Einführung und Umformung bestimmter Elektronenbindungssysteme verschiebt sich die Absorption in den sichtbaren Teil des Spektrums. Hierbei spielen die π -Elektronen der Doppelbindungssysteme eine entscheidende Rolle. Verbindungen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren, werden als Chromophore bezeichnet und können in Chromogene und Auxochrome unterteilt werden (Fleury und Rapson, 1969). Die im Lignin vorliegenden Grundstrukturen mit deren Konjugationsmöglichkeiten (Chinoide, Phenyl- und Carbonylgruppen, etc.) sind für die Farbgebung maßgeblich (Dence und Reeve, 1996) (Abbildung 2.6).

Die Bleiche wird zur Umformung bzw. Auflösung dieser Strukturen eingesetzt. Der Energieeintrag in Form von Strahlung, Wärme oder Druck führt zur erneuten Chromophorenbildung und damit zur Vergilbung bzw. Weißgradreversion des gebleichten Faserstoffes.

Rosenau et al. (2007) nehmen eine Einteilung in primäre und sekundäre Chromophore vor, bei der hinsichtlich des Ursprungs dieser Strukturen unterschieden wird (nativ oder chemisch modifiziert). Außerdem konnten die Autoren die Bildung von Chromophoren aus Polysacchariden nachweisen, die zur Vergilbung von Zellstoffen beitragen. Bei Hochausbeutefaserstoffen ist die Vergilbung jedoch im Wesentlichen an die Reaktionen des Lignins gebunden (Gratzl, 1985, Fischer, 1990).

Forschungsschwerpunkte zum Thema Vergilbung sind die Aufklärung der Reaktionsmechanismen und Einflussfaktoren (Fleury und Rapson, 1969, Gratzl, 1985, Choudhury et al., 1992, Gierer et al., 1996) sowie deren Prävention (Gellerstedt et al., 1982, Beyer et al., 2006, Fjellström et al., 2007, Zhang et al., 2009).

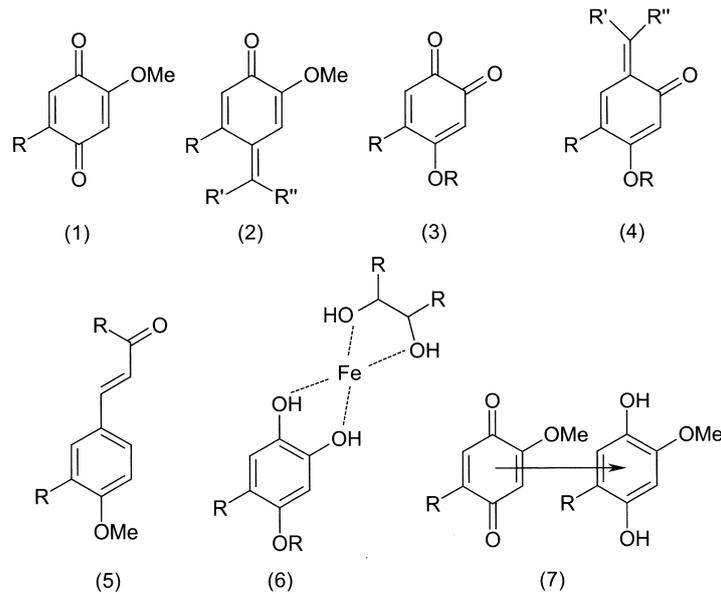


Abbildung 2.6: Ligninstrukturen, die für die natürliche Färbung des Holzes verantwortlich sein können (Suess, 2010). (1+3) Para- und Orthoquinone; (2+4) Chinonmethide; (5) Konjugierte aromatische Carbonylstruktur; (6) Eisen-Phenol Komplex; (7) Chinon/Hydrochinon Transferkomplex

2.3.2 Bleiche mit Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid ist eine farblose, schwach saure, ätzende Flüssigkeit mit einem Redoxpotential von 0,88 V (bei pH 14). Im Gegensatz zur chlorhaltigen Bleiche werden keine toxischen Verbindungen (chlorierte Dioxine und Furane) generiert und die Abbauprodukte des Wasserstoffperoxids sind umweltfreundlich (H_2O und O_2). Mit Wasser lässt es sich in jedem Verhältnis mischen und trägt so zu besseren Einmischeffekten und einer einfachen Handhabung bei. Die Herstellung erfolgt heutzutage größtenteils nach dem Anthrachinon-Verfahren.

Nach dem aktuellen Stand der Technik ist es das effektivste oxidative Bleichmittel zur Aufhellung von ligninreichen Fasern. Die Delignifizierungswirkung

ist je nach eingestellten Bleichbedingungen moderat.

Die Abspaltung der aromatischen Seitenketten (Dakin-ähnliche Reaktionen) sowie die Oxidation von chinoiden Strukturen stehen dabei im Vordergrund. Ein Angriff auf die aromatische Ringstruktur des Lignins findet nur in Nebenreaktionen statt und die Ausbeuteverluste durch die Bleiche sind daher gering (Suess, 2010).

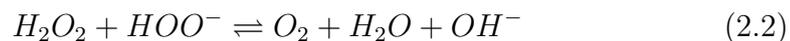
Die wichtigsten Bleichparameter (Temperatur, Retentionszeit, Konsistenz und Chemikaliendosierung) müssen auf den jeweiligen Faserstoff sorgfältig abgestimmt werden. Grundsätzlich ist ein Metallmanagement zur Stabilisierung des Bleichprozesses erforderlich, um katalytische Zersetzungen des Peroxids zu vermeiden. Beim Metallmanagement werden dem Prozess durch Komplexbildner oder saure Behandlungsstufen schädliche Metallionen entzogen und gegebenenfalls stabilisierend wirkende Metallionen hinzugefügt.

2.3.2.1 Reaktionen im alkalischen Medium

Das stark nucleophile Perhydroxylanion gilt als das bleichwirksame Agens und wird im alkalischen Medium gebildet. Dabei haben sowohl der pH-Wert als auch die Temperatur einen Einfluss auf die sich einstellende Anionenkonzentration. Höhere pH-Werte und Temperaturen begünstigen bis zu einem gewissen Grad die Bildung des Perhydroxylanions (Gleichung 2.1).



Eine zu hohe Alkalinität fördert andererseits die Zersetzungsreaktionen des Peroxids, da ein Teil der Anionen mit diesem reagieren und Sauerstoff, Wasser und Hydroxidionen gebildet werden (Gleichung 2.2).



Bei einem pH-Wert von 10,5 liegen nur etwa 10% des Peroxids als Perhydroxylanionen vor (Martin, 1957). Nach Sjöström (1993) liegt der optimale Bereich der ligninerhaltenden Bleiche bei einem pH-Wert zwischen 9 und 11 (Abbildung 2.7).

Die Reaktionen am Lignin in der Bleiche können in nukleophile und elektrophile Additions- bzw. Eliminierungsreaktionen unterteilt werden (Gierer, 1982).

2.3.2.1.1 Nucleophile Reaktionen

Im Gegensatz zur ligninentfernenden Bleiche, bei der die Perhydroxylanionen die bereits elektrophil angegriffenen Strukturen weiter abbauen, werden

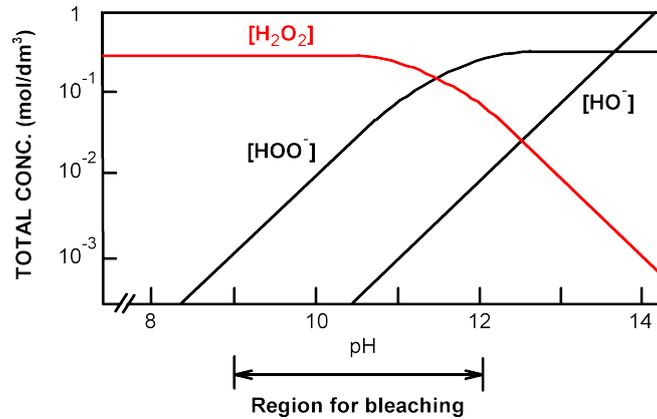


Abbildung 2.7: Dissoziation von H_2O_2 nach Sjöström (1993)

in der ligninerhaltenden Bleiche die Chromophore im Restlignin direkt angegriffen und umgewandelt. Eine Aufhellung des Faserstoffes ist die Folge. Das stark nucleophil wirkende Perhydroxylanion greift im alkalischen Milieu chinoide und enone Strukturen direkt an (Abbildung 2.8).

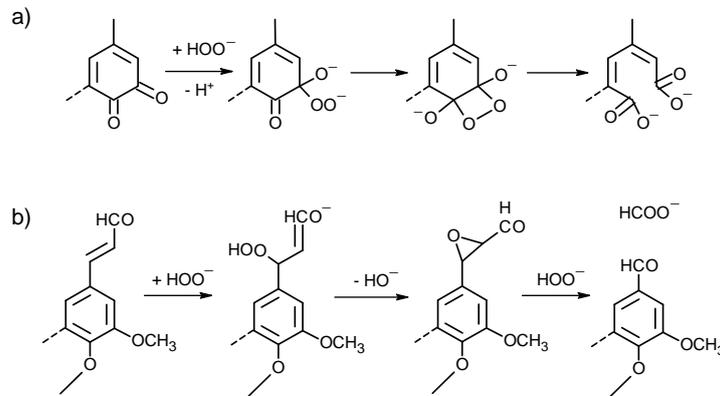


Abbildung 2.8: Nucleophiler Angriff des Perhydroxylanions an a) chinoiden und b) enonen Strukturen. Bei a) entsteht über Zwischenstufen ein Muconsäurederivat und bei b) endet der nucleophile Angriff in einer Abspaltung der Seitenkette, nach Gierer (1982, 1986).

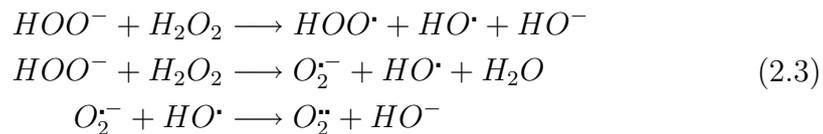
Als Zwischenprodukte bilden sich Hydroperoxide aus denen Oxiran- bzw. Dioxetanstrukturen hervorgehen und in einer Spaltung des Ringes oder der Seitenkette enden. Diese wiederum können weiteren Abbaureaktionen unterliegen, bei denen vornehmlich Carboxylsäuren gebildet werden (Waters, 1964, Gierer, 1982). Über die Bleichdauer führen die gebildeten Säuren zu ei-

ner Absenkung des pH-Wertes bzw. zu einer Neutralisation des Bleichalkalis. Phenolische Strukturen verhalten sich in der alkalischen Peroxidbleiche weitestgehend stabil (Gierer und Imsgard, 1977).

2.3.2.1.2 Elektrophile Nebenreaktionen

Durch metallkatalytische Spaltungen und alkalische Zersetzungsreaktionen des Peroxids kann es zur unerwünschten Bildung von Kationen und Radikalen kommen (Gierer, 1982, Gratzl, 1987). Die aromatischen Ringstrukturen und Seitenketten des Lignins werden im Folgenden elektrophil angegriffen und enden über weitere Reaktionschritte in einem unerwünschten Substanzabbau.

In Gleichung 2.3 ist die Radikalbildung durch intermolekulare Disproportionierung nach Roberts et al. (1978) dargestellt.



Analog zur Sauerstoffbleiche kann in der Peroxidbleiche mono- und biradikaler Sauerstoff gebildet werden. Durch Elektronenentzug und elektrophile Additionsreaktionen bilden sich Phenoxylradikale, mesomere Cyclohexadienylradikale oder Chinonmethidradikale. Diese reaktiven Strukturen werden über den intramolekularen Angriff des Peroxidations weiter abgebaut (Gierer und Imsgard, 1977, Gierer, 1982, 1986).

Wesentlich reaktiver ist das Hydroxydradikal. Dieses stark oxidierend wirkende Agens ist sehr unselektiv und in der Lage sowohl aromatische Strukturen als auch Cellulose anzugreifen. Im Vergleich zum Superoxidradikal wirkt es allerdings nur bedingt delignifizierend und hat keine bleichende Wirkung (Ragnar, 2000).

Insgesamt werden durch die elektrophilen Reaktionen die Fasern geschädigt und die Bleichabwässer belastet. Mit geeigneter Vorbehandlung der Fasern und ausreichender Peroxidstabilisierung wird einer Radikalbildung in der Peroxidstufe entgegengewirkt.

2.3.2.2 Temperatur und Retentionszeit

Bleichdauer und Temperatur stehen bei der Bleiche in gegenseitiger Wechselwirkung. Wie bei den meisten chemischen Reaktionen ist durch eine Erhöhung der Temperatur eine beschleunigte Reaktionsrate möglich und damit eine Verkürzung der Retentionszeit durchführbar. Es gilt die Daumenregel,

dass durch eine Erhöhung der Temperatur um 10 °C die Reaktionszeit um die Hälfte verkürzt werden kann.

Für die ligninerhaltende Bleiche wird von Sjöström (1993) ein optimaler Temperaturbereich von 50–60 °C und von Strunk (1987) 40–70 °C angegeben. Zu Beginn der Bleiche wird die prozentual größte Weißgradsteigerung erzielt, da die Ausgangsweiße des Faserstoffes meist niedrig ist. Im Gegenzug ist die Chemikalienkonzentration und die Menge an reaktiven Strukturen anfänglich hoch.

Strunk (1987) beobachtete bei der Hochtemperaturbleiche (82 °C) eines Kiefern-TMP, dass in den ersten 10 min bereits über 96 % der endgültigen Weiße erreicht wurde. Bekannt ist allerdings auch, dass zu hohe Temperaturen (>75 °C) die Zersetzungsreaktionen des Peroxids beschleunigen und das Bleichergebnis negativ beeinträchtigen können (Dietz et al., 2008).

Auch von Dence und Reeve (1996) wird die hohe initiale Bleicheffizienz hervorgehoben, und zudem auf die bessere Bleichperformance bei niedrigeren Temperaturen hingewiesen (Abbildung 2.9).

Bleichansätze bei hohen Temperaturen setzen grundsätzlich eine adäquate Vorbehandlung des Faserstoffes, eine hinreichende Stabilisierung der Bleichlösung sowie relativ kurze Verweilzeiten voraus.

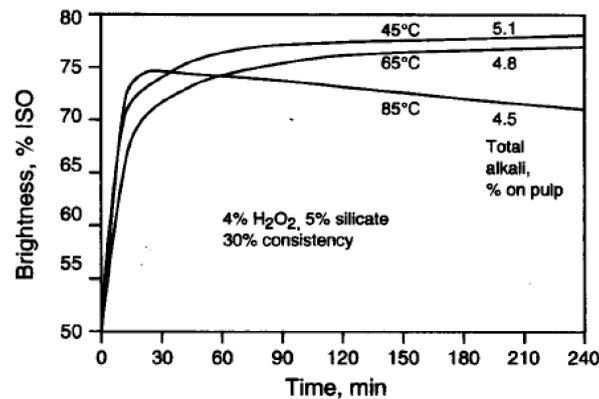


Abbildung 2.9: Weißgrad beeinflussende Faktoren in der P-Stufe eines Fichten TMP's (Dence und Reeve, 1996)

2.3.2.3 Konsistenz

Die Peroxidbleiche bei hoher Konsistenz wirkt sich vorteilhaft auf den Weißgrad aus. Der Konsistenzhöhung werden allerdings Grenzen durch das erforderlichlich homogene Einmischen der Bleichchemikalien gesetzt (Strunk, 1987). Nach Strand et al. (1988) ist eine zweistufige P-Stufe besonders effizient, bei

der das gesamte Peroxid im zweiten Bleichturm (HC) zudosiert wird, um es im vorgeschalteten MC-Bleichturm zu recyceln.

Moldenius (1982) führt die positiven Effekte einer HC-Bleiche auf das gesteigerte stöchiometrische Verhältnis von Chemikalien zu Fasern zurück. Der Großteil des Peroxids befindet sich bei hoher Konsistenz reaktionsbereit innerhalb der Faserwand und nur ein geringer Anteil wird durch Nebenreaktionen in der frei fließenden Bleichlösung verbraucht.

Um eine homogene Aufhellung der Fasern zu erzielen, ist gerade bei hohen Stoffdichten die gleichmäßige Chemikalieneinmischung entscheidend. High-Shear Mischer haben zwar einen relativ hohen spezifischen Energiebedarf, führen aber in der HC-Bleiche zu einer sehr gleichförmigen Verteilung der Bleichchemikalien (Sixta et al., 2006).

2.3.2.4 Chemikalieneinsatz

Mit Auswahl und Einsatzmenge an Bleichchemikalien lässt sich das Bleichergebnis entscheidend beeinflussen. Eine Über- bzw. Unterdosierung an Chemikalien kann sowohl wirtschaftliche als auch fasermorphologische Nachteile mit sich bringen. Die Einsatzmengen an Peroxid, Alkali und stabilisierend wirkenden Additiven sollten daher sorgfältig aufeinander abgestimmt werden.

Bei der Holzstoffbleiche gilt ein gewisses Maß an Restperoxid als Indikator für einen stabilen und effizienten Bleichprozess, bei dem mit keiner Weißgradreversion gerechnet werden muss (Kutney und Evans, 1985b).

Grundsätzlich lassen sich mit höheren Peroxideinsatzmengen höhere Weißgrade erzielen, dabei ist jedoch auch die eingesetzte Alkalimenge anzupassen. Bei variierendem Alkalieneinsatz und konstanten Prozessbedingungen durchläuft der Weißgrad üblicherweise ein Maximum. Nicht optimal aufeinander abgestimmte Chemikalieneinsatzmengen wirken sich bei höheren Temperaturen sehr viel kritischer aus als bei niedrigeren (Strunk, 1987, Dietz et al., 2008, Suess, 2010).

Gründe für die schlechtere Bleicheffizienz sehen Kutney und Evans (1985a,b) sowie He et al. (2004) in der Alkalivergilbung, die durch eine rasche Peroxidzerersetzung durch Übergangsmetalle noch verstärkt wird.

Bei Holz- und Hochausbeutesulfitstoffen führt eine Alkalibehandlung zur Bildung von farbaktiven Orthochinonen und Coniferylaldehyden (Giust et al., 1991). Letztere entstehen bei Sulfitfaserstoffen durch eine Desulfonierung im alkalischen Milieu.

Eine milde Alkalivorbereitung der Fasern (niedrige Temperatur, geringe Alkalinität, kurze Reaktionszeit) kann hingegen die Bleichwirkung der Peroxidstufe verbessern, da die neugebildeten Chromophore dem Perhydroxy-

nion eine gute Angriffsfläche bieten (He et al., 2004).

Neben dem optimalen Alkali/Peroxid-Verhältnis ist auch die Alkalinität weiterer Bleichadditive (z. B. Natronwasserglas) zu berücksichtigen.

2.3.2.4.1 MgO und CaO als Bleichalkali

Natronlauge und andere Chemikalien haben in der Peroxidbleiche einen substantiellen Anteil an den Gesamtbleichkosten. Zur pH-Wert-Einstellung in der Bleiche können als Basenersatz für Natronlauge Magnesium- oder Calciumverbindungen eingesetzt werden. Dadurch lassen sich Chemikalienkosten einsparen und das Bleichsystem kann unter Umständen ohne Zusatz weiterer Hilfschemikalien stabilisiert werden.

Neben der Löslichkeit und dem pH-Wert (Tabelle 2.2) hat auch die Reinheit der Base einen Einfluss auf die Wirksamkeit in der Peroxidstufe.

Tabelle 2.2: Löslichkeit verschiedener Basen

	NaOH	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂
pH	14	12,45*	10**
Löslichkeit (g/L)	510	1,8	0,0009

* gesättigte Lösung bei 25°C, ** Suspension bei 25°C

Der Einsatz von Magnesiumverbindungen im Aufschluss und in der Bleiche ermöglicht eine einfache ganzheitliche Chemikalienrückgewinnung und trägt zur Entlastung der Abwasserfracht bei.

Bereits Ende der 1980er Jahre führten Sotland et al. (1988) Bleichversuche mit MgO und CaO an Fichten-SGW sowie Fichten-CTMP durch. Bei der Peroxidbleiche von Holz- und Halbzellstoffen erzielten sie fast dieselben Ergebnisse wie bei der konventionellen Bleiche mit Natronlauge. Außerdem konnte auf den Einsatz von Natriumsilikat bzw. Magnesiumsulfat als Peroxidstabilisatoren verzichtet werden. CaO eignete sich in der handelsüblichen Qualität, bezogen auf Partikelgröße und Hydratationsvermögen, sehr gut für die Bleiche. Bei MgO stellten die Autoren eine äußerst unterschiedliche Partikelgrößenverteilung fest, bei der nur die höchste Qualität mit geringer Teilchengröße zu befriedigenden Bleichergebnissen führte. Zurückzuführen ist dies auf überdimensionierte MgO Partikel, die während des Bleichprozesses nur unzureichend gelöst werden und auch bei der Blattbildung Probleme bereiten. Nystroem et al. (1993) untersuchten die Bleiche von Fichten-SGW mit Einsatz unterschiedlicher Alkaliquellen und erhielten ähnlich gute Weißgrade wie mit der konventionellen Bleiche. Die CSB-Werte des Bleichfiltrats konnten

durch den Einsatz von Magnesiumoxid um die Hälfte gesenkt werden, gleichzeitig verringerten sich aber auch die Zugfestigkeit der Holzstoffe um 20 %. In Kombination mit Natriumsilikat lag der Weißgrad deutlich über dem System mit Natronlauge und Natriumsilikat (Nystroem et al., 1993, Suess et al., 2001). Wie schon von Soteland et al. (1988) angenommen, wird bei dieser Bleichvariante neben der geringeren Abwasserfracht eine höhere Ausbeute erhalten.

Durchweg positive Ergebnisse erzielten auch Harrison et al. (2008) bei der MgO basierten Refinerbleiche eines TMP. In einem Industrieversuch konnten die Bleichkosten durch den Basenwechsel reduziert, die CSB/BSB-Belastungen um 30 % gesenkt, die Ausbeuten um 2 % erhöht und die Scaling-Probleme durch Calciumoxalate vollständig eliminiert werden.

Scaling tritt hauptsächlich in der mit Natriumsilikat unterstützten Peroxidbleiche von Holzstoffen auf und ist durch sich absetzende Substanzen, vornehmlich Calciumoxalate, gekennzeichnet. Die Ausfällungen zwingen die produzierenden Werke zu regelmäßigen Reinigungs- und Wartungsarbeiten. Im Extremfall kann das Scaling bis zum Produktionsstillstand führen.

Ersetzt man Natronlauge durch MgO bzw. $Mg(OH)_2$ wird zwar die gleiche Menge an Oxalaten generiert, jedoch liegen letztere in gelöster Form vor und verursachen keine schädlichen Ablagerungen im System (Yu et al., 2004).

Die Wirksamkeit der P_{MgO} -Bleiche ist sicherlich durch die geringe Löslichkeit der Base bedingt, die zu einem gleichmäßigen pH-Wert-Profil über die Bleichdauer führt und sich folglich schonender auf die Kohlenhydrate auswirkt. Ein finaler pH-Wert von 7 gilt als kritische Größe, darunter sind keine Bleichreaktionen mehr zu erwarten (Suess et al., 2001).

Das geringe Extraktionsvermögen der Magnesiumverbindungen ist von Nachteil, wenn es um die Eliminierung von Schmutzpunkten geht. In der Zellstoffbleiche lässt sich dieses Problem durch nachfolgende Bleichstufen kompensieren (Nimmerfroh et al., 1995).

Eine Überdosierung an MgO ist aufgrund der geringeren Löslichkeit nicht kritisch und beeinflusst das Bleichergebnis im Vergleich zur Natronlauge nur minimal. Werden allerdings durch minderwertige Magnesiumqualitäten vermehrt Schwermetalle eingetragen, dann kommt es durch katalytische Peroxidzersetzen zu einer drastischen Verschlechterung der Bleichwirkung. Beim Vergleich der Basen haben Magnesiumverbindungen das höchste Peroxidstabilisierungspotenzial. Das Handling und die Prozessführung sind jedoch problematischer als mit Natronlauge. Da die Ionen nicht in die Fasermatrix hineindiffundieren, muss auf eine gleichmäßige Verteilung im Faserstoff geachtet werden (Dietz et al., 2008, Suess, 2010).

In Abbildung 2.10 wird die Weißgradentwicklung in Abhängigkeit vom Chemikalieneinsatz und der Schwermetallbelastung schematisch dargestellt.

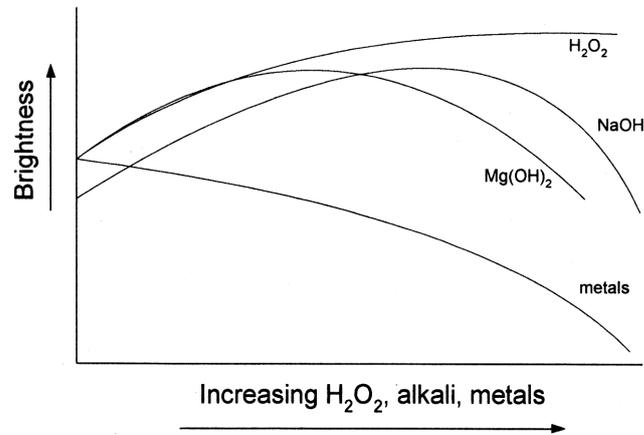


Abbildung 2.10: Den Weißgrad beeinflussende Faktoren bei der Peroxidbleiche (Johnson et al., 2002)

2.3.2.5 Stabilisierung der Bleiche

Der Stabilisierung des Peroxids gegenüber metallkatalytischen Zersetzungsreaktionen kommt in der Holzstoffbleiche eine entscheidende Rolle zu. In den Bleichprozess eingetragene Übergangsmetalle können die Zersetzungsreaktionen katalysieren. Durch eine adäquate Behandlung des Faserstoffes lassen sich die schädlichen Auswirkungen verringern.

Verlauf und Ausmaß der Peroxidzerersetzung hängen dabei maßgeblich von der Art und Konzentration der Übergangsmetalle sowie den herrschenden Bleichbedingungen ab (Wuorimaa et al., 2006).

Die mengenmäßig größten Anteile an Metallionen werden durch das Holz in den Bleichprozess eingetragen. In diesem Zusammenhang ist die Belastung durch Mangan, Eisen und Kupfer als besonders kritisch zu bewerten. Je nach Baumart und Standortbedingungen kann die durchschnittliche Metallkonzentration im Holz sehr unterschiedlich sein (Tabelle 2.3).

Tabelle 2.3: Typischer Metallgehalt eines ungebleichten TMP-Stoffes (Le et al., 2002)

Metallgehalte in ppm	Ca	Mn	Fe	Cu
Max	1500	140	20	5
Min	1200	70	5	2

Colodette et al. (1988) stellten fest, dass verschiedenartige Oberflächenkatalysierte Reaktionen durch kolloidale Übergangsmetalle in oxidierter oder hydratisierter Form zur Peroxidzersetzung beitragen.

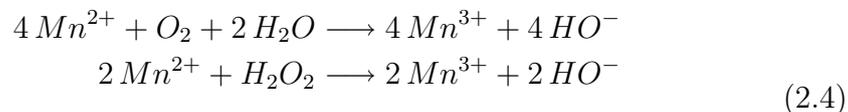
Steigende Mengen an Fe(II)- und Fe(III)-Ionen in der Bleiche führten zu höheren Peroxidverbräuchen, niedrigeren Weißen und Viskositäten sowie einer gesteigerten Delignifizierung (Colodette et al., 1988). Die Autoren stellten fest, dass bereits geringste Mengen (1,0 ppm) ausreichen, um sich auf den Peroxidverbrauch auszuwirken. Inwieweit die alkalischen Bleichbedingungen die Radikalbildung durch das Eisen fördern oder abschwächen, wird kontrovers diskutiert (Colodette et al., 1988, Lachenal et al., 1997).

Es wird angenommen, dass durch Kupfer ähnliche Peroxidzersetzungsreaktionen eingeleitet werden wie beim Eisen. Eine Anhebung des pH-Wertes fördert die schädlichen Zersetzungsreaktionen. Bei der Bleiche von Kraftzellstoffen wirkt sich die ausgeprägte Radikalbildung besonders nachteilig auf die Viskosität aus (Chirat und Lachenal, 1994). Aufgrund der geringen Konzentrationen an Kupfer im Holz scheint dieses bei der Peroxidzersetzung jedoch keine Schlüsselrolle zu spielen.

Mangan hingegen gilt als das Metallion mit dem höchsten Zersetzungspotenzial. Im Gegensatz zu den bereits genannten Metallen werden aber keine Radikale gebildet und die Zersetzung des Peroxids beruht auf einer Redox-Reaktion (Kutney und Evans, 1985b, Colodette et al., 1988).

In zahlreichen Studien wurde der Einfluss des Oxidationszustandes der Mn-Ionen auf die Peroxidzersetzung untersucht (Mooi und Selwood, 1952, Colodette et al., 1988). Letztendlich wird in neueren Untersuchungen von Wekesa und Ni (2001) angenommen, dass sowohl Mn(III)- als auch Mn(II)-Ionen die Peroxidzersetzung durch Redox-Reaktionen katalysieren (Gleichung 2.4). Sauerstoff wirkt dabei als zersetzungsfördernd, da der Redoxzyklus durch die Oxidation des Mangans günstig beeinflusst wird.

Oxidationsreaktion :



Reduktionsreaktion :



2.3.2.5.1 Komplexbildner

Komplexbildner sind heutzutage ein fester Bestandteil der Bleichtechnologie und aus der Zellstoff- bzw. Holzstoffbleiche nicht mehr wegzudenken. Die

Effizienz eines Komplexbildners definiert sich in der Regel über die Wirksamkeit den Mangan Gehalt, als Leitgröße der Peroxidzerersetzung, zu senken (Basciano und Heimbürger, 1990, Kordsachia, 2010).

Prozessparameter wie pH-Wert und Behandlungstemperatur sind dem eingesetzten Chelator und Faserstoff anzupassen. Aber auch die anschließende Eindickung und Faserstoffwäsche wirkt sich maßgeblich auf die Bleicheffizienz der P-Stufe aus (Basciano und Heimbürger, 1990).

Insbesondere Polycarbonsäuren (EDTA, DTPA) haben ein hohes Potenzial Metallionen zu chelieren, zu lösen und durch eine Verdrängungswäsche aus dem Bleichsystem zu entfernen.

DTPA ist in der Holzstoffbleiche immer noch der bevorzugte Chelator aufgrund seiner hohen Oxidationsstabilität in der P-Stufe und der Möglichkeit, auf eine separate Behandlungsstufe zu verzichten.

Der Einsatz alternativer Komplexbildner (IDS, EDDS, Natriumcitrat, etc.) stellt in der Holzstoffbleiche kein Substitut für DTPA dar. Dies beruht hauptsächlich auf der zu geringen Oxidationsstabilität dieser Verbindungen (Le et al., 2002). Viele Komplexbildner verlieren unter alkalischen Bedingungen ihre chelierende Wirkung oder bilden unter Umständen Metallkomplexe, die eine Zersetzung des Peroxids katalysieren (Salem et al., 2000).

DTPA ist neben EDTA der am häufigsten eingesetzte Komplexbildner. DTPA verfügt über acht Liganden zur Bindung von Metallen, wobei die stark chelierende Wirkung auf der Bindung über die fünf Carboxylgruppen und die drei freien Elektronenpaare des Stickstoffs beruht. Mit dem Metallion als Zentralatom werden ringförmige Komplexe im Molverhältnis 1:1 gebildet, wobei deren Beständigkeit stark abhängig ist vom gebundenem Metall (Langi et al., 1998).

Gerade diese Stabilität hat allerdings auch zur Folge, dass diese Verbindungen sehr schlecht biologisch abbaubar sind und deren Einsatz an strenge gesetzliche Auflagen gebunden ist (Le et al., 2002, Kordsachia, 2010).

Abbaureaktionen im Abwasser der vornehmlich als Mangan- und Eisenkomplexe vorliegenden Verbindungen finden größtenteils durch Lichteinwirkung statt. Eine Akkumulation dieser Verbindungen im Sediment bzw. im Klärschlamm sowie eine Bindung an die Fasern ist nicht beobachtet worden (Langi et al., 1998), was mit der hohen Polarität der Verbindungen erklärt werden kann.

Eine selektive Entfernung einzelner Metalle ist aufgrund der ähnlichen Ionenradien bei unterschiedlichen Oxidationszuständen kaum möglich. Dadurch wird zum einen der Komplexbildner unproduktiv umgesetzt und zum anderen werden dem Bleichsystem auch Erdalkalimetalle entzogen, die eine peroxidstabilisierende Wirkung aufweisen.

In der Praxis ist auf die Calciumhärte des Prozesswassers zu achten, da die

meisten Komplexbildner bevorzugt mit Calciumionen reagieren (Le et al., 2002).

2.3.2.5.2 Silikat

Die positiven Effekte von Natriumsilikat in der Peroxidbleiche sind seit langem bekannt. Erste Veröffentlichungen finden sich bereits Ende der 1940er Jahre (Reichert und Pete, 1949).

Eine Vielzahl von Eigenschaften wurde dem Silikat im Laufe der Zeit zugeschrieben, wovon sich viele als nicht haltbar erwiesen. Weitestgehend akzeptiert sind hingegen die stabilisierende Wirkung, die puffernden Eigenschaften auf den pH-Wert sowie die Bedeutung als Alkaliquelle (Strunk, 1987, Colodette et al., 1989a).

Trotz einiger Studien in den 1980er und 1990er Jahren (Burton, 1986, Ali et al., 1986, Burton et al., 1987, Ali et al., 1988, Colodette et al., 1989a,b, Fairbank et al., 1989) besteht aber immer noch Unklarheit über die genauen Wirkungsmechanismen des Silikats.

Colodette et al. (1989a) konnten zeigen, dass die stabilisierende Wirkung des Silikats nicht auf der Interaktion mit dem Peroxid, sondern vielmehr auf der Inaktivierung von wassergelösten Eisenoxiden und Manganionen basiert. Die Anwesenheit von Kupfer beschleunigte dagegen die katalytische Zersetzungsreaktionen des Peroxids.

Bei einem nicht ausreichend stabilisierten Bleichsystem kommt der puffernden Wirkung des Silikats eine wichtige Bedeutung zu, indem ein niedrigerer Anfangs-pH-Wert über die Bleiche eingestellt werden kann und somit die Zersetzungsreaktionen des Peroxids geringer ausfallen (Fairbank et al., 1989).

An den Natriumsilikateinsatz in der Bleiche sind gewisse Bedingungen geknüpft, um Ausfällungen (Scaling) an den Metalloberflächen zu vermeiden. Der pH-Wert (saurer pH-Schock), die Temperatur und die Wasserhärte gelten dabei als auslösende Faktoren für Polymerisationsvorgänge, die dazu führen, dass Silikat aus der Bleichlösung ausfällt (LeFevre und Moran, 1996). Silikate bilden bevorzugt mit Calcium- und Magnesiumionen Fällungsprodukte, wobei die Affinität zu den Magnesiumionen eindeutig größer ist. Magnesiumsilikate bilden im Vergleich zu den Calciumsilikaten keine schädlichen Ablagerungen auf Metalloberflächen. Aufwändige Reinigungsprozeduren können beim Einstellen eines bestimmten Verhältnisses von Magnesium zu Calcium (2:1) vermieden werden (LeFevre und Moran, 1996).

Die Beobachtungen decken sich mit den positiven Erfahrungen der Mg(OH)₂-basierten Refinerbleiche von Harrison et al. (2008).

2.3.3 Reduktive Bleiche

Die reduzierende Bleiche wird bei der Aufhellung von Holzstoffen und Hochausbeutefaserstoffen sowie bei der Entfärbung von Altpapieren angewendet. Reduzierende radikalische und anionische Reaktionen sind nukleophiler Natur. Diese finden vornehmlich an den Carbonyl- bzw. konjugierten Carbonylstrukturen des Lignins statt. Eine Umwandlung dieser Strukturen führt zu einer Entfärbung chromophorer Gruppen, bei der nur wenig Fasersubstanz gelöst wird. Ein Nachteil ist die mangelnde Oxidationsstabilität der gebildeten Strukturen, die sich durch den Eintrag von Energie und Sauerstoff leicht zurückbilden.

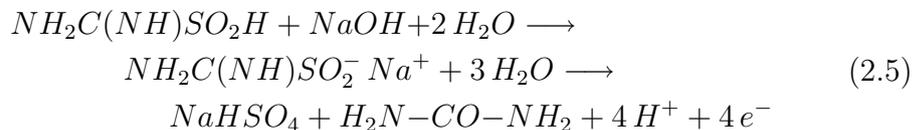
2.3.3.1 Formamidinsulfinsäure (FAS)

FAS (wahrscheinlichere Form Thioharnstoff-S-dioxid) ist ein starkes Reduktionsmittel und wird seit einigen Jahren erfolgreich in der Bleiche von Sekundärfaserstoffen eingesetzt. Die Anwendung erfolgt üblicherweise im Disperger bei hoher Temperatur ($\approx 105^\circ\text{C}$), hoher Konsistenz ($\approx 35\%$), guter Einmischung und relativ kurzer Retentionszeit (2–5 min) (Vincent et al., 1996).

Die Oxidationsstabilität, die geringe Empfindlichkeit gegenüber metallinduzierter Zersetzungsreaktionen sowie die guten Farbstrippungseigenschaften des FAS sind als besonders vorteilhaft hervorzuheben (Kronis, 1992, Hanchett, 1994, Gehr, 1994, Patt et al., 1996).

Minor (1992) weist auf die guten Entfärbungseigenschaften von FAS hin, mit dem sich bis zu 80 % der bis dato bekannten Farbstoffe entfärben ließen.

Der bleichwirksame Bereich liegt im alkalischen Milieu, in dem FAS bis zu vier Elektronen abgibt und sich über Zwischenprodukte (Sulfoxylate und Bisulfite) in Harnstoff und Natriumbisulfat umsetzt (Kronis und Nimmerfroh, 1994, Taylor und Morrison, 1999). Das aktive Bleichreagenz ist das Sulfinatanion (Gleichung 2.5, mitte).



Optimalerweise sollte ein Alkali FAS Verhältnis von ungefähr 1:2 eingestellt werden und der pH-Wert nach der Bleiche zwischen 7 und 9 liegen (Daneault und Leduc, 1994, Patt et al., 1996).

Neben der Altpapierbleiche kann FAS auch zur Aufhellung von Holzstoffen eingesetzt werden. Daneault und Leduc (1994) stellten in einem statistischen Versuchsablauf zur FAS-Bleiche eines Fichten-TMP fest, dass sich eine hohe

Bleichtemperatur (80 °C) und FAS-Menge (2 %) sowie eine niedrige Konsistenz (5 %) weißgradsteigernd auswirken. Die Bleichdauer war in dem angewandten statistischen Versuchsdesign (CCD) nicht signifikant. Steigende FAS-Einsatzmengen verschoben den Farbort des Faserstoffes in Richtung eines erhöhten Gelbwertes.

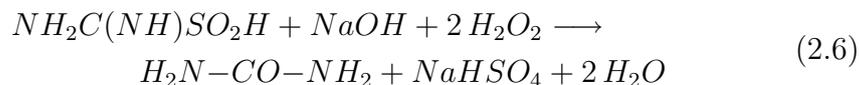
Blechschild et al. (1991) erzielten bei der Bleiche von Kiefer- und Pappelholzstoffen (SGW, PGW, TMP, CTMP) ähnliche Ergebnisse, wobei sich aber eine längere Bleichdauer deutlich weißgradsteigernd auswirkte.

An Hybrid Fiber-Stoffen wurde bei Erhöhung der Bleichtemperatur bis auf 100 °C eine Steigerung der Bleichwirkung nachgewiesen (Wenig, 2009). Der Temperaturerhöhung sind allerdings durch die ab 123 °C eintretenden Zersetzungsreaktionen Grenzen gesetzt.

Im Vergleich mit Dithionit gilt FAS als die wirksamere Bleichchemikalie und es muss deutlich weniger FAS zur Erzielung vergleichbarer Weißgrade eingesetzt werden. Die geringeren Einsatzmengen und der niedrigere Schwefelanteil (30 % FAS vs. 37 % Dithionit) entlasten die Abwasserbehandlung durch einen verringerten Sulfatanteil im Bleichfiltrat. Außerdem ist die geringe Farbinintensität der Bleichfiltrate von Vorteil (Puthson, 1998).

Die geringe Löslichkeit (27 g/l), die Verfügbarkeit und vor allem der Preis sind die entscheidenden Nachteile bei der Bleiche mit FAS (Patt et al., 1996).

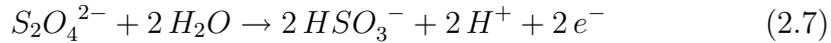
Im Alkalischen ist FAS nicht stabil und sollte daher erst kurz vor der Bleichanwendung mit dem Faserstoff in Kontakt gebracht werden. Geht der FAS-Bleiche eine Peroxidbehandlung voraus, dann ist eine gründliche Wäsche oder Zersetzung des Peroxids wichtig, um FAS-Verluste zu vermeiden. Die Zersetzungsreaktion des FAS durch Peroxid ist in Gleichung 2.6 dargestellt und kann z. B. durch eine Behandlung mit einer Natriumbisulfitlösung unterbunden werden.



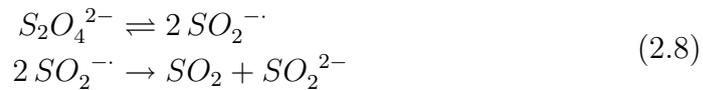
FAS wird für die Umwelt als unbedenklich eingestuft. Es besteht keine Feuergefährlichkeit und nur eine mäßige Humantoxizität. Nur das Einatmen der stark toxischen Aerosole sollte unbedingt vermieden werden (OECD, 2007).

2.3.3.2 Weitere reduzierend wirkende Bleichmittel

Natriumdithionit ist preiswert und die gängige Chemikalie in der reduzierenden Bleiche von Holz- oder Halbzellstoffen. Das als bleichwirksam geltende Dithionit-Ion wird unter Elektronenabgabe zum Bisulfit-Ion aufoxidiert (Gleichung 2.7).



Die Bleichwirkung des Dithionits wird vermutlich durch die Bildung von reduzierend wirkenden Schwefeldioxid-Radikationen, die aus der homolytischen Spaltungen der Schwefelbindungen hervorgehen, verstärkt. Das Schwefeldioxid-Radikation disproportioniert im Folgeschritt zu Schwefeldioxid und Sulfoxylat (Suess, 2010)(Gleichung 2.8).



Die Bleichwirkung beruht auf der Entfärbung von unkondensierten ortho- und para-Chinonstrukturen zu den korrespondierenden Katecholen und Hydrochinonen (Gierer, 1990).

Im alkalischen pH-Millieu ist das Redoxpotential des Dithionits weitaus höher als im schwach sauren, jedoch führt eine sekundäre Chromophorenbildung im Alkalischen zu weitaus geringeren Bleicheffekten (Chung, 1981, Kordsachia, 2010).

Der mangelnden Oxidationsstabilität der Dithionitlösungen sollte durch eine möglichst niedrige Konsistenz und durch aufwärtsfließende Bleichtürme Rechnung getragen werden. Außerdem sollte die Bevorratung der Lösungen unter einer Stickstoffatmosphäre oder Ölschicht erfolgen. Temperaturen über 75 °C führen zu Zersetzungsreaktionen des Dithionits (Hanchett, 1994, Vincent et al., 1996).

Natriumdithionit wird als Gefahrstoff klassifiziert. Der Kontakt des weißen kristallinen Pulvers mit feuchter Luft sollte unbedingt vermieden werden, um exotherme Reaktionen, die zu einer Selbstentzündung führen können, auszuschließen.

Natriumborhydrid ist ein starkes Reduktionsmittel. Es wird aber aufgrund seines sehr hohen Preises nur in geringen Mengen oder für gewisse Spezialanwendungen eingesetzt. Die reduzierende Wirkung auf die Carbonylstrukturen führt in oxidativ gebleichten Faserstoffen zu einer Aufhellung oder zu einer Stabilisierung in nachfolgenden alkalischen Behandlungstufen (Jullander und Brune, 1959, Varshney und Luner, 1961, Odermatt et al., 1998).

Kapitel 3

Spezieller Teil

3.1 Material und Methoden

3.1.1 Rohstoffe

Die Aufschlüsse wurden mit sortierten Hackschnitzeln der Holzarten Buche (*Fagus sylvatica*), Birke (*Betula verrucosa*), Pappel (*Populus spp.*) und Eukalyptus (*Eucalyptus grandis* und *Eucalyptus globulus*) durchgeführt. Die Buche wurde aus Alfeld in Niedersachsen, die Birke aus Gruvön in Schweden und die Eukalyptushackschnitzel aus Brasilien bzw. Portugal bezogen. Bei den Pappelhackschnitzeln handelte es sich um eine im Tiefkühlraum gelagerte Charge, deren Herkunft nicht mehr zweifelsfrei geklärt werden konnte.

3.1.1.1 Sortierung

Die Sortierung der Hackschnitzel erfolgte nach Dimension und Qualität. Mit Hilfe eines Hackschnitzelfraktioniergerätes wurde eine Dimensionsortierung vorgenommen. Die Siebfraktion F3 mit einer Lochgröße von 2,5 mm lieferte optimal geformte Hackschnitzel. Im Anschluss erfolgte eine Sichtung auf Qualität bei der Rindenmaterial und Astansätze aussortiert wurden. Anhand mehrerer Proben wurde der Trockengehalt gravimetrisch bestimmt und der Mittelwert dieser Messungen zum Abwiegen der Hackschnitzel in PE-Beuteln verwendet. Bis zur Kochung lagerten die Hackschnitzel luftdicht eingeschweißt in PE-Beutel bei -18 °C im Tiefkühlraum.

3.1.2 Aufschluss

Die gefrorenen Hackschnitzel wurden in einen Siebkorb des Kochers überführt und bis zur Vorbereitung der Aufschlusslösung bei Raumtemperatur angetaut.

3.1.2.1 Aufschlusslösungen

Die Kochungen wurden mit unterschiedlichen Aufschlusslösungen durchgeführt. Die Magnefit- und halbsauren Magnesiumbisulfitlösungen wurden aus einer aus dem Werk Sappi Alfeld (Niedersachsen) stammende Rohsäure (pH 2,3) hergestellt. Durch Aufstärkung der Rohsäure mit SO_2 (Gerling Holz + Co; 99,95 Gew.-%) und MgO (Merck; p.a. 99 %) wurde der pH-Wert, die Zusammensetzung an gebundenen und freiem SO_2 sowie der Gehalt an Aktiv- MgO eingestellt. Die Bestimmung der Chemikalienzusammensetzung erfolgte nach der Methode „Stockstadt“ unmittelbar vor der Kochung (Kapitel 3.1.2.2).

Der Hybrid-Fiber-Aufschluss wurden mit einer reinen Natriumsulfitlösung durchgeführt. Die für die Kochung benötigte Chemikalienmenge, 15,8–16 % Natriumsulfit (BASF, 96 %) bezogen auf otro Holz, wurde in deionisiertem Wasser gelöst und für die Kochung bereitgestellt.

Die saure Calciumbisulfitaufschlusslösung wurde mit CaCO_3 (Merck; p.a. 99 %) und SO_2 hergestellt. CaCO_3 wurde in deionisiertem Wasser gelöst und anschließend der pH-Wert mit SO_2 eingestellt. Die Zusammensetzung der Kochsäure wurde mittels Titration (Methode „Stockstadt“) bestimmt.

3.1.2.2 Kochsäureanalyse

Die Kochsäure wurde hinsichtlich ihres Gehaltes an Gesamt- SO_2 , freiem SO_2 und MgO nach der Methode „Stockstadt“ analysiert sowie der temperaturkorrigierte pH-Wert gemessen.

Zur Bestimmung wurden 10 ml Kochsäure in einen bis zur Hälfte mit deionisiertem Wasser gefüllten 100 ml Messkolben pipettiert. Die Pipettenöffnung wurde dabei unter Wasser gehalten um ein Ausgasen des SO_2 zu verhindern. Der Messkolben wurde mit deionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, verschlossen und durch Schütteln gut durchmischt. Die Bestimmung der Gesamt- SO_2 Konzentration (Formel 3.1) erfolgte in einem Erlenmeyerkolben in den ca. 100 ml deionisiertes Wasser vorgelegt und 10 ml der verdünnten Kochsäurelösung zupipettiert wurden. Nach Zugabe weniger Tropfen Kaliumjodid- und Stärkelösung wurde mit einer 0,05 molaren ChloraminT-Lösung von farblos zu blau titriert.

$$\text{Gesamt } SO_2 (\%) = X_{ml} (\text{ChloraminT}) \times 0,32 \quad (3.1)$$

Um das freie SO_2 zu bestimmen (Formel 3.2), wurde die Lösung durch Zugabe einiger Tropfen Natriumthiosulfats (0,1 molar) entfärbt und danach mit einem Indikator (Methylrot) versetzt. Anschließend erfolgte die Titration mit einer 0,1 molarer NaOH-Lösung bis zum Farbumschlag blassrot/blassgelb.

$$\text{Freies } SO_2 (\%) = X_{ml} (\text{NaOH}) \times 0,32 \quad (3.2)$$

Die Menge an Gebundenem SO_2 berechnete sich aus der Differenz zwischen Gesamt- und freiem SO_2 . Die Menge an Aktiv-MgO wird nach der Formel 3.3 berechnet.

$$\text{Aktiv MgO } (\%) = \text{Gebundenes } SO_2 \times 0,63 \quad (3.3)$$

3.1.2.3 Dämpfen

Die Hackschnitzel wurden vor dem Aufschluss im Siebkorbeinsatzes des Kochers 30 min gedämpft. Ein Gegendruck zum einströmenden Dampf stellte sich über eine in ein ca. 40 cm tiefes Wasserbad ragende Dampfauslassöffnung ein. Über ein Stellrad konnte die Dampfzufuhr reguliert werden. Die Wasseraufnahme nach der Dämpfung wurde gravimetrisch bestimmt und ging in die Berechnung zur Einstellung des Flottenverhältnisses ein. Nach dem Wiegen wurden die gedämpften Hackschnitzel zügig in den Kocher überführt, um weiteres Ausdampfen und Abkühlen zu vermeiden.

3.1.2.4 Kochung

Für die Aufschlüsse wurden vier baugleiche Kocher (Modell MK 610E) vom Hersteller M/K-Systems Inc. eingesetzt. Die jeweils ein Volumen von 71 fassenden Kocher waren mit einer Umwälzpumpe und einem elektrischen Heizkreislauf ausgestattet. Das Temperatur- und Zeitprofil der Kochung ließ sich über eine programmierbare Steuereinheit (JUMO-Regler) regeln. Nach Beendigung der Kochung konnte das System, abhängig von der maximalen Aufschlusstemperatur, in 15–20 min über einen Kühlkreislauf auf ca. 70 °C heruntergekühlt werden.

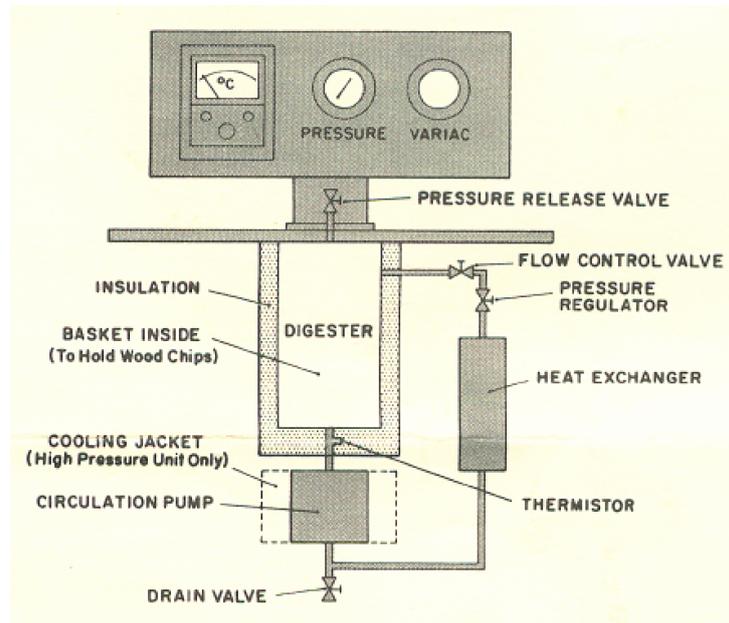


Abbildung 3.1: Aufbauschema M/K-Kocher (M/K-Systems, 2003)

Tabelle 3.1: M/K-Kocher Gerätespezifikationen

Verarbeitung:	Armaturen und Kocherauslegung aus Edelstahl Fittings von Swagelok
Elektrik:	Betriebsspannung 220V (50A) Chromalox Immersion Heaters (Heizrate bis zu 6°C/min) Crane Dynapumps (Umwälzrate bis zu 4,5 Liter/min)
Steuerung:	Programmierbarer JUMO-Regler mit 10 Speicherplätzen
Abmessungen:	Kocher: Innendurchmesser 155mm, Volumen = 7 Liter Siebkorbeinsatz (Edelstahl): Innendurchmesser 145mm

3.1.3 Aufarbeitung des Aufschlussgutes

Nach der Kochung wurden die Hackschnitzel mit deionisiertem Wasser gründlich gewaschen und anschließend für jeweils zweimal 10 min in einen mit deionisiertem Wasser gefüllten 10l Eimer zur weiteren Auswaschung der Restchemikalien und gelösten Holzsubstanzen gestellt. Nach dieser Prozedur wurden die Hackschnitzel erneut abgewaschen und aus dem Siebkorb in einen Eimer zur anschließenden Defibrierung überführt.

3.1.3.1 Defibrierung im Refiner und Homogenisierung

Das Aufschlussgut wurde dreistufig mit abnehmenden Spaltabstand in einem Sprout-Bauer 12" Laborrefiner zerfasert. Über ein Stellrad ließ sich der Plattenabstand (0,8 mm, 0,3 mm und 0,1 mm) einstellen. Die Stoffdichte bei der Defibrierung betrug zwischen 2 % und 4 %.

Von einigen Aufschlüssen wurde die Zerfaserungsarbeit ermittelt. Dazu wurde eine Faserstoffmenge von mindestens 2000 g (otro) eingesetzt, um ein reproduzierbares Ergebnis zu erhalten. Die gemessene elektrische Arbeit am Refiner konnte über einen Zähler mit Nullpunkteinstellung und einer Taktung von 0,01 kWh abgelesen werden. Die Leerlaufenergie des betriebswarmen Refiners wurde über die Zeit der jeweiligen Defibrierungsstufe ermittelt und von der spezifischen Zerfaserungsarbeit abgezogen. Die spezifische Zerfaserungsarbeit wurde folgendermaßen berechnet:

$$E_n = \frac{E_1 + E_2 + E_3 - (t_1 + t_2 + t_3) \times E_L}{m_n} \quad (3.4)$$

E_n	spezifische Mahlarbeit des Faserstoffes n [kWh/t]
E_1 - E_3	Mahlarbeit der jeweiligen Zerfaserungsstufe [kWh]
t_1 - t_3	Zeit der jeweiligen Zerfaserungsstufe [s]
E_L	Leerlaufarbeit des Refiners pro Sekunde [kWh/s]
m_n	otro Stoffmenge des Faserstoffes n [t]

Tabelle 3.2: Laborrefiner Gerätespezifikationen

Marke:	Sprout-Bauer
Modell	12" Laborrefiner, Serie 7208-110
Antrieb:	30kW-Motor (1500 UpM) Übersetzung 1:2 (3000 UpM des Rotors)
Mahlgarnitur:	NiH D2 A5 09

Die Fasersuspension wurde anschließend in Siebbeutel in einer Trockenschleuder auf eine Stoffdichte von ca. 35 % entwässert. Um eine weitgehende Homogenisierung des Faserstoffes zu erreichen, wurde dieser in einem 20l Rührgerät (Hobart A200) mindestens 5 min aufgeschlagen. Anschließend wurde

der Trockengehalt des Faserstoffes gravimetrisch bestimmt und die Ausbeuteverluste ermittelt. Nach jeder Kochung wurde ein Blatt zur Bestimmung des Weißgrades gebildet. Die Faserstoffe wurden in PE-Beuteln luftdicht eingeschweißt und lichtgeschützt tiefgefroren gelagert.

3.1.4 Faserstoffbleiche

Sofern der Faserstoff tiefgekühlt lagerte wurde er rechtzeitig vor der Bleiche der Tiefkühlkammer entnommen, um eine bessere Verarbeitung zu ermöglichen. Die homogene Einbringung der Bleichchemikalien und Additive erfolgte je nach Größe der Bleichcharge entweder maschinell mit einer Rührmaschine (5l oder 20l Hobart) oder per Hand in 1l oder 3l PE-Beuteln. Im Anschluss an die pH-Wert Messung wurde der Faserstoff in PE-Beutel in ein Schüttelwasserbad (Julabo SW22) überführt. Nach beendeter Bleiche wurde der Stoff zügig heruntergekühlt und erneut der pH-Wert gemessen. Bei Großchargen wurde eine Filtratprobe zur CSB-Bestimmung genommen, zunächst eingefroren und später gesammelt analysiert. Nach jeder Bleichstufe wurde der Stoff mit deionisiertem Wasser erschöpfend gewaschen (im Verhältnis 50:1 bis 100:1 bez. auf otro Stoff). Bei Großchargen wurde der in einer Trockenschleuder entwässerte Faserstoff in einem Rührgerät homogenisiert und die Stoffdichte mittels einer Dreifachmessung gravimetrisch bestimmt. Es wurde ein Weißgradblatt gebildet und die Bleichverluste berechnet.

3.1.4.1 Komplexbildnerstufe (Q)

Um Übergangsmetallionen zu entfernen wurde DTPA „Triplex V“ (Merck; p.a. $\geq 99\%$) eingesetzt. Es wurde eine wässrige Lösung von 10 g/l DTPA hergestellt die zudem 5,2 g/l NaOH (AppliChem; reinst) zur besseren Löslichkeit enthielt. Die Behandlung des Faserstoffes erfolgte bei 3% Stoffdichte, einer Temperatur von 60 °C, einer Retentionszeit von 30 min und einer DTPA-Zugabemenge von 0,2% (auf otro Fasern). Die Q-Stufe wurde im leicht sauren Milieu (pH 4,0–6,3) durchgeführt. Bei Bedarf wurde der pH-Wert mit Schwefelsäure eingestellt.

3.1.4.2 Peroxidstufe (P)

Die für die Versuche verwendete Bleichlösung wurde durch Verdünnung aus einer 35%igen Peroxidlösung (J.T.Baker; reinst) hergestellt. Dem Bleichansatz wurde als Alkaliquelle entweder reines MgO (Merck; p.a. 99%) oder technisches MgO (unbekannt; 94%) in pulvriger Form hinzugegeben. Bei

Bleichversuchen mit NaOH als Alkali wurde eine Lösung mit einer Konzentration von 100 g/l verwendet. Sofern Natronwasserglas (Merck; p.a. 35 %) verwendet wurde, kam eine 100 g/l-Lösung zum Einsatz. Im Anschluss an die Bleichbehandlung wurde der Restperoxidgehalt durch iodometrische Titration bestimmt.

3.1.4.3 Formamidinsulfinsäure-Stufe (FAS)

In dieser Bleichstufe wurden FAS (Degussa; p.a. 99 %), MgO (Merck; p.a. 99 %), techn. MgO (unbekannt; 94 %) eine NaOH-Lösung (100 g/l) und Natronwasserglas (100 g/l) in unterschiedlichen Kombinationen und variierenden Dosierungen hinzugefügt. Das pulverförmige FAS wurde dem Bleichansatz zum Schluss zugemischt, um einer Zersetzung durch das Alkali entgegenzuwirken. Sofern nicht anders angegeben wurde die Bleichstufe bei einer Stoffdichte von 10 %, einer Temperatur von 99,5 °C und einer Retentionszeit von 30 min durchgeführt.

3.1.5 Analytik

3.1.5.1 Rohstoffanalytik

Die Probenvorbereitung zur Analyse der Rohstoffe erfolgte nach TAPPI T 257 cm-02. Die unbehandelten und luftgetrockneten Hackschnitzel wurden in einer Holzmühle (Firma Retsch, SM 2000) gemahlen und anschließend die Siebfraction mit einer Korngröße von <0,4 mm und >0,1 mm analysiert.

- **Extraktstoffgehalt:** In Anlehnung an TAPPI T 204 cm-97 wurde der Extraktstoffgehalt durch eine Heißwasser- und Cyclohexan/Ethanol-Extraktion (Soxhlet-Apparatur) ermittelt.
- **Ligningehalt:** Der Ligningehalt wurde nach TAPPI T 222 om-88 nach Klason bestimmt. Der säurelösliche Anteil des Lignins wurde nach TAPPI T 250 (1976) ermittelt.
- **Aschegehalt:** Die Ermittlung des Aschegehaltes erfolgte nach TAPPI T 211 om-93 bzw. TAPPI T 413 om-93.

3.1.5.2 Faserstoffanalytik

Die Faserstoffe wurden nach etablierten Standards analysiert. Bei Bleichgroßchargen wurde zudem eine ausführliche Prüfung der physikalischen und optischen Eigenschaften durchgeführt.

- **Trockengehalt:** Die Ermittlung erfolgte gravimetrisch gemäß Zellcheming-Vorschrift IV/42/67.
- **Kappazahl:** Die Kappazahl zur Ermittlung des Restligningehaltes der Faserstoffe erfolgte nach Zellcheming-Vorschrift IV/37/80.
- **Weißgrad:** Die Vorbereitung der Weißgradproben erfolgte nach Zellcheming-Vorschrift V/19/63. Die Weißgradmessung wurde nach SCAN C 11:75 mit einem Datacolor Elrepho 450X durchgeführt. Die Angabe des Weißgrads erfolgte nach ISO-Norm 2470 in Prozent.
- **Mahlung:** Die Mahlung der Faserstoffe wurde in einer Jokromühle gemäß Zellcheming-Vorschrift V/5/60 durchgeführt. Anschließend wurde der Faserstoff desintegriert gemäß Zellcheming-Vorschrift V/6/61. Die Zerfaserung ungemahlener Proben erfolgte nach Zellcheming-Vorschrift V/4/61.
- **Mahlgrad:** Gemäß Zellcheming-Vorschrift V/7/61 erfolgte die Mahlgradbestimmung.
- **Prüfblätter:** In einem Rapid-Köthen Blattbildner erfolgte die Herstellung der Prüfblätter zur Ermittlung der Festigkeits- und optischen Eigenschaften gemäß Zellcheming-Vorschrift V/8/76.
- **Opazität:** Die Opazität wurde nach Zellcheming-Vorschrift VI/1/66 mit einem Datacolor Elrepho 450X gemessen.
- **Lichtstreuungskoeffizient:** Die Messung erfolgte mit einem Datacolor Elrepho 450X gemäß SCAN C 27:76.
- **Flächengewicht, Blattdicke und spezifisches Volumen:** Das Flächengewicht wurde über das Gewicht der klimatisierten Prüfblätter mit einer Sollfläche von $0,0317 \text{ m}^2$ gemäß Zellcheming-Vorschrift V/11/57 ermittelt. Diese Vorschrift findet ebenfalls auf die Dickenmessung Anwendung. Der Quotient aus Blattdicke und Flächengewicht ergibt das spezifische Volumen.
- **Reißlänge, Durchreißfestigkeit und Berstdruck:** Die Festigkeitsprüfungen erfolgten gemäß Zellcheming-Vorschrift V/12/57.
- **Festigkeits-Indizes:** Die Berechnung von Tear-, Tensile-, und Burstindex erfolgte nach TAPPI T 220 om-8.
- **Thermische Vergilbung:** Die Behandlung der Prüfblätter erfolgte nach DIN 5630 bei 103°C und 24 Stunden im Trockenschrank.

- **Lichtinduzierte Vergilbung:** Die lichtinduzierte Vergilbung wurde nach Exposition der Prüfblätter (vier Stück pro Untersuchung) unter vier Tageslichtlampen (OSRAM L 18W/19 - 5000 Lux) gemessen. Der Abstand der Prüfblätter zur Lichtquelle betrug ca. 25 cm. Die Blätter waren den Tageslichtlampen 24 Stunden pro Tag ausgesetzt und die Expositionsdauer betrug bis zu zwei Wochen. Eine indirekte Sonneneinstrahlung wurde verhindert.
- **Metallgehalt:** Die Bestimmung erfolgte in Anlehnung an TAPPI T 266 om-02 bzw. SCAN-CM 38:05, SCAN-P 74:05 mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer (Perkin-Elmer, 1100B). Der Gehalt an Mangan-, Eisen-, Kupfer-, Calcium- und Magnesiumionen wurde gegenüber einer kalibrierten Standardlösung quantifiziert.
- **Zuckeranalyse:** Die Bestimmung der Kohlenhydratzusammensetzung erfolgte im Anschluss einer Totalhydrolyse mittels Borat-Anionenaustauschchromatografie.
- **Morphologische Fasercharakterisierung:** Ausgewählte Faserstoffe wurden mit einem kajaaniFiberLab Analysator von der Firma Metso morphologisch charakterisiert. Über eine Software lieferten Bildanalysen der Fasern Daten zur Bestimmung von Faserlänge, Faserkrümmung, Faserknickung, Fibrillierung, Faserfraktionierung und weiteren Kenngrößen.

3.1.5.3 Ablaugen- und Filtratanalytik

Die Kocherablaugen bzw. Filtratproben wurden nach beendeter Kochung bzw. Bleiche entnommen, heruntergekühlt und im Anschluss analysiert.

- **Rest-SO₂:** 2 ml Ablauge (unverdünnt) wurden wie unter 3.1.2.2 beschrieben mit ChloraminT bis zum Farbumschlag titriert.
- **CSB:** Die Analyse der Bleichfiltrate bezüglich des CSB-Werts erfolgte gemäß SCAN-CM 45:91.
- **Restperoxid:** Vorhandenes Restperoxid im Bleichfiltrat wurde iodometrisch bestimmt.
- **pH-Wert:** Die Abflauge bzw. Bleichfiltrate wurden auf ca. 20 °C abgekühlt und mit einem pH-Meter der Firma WTW (pH 538) mit integrierter Temperaturkompensation gemessen.

3.1.6 Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung und Auswertung wurde mit der Software JMP 8.0 der Firma SAS durchgeführt.

3.2 Ergebnisse und Diskussion eigener Untersuchungen

3.2.1 Rohstoffanalyse

Die Laubhölzer wurden hinsichtlich des Lignin-, Extraktstoff- und Aschegehaltes untersucht. Die mengenmäßigen Anteile der Extraktion und Ligninbestimmung (in % auf otro Holz) werden in Tabelle 3.3 mit unterschiedlichen Literaturangaben verglichen.

Tabelle 3.3: Extraktstoff- und Ligningehalt von Buche, Birke und Pappel

	Extraktion		Ligninbestimmung		
	Cyclohexan/ Ethanol [%]	Heißwasser [%]	Klason- Lignin [%]	säurelösl. Lignin [%]	Σ Lignin [%]
Buche					
<i>(F. sylvatica)</i>	0,8	2,3	16,4	4,1	20,5
Lit. a)	0,8 ¹	-	-	-	24,8
Lit. b)	1,8 ²	1,5	-	-	21,0
Birke					
<i>(B. verrucosa)</i>	2,5	0,8	17,3	4,4	21,6
Lit. b)	2,9 ²	2,1	-	-	19,3
Lit. c)	3,2 ³	-	-	-	22,0
Pappel					
<i>(P. tremula)</i>	2,3	1,6	18,0	3,5	21,5
Lit. a)	2,9 ¹	-	-	-	20,8
Lit. d)	3,8 ²	2,8	-	-	18,1

a) Patt et al. (2006), ¹Gesamtextrakt

b) Rydholm (1965), ²Extraktion mit Alkohol-Benzen

c) Sjöström (1993), ³Extraktion mit DCM und Ethanol

d) Fengel und Wegener (1984), ²Extraktion mit Alkohol-Benzen

Bei der Heißwasserextraktion kann man davon ausgehen, dass neben hydrolysierbaren Gerbstoffen und Polylygnanen auch vermehrt wasserlösliche Hemicellulosen in Lösung gehen. Je nach Lösungsmittel und Extraktionsbedingungen weichen die gemessenen und die in der Literatur angegebenen Werte mehr oder weniger stark voneinander ab. Zudem können grundsätzliche Unterschiede im Rohmaterial (z. B. Baumart, Baumalter, Stammabschnitt, Gewebetypus) die Schwankungsbreite der Ergebnisse noch vergrößern.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Die Extraktstoffgehalte der Birke bzw. der Pappel liegen deutlich über denen der Buche. Dies deckt sich gut mit dem für diese Laubholzarten erwartungsgemäß hohen Gehalt an Fettsäuren und Fetten.

Auch die ermittelten Ligningehalte entsprechen in etwa den Literaturangaben, wobei die Buche aber einen ungewöhnlich niedrigen Wert aufweist. Erfahrungsgemäß hat Buchenholz einen Ligninanteil von ca. 24%. Zur Berechnung der Hauptkomponenten des Holzes wurden daher die Hydrolyserückstände und säurelöslichen Anteile des Lignins im Filtrat nach einer Totalhydrolyse zur Zuckerbestimmung herangezogen (siehe Anhang Tabelle 5.31). Abweichende Werte zur Klasonligninbestimmung sind der unterschiedlichen Methodik zuzuschreiben. Unterschiede in den Hydrolysebedingungen kommen neben der Inhomogenität des Probenmaterials als mögliche Fehlerquelle in Frage und erklären die unterschiedlichen Ligningehalte, die mit den beiden Methoden bestimmt wurden.

Die Ergebnisse der Totalhydrolyse am extraktfreien Holz zur Bestimmung der monomeren Zuckerbausteine sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Die Aschegehalte liegen zwischen 0,4% (Birke, Pappel) und 0,5% (Buche, Eukalyptus).

Tabelle 3.4: Kohlenhydratanalyse von Buche, Birke, Pappel und Eukalyptus

Kohlenhydrate		Buche (<i>F. sylvatica</i>)	Birke (<i>B. verrucosa</i>)	Pappel (<i>P. tremula</i>)	Eukalyptus (<i>E. grandis</i> *)
Glucose	[%]	43,5	43,5	49,7	47,8
Xylose	[%]	20,4	22,1	16,4	12,9
Mannose	[%]	1,5	1,8	2,6	1,0
Arabinose	[%]	0,5	0,4	0,3	0,2
Rhamnose	[%]	0,4	0,4	1,1	0,2
Galactose	[%]	0,6	0,5	0,4	0,6
Σ	[%]	66,9	68,7	70,5	62,7
Rückstand	[%]	21,6	19,9	19,8	23,9
säurel. Lignin	[%]	3,3	3,9	1,7	1,6

%-Angaben der Monomere = Absolutwerte unter Berücksichtigung des ermittelten Hydrolyserückstandes (ohne Einbeziehung des Acetylgruppengehaltes)

* *E. grandis* aus Brasilien

Die Ergebnisse der Zuckeranalyse liegen für Birke und Eukalyptus auf vergleichbarem Niveau zu den von Puls (1982) angegebenen Werten. Über das Monomerverhältnis lassen sich in etwa der Cellulose- und Hemicellulosegehalt der einzelnen Hölzer abschätzen. Demnach ist bei Pappel- und Eukalyptusholz mit einem vergleichsweise hohen Cellulose- und niedrigen Hemicel-

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

lulosegehalt zu rechnen. Um die Hauptkomponentenzusammensetzung der jeweiligen Hölzer verlässlicher zu ermitteln, wurden die Monomere auf der Berechnungsgrundlage von Janson (1970) in die jeweiligen Polymere zurückgerechnet. Neben den empirischen Gleichungen von Janson (1970) flossen Literaturangaben zu den Acetyl- und Uronsäuregehalten (Sixta, 2006) sowie Angaben zum molaren Verhältnis von Glucose zu Mannose im Glucomannan in die Berechnungen mit ein (Janson, 1970, Faix, 2004).

In Tabelle 3.5 wird die ermittelte chemische Zusammensetzung der untersuchten Laubhölzer dargestellt.

Tabelle 3.5: Chemische Zusammensetzung von Buche, Birke, Pappel und Eukalyptus

		Buche (<i>F. sylvatica</i>)	Birke (<i>B. verrucosa</i>)	Pappel (<i>P. tremula</i>)	Eukalyptus (<i>E. grandis</i>)
Lignin	[%]	24,9	23,8	21,5	25,5
Cellulose	[%]	44,5	43,4	50,7	50,4
Glucuronoxylan*	[%]	26,7	28,5	21,9	21,3
Glucomannan	[%]	2,6	2,9	4,5	1,7
Extraktstoffe	[%]	3,1	3,3	3,9	2,5
Aschegehalt	[%]	0,5	0,4	0,4	0,5

*Acetyliert und methyliert

Im Vergleich zu den Untersuchungsergebnissen von Patt et al. (2006) liegt der Celluloseanteil der Buche mit 44,5 % auf höherem Niveau. Ansonsten entspricht die Hauptkomponentenzusammensetzung der verschiedenen Hölzer, mit geringfügigen Schwankungen, den in Tabelle 2.1 angegebenen Literaturwerten.

Aus Abbildung 3.2 und Tabelle 3.6 gehen die fasermorphologischen Kenndaten von Buche, Birke und Eukalyptus hervor. Bei den Daten handelt es sich um Durchschnittswerte des eingesetzten Rohstoffes. Die Schwankungsbreite der Werte wird durch Faktoren wie z. B. Standort, Baumalter und Ort der Probenentnahme beeinflusst. Daher wurde die Mazeration des Holzes nach der Methode von Franklin (Biermann, 1996) mit jeweils drei unterschiedlichen Hackschnitzelfragmenten mit einer longitudinalen Ausrichtung von ca. 25 mm und einer Grundfläche von 2×2 mm durchgeführt.

Die Faserlängenverteilung fällt für die drei Holzarten sehr unterschiedlich aus. Buche und Birke weisen eine wesentlich breitere Verteilung der Faserfraktionen auf als Eukalyptus (Abbildung 3.2).

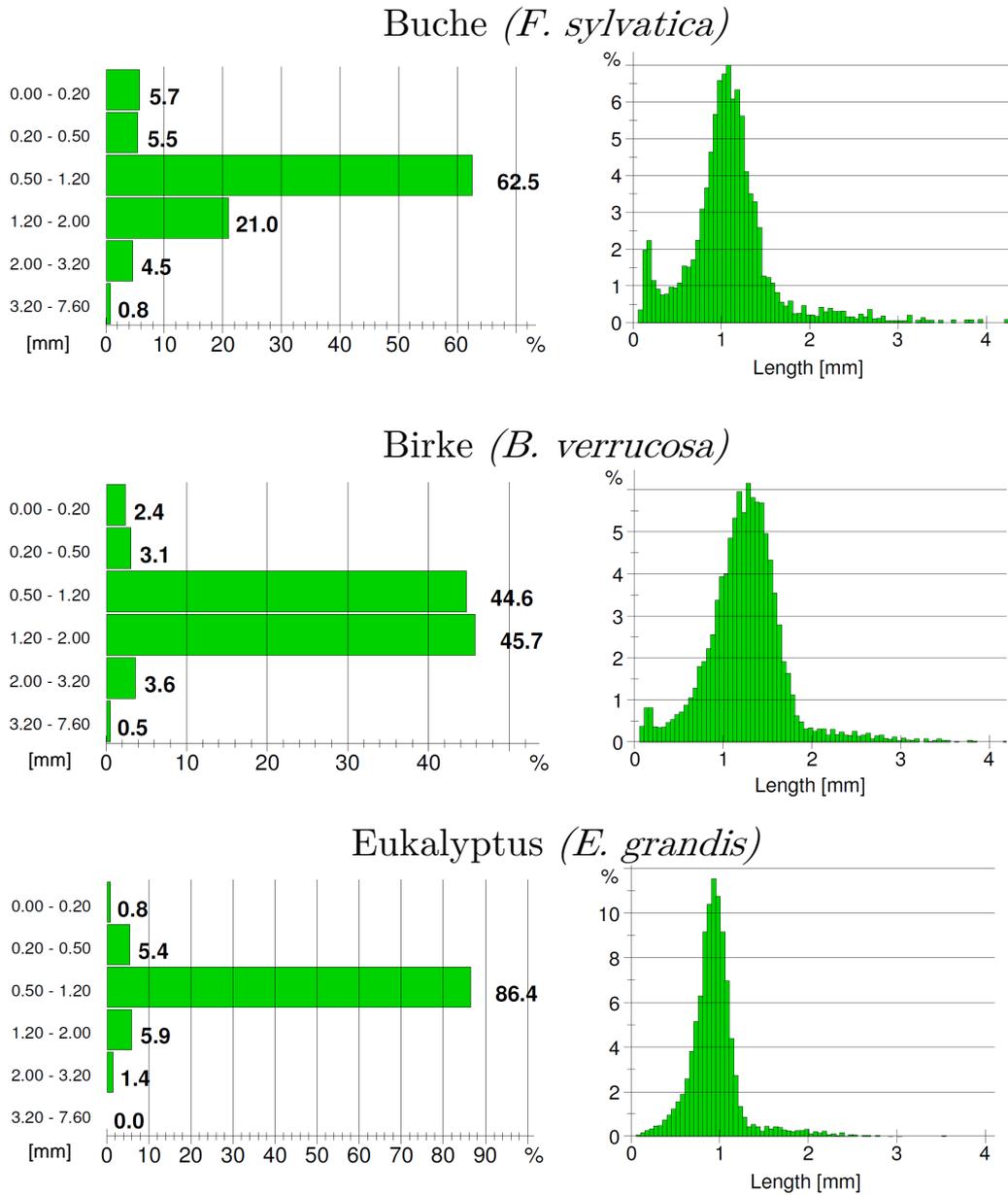


Abbildung 3.2: Längengewichte Faserfraktionen für Buchen-, Birken- und Eukalyptusholz

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Bei der Buche ist der hohe Feinstoffanteil mit Gewebekomponenten unter 0,2 mm Länge auffällig. Diese Fraktion beinhaltet vor allem Parenchymzellen und kurze Gefäßzellen. Beim Vergleich der Faserfraktionen 0,5–1,2 mm und 1,2–2,0 mm wird die unterschiedliche durchschnittliche Faserlängenverteilung der Holzarten ersichtlich. Birke weist in beiden Fraktionen mit ca. 45 % gleich hohe Anteile auf, woraus sich die vergleichsweise hohe durchschnittliche Faserlänge von 1,20 mm ableitet (siehe Tabelle 3.6). Die durchschnittliche Faserlänge von Eukalyptus mit 0,89 mm beruht auf der sehr engen Verteilung um die mittlere Faserfraktion von 0,5–1,2 mm.

Tabelle 3.6: Fasermorphologie von Buche, Birke und Eukalyptus

		Buche <i>(F. sylvatica)</i>	Birke <i>(B. verrucosa)</i>	Eukalyptus <i>(E. grandis)</i>
Faserlänge (l)	[mm]	1,04	1,20	0,89
Faserdurchmesser	[μ m]	21,4	24,9	21,5
Feinstoff (l)	[%]	5,7	2,4	0,8
GefäÙe/1000 Fasern		86	66	48
GefäÙlänge (l)	[mm]	0,58	0,71	0,71
GefäÙdurchmesser (l)	[μ m]	98,8	112,8	124,9

Bei den GefäÙen fällt die Dimensionierung und der mengenmäßige Anteil pro 1000 Fasern unterschiedlich aus. Buche hat demnach von den Ausmaßen die kleinsten GefäÙzellen, die aber mit 86 GefäÙen pro 1000 Fasern wesentlich häufiger vorkommen als bei Birke mit 66 und Eukalyptus mit 48. Von der Dimensionierung her ähneln sich die Birken- und EukalyptusgefäÙe, wobei Eukalyptus geringfügig höhere GefäÙdurchmesser aufweist.

3.2.2 Untersuchungen zum Aufschluss von Buchenholz

Viele Laubhölzer, allen voran die Buche, sind aufgrund ihrer Fasermorphologie für die rein mechanischen Faserherstellungsverfahren ungeeignet, da sie nur unzureichende Festigkeitseigenschaften entwickeln. Aber auch die Halbstoffverfahren mit geringer chemischer Vorbehandlung des Holzes benötigen beim Einsatz dieser Laubhölzer sehr hohe Zerfaserungs- und Mahlenergien zur Ausbildung ausreichender Faserfestigkeiten (Löf, 1984).

In den eigenen Untersuchungen wurde daher ein Schwerpunkt auf die chemische Vorbehandlung des Buchenholzes gelegt und der Einfluss unterschiedlicher Aufschlussysteme auf die hergestellten Faserstoffe untersucht. Neben der Aufschlussbase (Na, Mg, Ca) wurden die Imprägnierzeit, die Temperatur und der Chemikalieneinsatz variiert. Über Veränderung der Aufschlusszeit wurden Ausbeuten zwischen 75 % und 85 % in mehreren Abstufungen angestrebt.

3.2.2.1 Hybrid-Fiber-Aufschluss der Buche

Im Hybrid-Fiber-Verfahren werden die Hackschnitzel mit einer reinen Natriumsulfitlösung bei hohen Temperaturen und kurzen Kochzeiten aufgeschlossen. Die wesentlichen Parameter dieses modifizierten Neutralsulfitaufschlusses basieren auf den Untersuchungsergebnissen von Storz (2009) und Steffen (2009) mit Fichten- bzw. Buchenholz.

Da die Ligninstrukturen der Laubhölzer im Vergleich zu den Nadelhölzern im geringeren Umfang kondensiert sind, konnten die Aufschlussbedingungen dementsprechend angepasst werden. Neben der Absenkung der Kochtemperatur auf 165 °C wurde auf den Einsatz von Anthrachinon verzichtet.

Die in Tabelle 3.7 dargestellten Ergebnisse decken einen Ausbeutebereich von 73,3–82,8 % ab. Gegenüber den Buchenaufschlüssen von Steffen (2009) wurde neben einer anderen Holzcharge die Aufschluss-temperatur, die Imprägnier- und Kochdauer sowie der Chemikalieneinsatz verändert.

Die hohen Weißgrade von 64,1 %ISO bzw. 66,1 %ISO für die beiden Stoffe HFBu 3 und HFBu 4 lassen sich auf das frische Ausgangsmaterial sowie die modifizierten Aufschlussparameter zurückführen.

Um kondensierte Kernbereiche in den Hackschnitzel zu verhindern, wurde die Aufheizzeit in den Aufschlüssen HFBu 3 und HFBu 4 um 30 min verlängert. Wesentlich kritischer als im Alkalischen ist allerdings die Imprägnierung des Holzes im sauren Milieu. Die Imprägnierphase sollte aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Chemikalien (Base und Schwefeldioxid) besonders gewissenhaft durchgeführt werden. Neben dem pH-Wert der Aufschlusslösung hängt die Imprägnierdauer auch von der Größe der ein-

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

gesetzten Hackschnitzel ab und ist in der Praxis stets ein Kompromiss zwischen der Forderung nach guter Durchtränkbarkeit bei möglichst geringer Faserschädigung. Umfassende Untersuchung zur Auswirkung der Imprägnierung auf die Zellstoffqualität sind in der Arbeit von Patt (1970) zu finden.

Tabelle 3.7: Hybrid-Fiber-Aufschlüsse von Buchenholz

Aufschluss		HFBu			
Nr.		1*	2*	3	4
Holzeinsatz otro	[g]	1000	1000	900	900
Trockengehalt HS	[%]	62,5	62,5	58,5	58,5
Dämpfung	[min]	30	30	30	30
Flottenverhältnis	[ml/g]	3:1	3:1	3:1	3:1
Na ₂ SO ₃	[%]	15,8	15,8	16,0	16,0
Anthrachinon	[%]	0,1	-	-	-
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	90	90	120	120
T _{max}	[°C]	170	170	165	165
Kochdauer bei T _{max}	[min]	60	60	50	10
pH _{Anfang}		9,8	9,8	9,8	9,8
pH _{Ende}		5,9	5,9	5,9	6,1
Ausbeute n. Refiner	[%]	73,3	74,6	77,3	82,8
Weißgrad	[%ISO]	44,3	48,3	64,1	66,1
Kappazahl		114,2	119,2	118,6	120,6
Na ₂ SO ₃ -Verbrauch	[%]	53,9	49,1	49,2	36,8
Na ₂ SO ₃ /otro Holz	[g/kg]	85,2	77,6	78,7	58,8

* Daten entnommen aus der Arbeit von Steffen (2009)

Das Bleichverhalten eines Faserstoffes wird im wesentlichen durch die Rohstoffqualität und die chemische Vorbehandlung beeinflusst. Auch der ausbeuteabhängige Weißgrad von Hochausbeutefaserstoffen ist nicht zu vernachlässigen, da niedrigere Ausgangsweißen in der Regel über die Bleiche nicht kompensiert werden können. Bei Bisulfit-Hochausbeutefaserstoffen durchläuft der Weißgrad in einem Ausbeutebereich von 65 % bis 70 % ein Minimum (Ayroud, 1985). Diese Entwicklung zeichnet sich auch bei den vier Hybrid-Fiber-Kochungen ab, wobei der Weißgradsprung zwischen den ersten und letzten beiden Kochungen rohstoff- und verfahrensbedingt ist (vgl. HFBu 1/2 vs. HFBu 3/4). Interessanterweise trifft diese Aussage für die Magnefitaufschlüsse der Buche in Tabelle 3.8 nicht zu.

Organometallische Komplexe können die Färbung eines Faserstoffes zusätzlich beeinflussen (Gupta, 1970, Kindron, 1985, Suess, 2010). Allerdings lassen sich diese Strukturen durch eine adäquate Komplexbildnerbehandlung vor der Bleiche relativ leicht entfärben (Gellerstedt et al., 1983, Ghosh und Ni, 1997). Gerade der Eintrag von Eisenionen durch die Refinerbehandlung ist nicht zu vernachlässigen, stellt aber nach der Komplexbildnerbehandlung keine Störgröße für die Bleichbarkeit der Stoffe dar (siehe Kapitel 3.2.3, Tabelle 3.15).

Insgesamt äußern sich die veränderten Aufschlussparameter in einer gesteigerten Selektivität. Ungeachtet der höheren Ausbeute der Aufschlüsse HFBu 3 und HFBu 4 liegen die Kappazahlen mit 118,6 bzw. 120,6 auf etwa gleichem Niveau wie bei HFBu 2. Die delignifizierende Wirkung des Anthrachinons macht sich in den Aufschlüssen von Steffen (2009) in einer um 5 Einheiten niedrigeren Kappazahl bemerkbar. Dies entspricht den in der Literatur beschriebenen Effekten (Eagle und McDonough, 1988, Keskin und Kubes, 1990).

3.2.2.2 Magnefitaufschluss der Buche

Die Magnefitaufschlüsse sind gekennzeichnet durch den Einsatz einer reinen Magnesiumbisulfidlösung mit einem pH-Wert von 4,0.

In der Bachelorarbeit von Steffen (2009) wurden mit insgesamt 17 Buchen-Magnefitkochungen grundlegende Erfahrungen hinsichtlich des Chemikalieneinsatzes, der Kochdauer und der Temperatur gesammelt. Schwerpunktmäßig wurde in dieser Arbeit ein Ausbeutebereich von 65–75 % untersucht, wobei das Augenmerk auf den Festigkeitseigenschaften der produzierten Faserstoffen lag.

In den eigenen Untersuchungen sollte das Festigkeits- und Bleichverhalten der Faserstoffe im Ausbeutebereich von 75–85 % untersucht werden. Um den Kohlenhydratabbau zu reduzieren, wurde die Kochtemperatur auf 140 °C herabgesenkt und der Chemikalieneinsatz auf 12 % SO₂ (bez. auf otro Holz) begrenzt. Über unterschiedliche Aufschlusszeiten wurden vier verschiedene Faserstoffe hergestellt, die den angestrebten Ausbeutebereich in zufriedenstellender Weise abdeckten (siehe Tabelle 3.8).

Um eine Aussage über die Streuung der Messwerte zu erhalten, wurden von MagBu 18 zwei Wiederholungskochungen (MagBu 19/20) durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3.9 dargestellt sind. Die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert fällt für alle drei untersuchten Qualitätsmerkmale (Ausbeute, Weißgrad, Kappazahl) gering aus.

Da alle Werte nach der Zerfaserung ermittelt wurden, trägt dieser Prozess-

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Tabelle 3.8: Magnefitaufschlüsse von Buchenholz

Aufschluss		MagBu			
Nr.		18	21	22	23
Holzeinsatz otro	[g]	800	900	900	900
Trockengehalt HS	[%]	60,1	58,5	58,5	58,5
Dämpfung	[min]	30	30	30	30
Flottenverhältnis	[ml/g]	3:1	3:1	3:1	3:1
Gesamt-SO ₂ /otro Holz	[%]	12,0	12,0	12,0	12,0
SO ₂ /MgO _{aktiv}		3,17	3,11	3,11	3,11
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	90	90	90	90
T _{max}	[°C]	140	140	140	140
Kochdauer bei T _{max}	[min]	120	170	120	85
pH _{Anfang}		4,0	4,0	4,0	4,0
pH _{Ende}		3,3	3,1	3,2	3,2
Ausbeute n. Refiner	[%]	82,2	74,8	79,8	84,5
Weißgrad	[%ISO]	56,3	61,7	60,6	60,6
Kappazahl		107,1	100,9	104,3	105,0
SO ₂ -Verbrauch	[%]	74,8	79,7	79,4	79,2
SO ₂ -Verbrauch/otro Holz	[g/kg]	89,8	95,7	95,3	95,0

Tabelle 3.9: Wiederholungskochungen MagBu 18/19/20

	Ausbeute [%]	Weißgrad [%ISO]	Kappazahl
MagBu 18	82,2	56,3	107,1
MagBu 19	83,3	55,0	108,0
MagBu 20	82,6	56,2	107,2
Mittelwert	82,7	55,8	107,4
SD	0,56	0,72	0,49

MagBu 19/20 gleiche Aufschlussbedingungen wie MagBu 18 (siehe Tabelle 3.8)

schritt zu einer gewissen Unschärfe bei. Faserverluste durch im Refiner hängengebliebene Splitter sowie durch prozessbedingte Umstände wurden nicht quantifiziert, sind aber laut Kordsachia (2009) moderat und liegen in einer Größenordnung von 0,5 % bezogen auf das zur Zerfaserung eingesetzte Holz. Beim Weißgrad ist die größte Schwankungsbreite ($SD = \pm 0,72\%ISO$) zu beobachten, die sich durch nicht entfernte Rindenpartikel, kondensierte Kernbereiche in den Hackschnitzeln sowie einer inhomogenen Verteilung von akzessorischen Bestandteilen in der Holzcharge erklären lässt.

Die in MagBu 18 eingesetzte, etwas trockenere Buchenqualität macht sich trotz gleicher Aufschlussbedingungen, wie bei MagBu 22, in einer leicht erhöhten Ausbeute (+2,4 Prozentpunkte) sowie einem deutlich niedrigeren Weißgrad (-4,3 %ISO) bemerkbar (Tabelle 3.8). Dies steht zunächst im Widerspruch zu den Ergebnissen von Storz (2009), der durch die gezielte Erhöhung des Trockengehaltes niedrigere Ausbeuten erhielt. Allerdings führte Storz (2009) die Untersuchungen mit dem Holz aus einer Charge durch und erhöhte sukzessive den Trockengehalt durch eine schonende Trocknung. In den eigenen Versuchen kamen hingegen zwei unterschiedliche Holzqualitäten zum Einsatz, weshalb kein unmittelbarer Zusammenhang hergestellt werden darf.

Bedingt durch die höhere Ausbeute hatte der Stoff MagBu 18 einen höheren Ligningehalt und in der Kochung wurde 4,6 Prozentpunkte weniger SO_2 verbraucht als bei MagBu 22.

Eine ausbeuteabhängige Weißgradentwicklung konnte bei den Magnesitfaserstoffen nicht beobachtet werden. Die Werte bewegen sich zwischen 60,6 %ISO und 61,7 %ISO (ausgenommen MagBu 18 mit 56,3 %ISO). Insgesamt liegen die Weißgrade zwar auf einem niedrigeren Niveau als nach den Hybrid-Fiber-Aufschlüssen (Differenz von 2,4 %ISO bis 9,8 %ISO, vgl. Tabelle 3.7 und 3.8), bieten jedoch noch immer sehr gute Ausgangsbedingungen für die Bleiche auf hohe Weißen.

3.2.2.3 Magnesiumbisulfitaufschluss der Buche

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Buche mit einer halbsauren Magnesiumbisulfitlösung, die in ihrer Zusammensetzung einer in der Industrie eingesetzten Kochsäure entsprach, bei einem pH-Wert von 2,3 aufgeschlossen. Untersuchungsgegenstand war zum einen die Auswirkung des abgesenkten pH-Wertes auf die Festigkeits- und Bleicheigenschaften der Fasern und zum anderen der Einfluss von Aufschluss Temperatur und Chemikalieneinsatz in Form von SO_2 (Tabelle 3.10).

Über Variation der Aufschlussdauer wurde in zwei Versuchsreihen, MgSBu

1–3 (12% SO₂, 140°C) und MgSBu 4–7 (16% SO₂, 137°C), die angestrebte Ausbeute von 75–85% erzielt.

Die Weißgrade der Fasestoffe aus der ersten Versuchsreihe liegen mit geringen Schwankungen auf einem Niveau (53,9–55,2%ISO). Bei der zweiten Aufschlussreihe (MgSBu 4–7) ist mit steigender Ausbeute ein leichter Trend zu höheren Weißgraden erkennbar. Allerdings ist die maximale Weißgraddifferenz gering (1,9%ISO). Der durchschnittliche Weißgrad liegt nur unwesentlich über dem Niveau der Faserstoffe aus der vorangegangenen Versuchsreihe. Eine deutliche Weißgradsteigerung durch eine Erhöhung der Chemikalieneinsatzmenge, wie in den von Steffen (2009) durchgeführten Versuchen, konnte nicht beobachtet werden.

Bei der Kappazahl ist innerhalb der beiden Versuchsreihen kein eindeutiger Verlauf erkennbar. Vergleicht man bei den beiden Aufschlussreihen die Kappazahlen-Mittelwerte (108,4 zu 106,0), kann man zu dem Ergebnis kommen, dass sich die Temperaturabsenkung verbunden mit der Chemikalienerhöhung in einer geringfügig verbesserten Aufschlussselektivität bemerkbar macht. Allerdings sind die Effekte nur marginal und sollten nicht überbewertet werden.

Die Chemikalienverbräuche entwickeln sich wie erwartet diametral zur Ausbeute. Zwar sind die relativen Chemikalienverbräuche der Aufschlüsse MgSBu 1–3 im Vergleich zu MgSBu 4–7 höher, bei der Betrachtung der absoluten Verbrauchswerte macht sich jedoch die höhere SO₂-Einsatzmenge der letzteren deutlich bemerkbar. Im Durchschnitt werden 25 g SO₂ mehr pro eingesetztem Kilogramm Holz (otro) verbraucht.

Die erreichbaren Weißgrade nach der Bleiche liegen auf niedrigerem Niveau als bei den Magnesitstoffen (siehe Kapitel 3.2.3.5).

Tabelle 3.10: Saure Magnesiumbisulfitaufschlüsse von Buchenholz

Aufschluss		MgSBu						
		1	2	3	4	5	6	7
Nr.								
Dämpfung	[min]	30	30	30	30	30	30	30
Flottenverhältnis	[ml/g]	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Gesamt-SO ₂ /otro Holz	[%]	12,0	12,0	12,0	16,0	16,0	16,0	16,0
SO ₂ /MgO _{aktiv}		3,65	3,80	3,80	3,48	3,48	3,46	3,46
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	135	90	90	90	90	90	90
T _{max}	[°C]	140	140	140	137	137	137	137
Kochdauer bei T _{max}	[min]	100	75	50	125	100	80	60
pH _{Anfang}		2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
pH _{Ende}		2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Ausbeute n. Refiner	[%]	75,6	80,4	84,7	77,4	80,8	82,6	85,9
Weißgrad	[%ISO]	53,9	55,2	54,9	54,8	55,0	56,2	56,7
Kappazahl		107,6	109,1	108,6	102,8	109,2	105,6	106,4
SO ₂ -Verbrauch	[%]	80,0	76,9	75,1	76,0	74,4	72,8	71,2
SO ₂ -Verbrauch/otro Holz	[g/kg]	96,0	92,3	90,1	121,6	119,0	116,5	113,9

Holzeinsatz pro Kochung 900 g otro, Trockengehalt HS 62,3 %

3.2.2.4 Saurer Calciumbisulfitaufschluss der Buche

Der Calciumbisulfitaufschluss wird heutzutage nur noch in speziellen Fällen zur Herstellung von Chemiezellstoffen angewendet (z. B. bei Borregaard in Sarpsborg, Norwegen) und wurde weitestgehend durch Magnesiumbisulfitaufschlüsse ersetzt. Die Rückgewinnung der Chemikalien ist schwierig und nur für Schwefeldioxid praktikabel. Dennoch kann der Calciumbisulfitaufschluss, gerade bei geringen Chemikalieneinsätzen, eine Option sein, wenn auf die Rückgewinnung des Calciums verzichtet wird und eine Nutzung der Lignosulfonate im Vordergrund steht (Schmidt, 1967).

In dieser Versuchsreihe wurde das Buchenholz mit einer Calciumbisulfitlösung bei einem pH-Wert von 1,8 aufgeschlossen. Es wurde wieder ein aufgespreizter Ausbeutebereich untersucht. Ziel war es, den Einfluss des pH-Wertes und der eingesetzten Base zu erfassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 3.11 dargestellt.

Die in CaBu 1 und CaBu 2 angewandten Aufschlussbedingungen führten zu stark verminderten Faserausbeuten, weshalb in den übrigen Kochungen (CaBu 3–6) die Aufschluss­temperatur von 137 °C auf 130 °C gesenkt wurde. Die Aufschlussdauer wurde der verminderten Temperatur angepasst, um den angestrebten Ausbeutebereich zu erreichen. Bei CaBu 5 und CaBu 6 wurde zudem die SO₂-Einsatzmenge stark reduziert. Auf das eingesetzte Holz betrug der SO₂-Einsatz 8,0 % bzw. 7,2 %.

Mit zunehmender Ausbeute wurden ansteigende Weißgrade erzielt. Die verminderte Chemikalieneinsatzmenge der letzten beiden Kochungen führt jedoch zu deutlichen Weißgradeinbußen. Der Faserstoff aus dem Aufschluss CaBu 5 weist im Vergleich zu CaBu 4 bei nahezu identischer Ausbeute einen um 6,6 Prozentpunkte niedrigeren Weißgrad auf. Insgesamt liegen die Weißgrade nach den Calciumbisulfitaufschlüssen auf deutlich niedrigerem Niveau als für die bereits beschriebenen Aufschluss­systeme. Die maximale Differenz beträgt 20,9 Weißgradpunkte (vgl. HFBu 4 und CaBu 5).

Wie unselektiv der saure Calciumbisulfitaufschluss in einer späteren Phase der Kochung wird, ist an den ersten beiden Kochungen erkennbar. Zwar liegt die Ausbeute für CaBu 1 nur unwesentlich höher als nach einem chemischen Holzaufschluss zur Gewinnung von Vollzellstoffen, gleichwohl werden Kappazahlen erzielt, die rund viermal so hoch ausfallen wie bei diesem.

Die problematische Bleichbarkeit der Stoffe auf hohe Weißgrade sei an dieser Stelle schon einmal vorweggenommen. Die erreichbaren Weißgrade richten sich bei gleichen Bleichbedingungen nach dem Chemikalieneinsatz in der Kochung und reichen von 68,4–75,5 %ISO (siehe Tabelle 5.9 im Anhang).

Tabelle 3.11: Calciumbisulfitaufschlüsse von Buchenholz

Aufschluss		CaBu					
Nr.		1	2	3	4	5	6
Holzeinsatz otro	[g]	1000	1000	900	900	900	1000
Trockengehalt HS	[%]	59,8	59,8	62,3	62,3	62,3	59,8
Dämpfung	[min]	30	30	30	30	30	30
Flottenverhältnis	[ml/g]	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Gesamt-SO ₂ /otro Holz	[%]	16,0	16,0	16,0	16,0	8,0	7,2
SO ₂ /CaO _{aktiv}		2,64	2,64	2,59	2,59	2,58	2,58
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	90	90	90	90	90	90
T _{max}	[°C]	137	137	130	130	130	130
Kochdauer bei T _{max}	[min]	90	60	60	30	50	80
pH _{Anfang}		1,8	1,7	1,8	1,8	1,8	1,8
pH _{Ende}		1,8	1,7	1,8	1,9	1,8	1,8
Ausbeute n. Refiner	[%]	58,8	64,7	77,1	86,5	84,3	80,8
Weißgrad	[%ISO]	43,7	44,8	48,8	51,8	45,2	46,7
Kappazahl		77,4	90,8	106,6	107,1	113,3	110,4
SO ₂ -Verbrauch	[%]	87,6	85,4	80,0	77,4	86,4	77,8
SO ₂ -Verbrauch/otro Holz	[g/kg]	140,2	136,6	128,0	123,8	69,1	56,0

3.2.2.5 Vergleich der Buchenaufschlüsse

In den Tabellen 3.12 und 3.13 werden die unterschiedlichen Aufschlussysteme bei einer Zielausbeute von 75 % und 85 % vergleichend dargestellt. Bei beiden Ausbeutebereichen ist mit sinkendem pH-Wert ein Abfall des Weißgrades zu verzeichnen. Ungeachtet des höheren Chemikalieneinsatzes bei den Calciumbisulfitaufschlüssen liegen die Weißgrade der Faserstoffe deutlich unter denen der anderen Stoffe.

Ein Erklärungsansatz dafür bieten eventuell die bei höherer Acidität stattfindenden Kondensationsreaktionen von Lignin und Extraktstoffen, die zu Verfärbungsreaktionen führen und damit die Bleichbarkeit der Stoffe negativ beeinflussen. Allerdings sind die Extraktstoffgehalte der Buche relativ gering (siehe Kapitel 3.2.1), weshalb sie in Mitteleuropa auch als klassischer Rohstoff zur Sulfitzellstoffgewinnung eingesetzt wird (Kordsachia, 2011).

Hohe Temperaturen beschleunigen bekanntermaßen die Sulfonierungsreaktionen (Beatson et al., 1984b). Die hohen Weißgrade der Hybrid-Fiber-Stoffe können vermutlich über eine temperaturbedingte gesteigerte Sulfonierung erklärt werden. Gellerstedt (2009) führt eine Entfärbung von Coniferylaldehydstrukturen, die zur gelblichen Färbung des Holzes beitragen, auf nucleophile Anlagerungsreaktionen des Sulfitions zurück. Hinzu kommt die bessere Löslichkeit von harz- und fetthaltigen Inhaltsstoffen bei höheren pH-Werten, die im saueren Milieu zu Kondensationsreaktionen mit Ligninstrukturen neigen. Auffällig sind die deutlich höheren Kappazahlen der HF-Faserstoffe. Im Vergleich zu den Magnetitstoffen liegen diese um 15,6 bzw. 17,7 Kappazahlen höher und sprechen für einen unselektiveren Aufschluss.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Tabelle 3.12: Vergleich der verschiedenen Aufschlussoptionen bei einer Zielausbeute von ca. 75%

Zielausbeute		75%			
Aufschluss		HFBU 3	MagBu 21	MgSBu 1	CaBu 3
Na ₂ SO ₃	[%]	16,0	-	-	-
Gesamt-SO ₂	[%]	-	12,0	12,0	16,0
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	120	90	135	90
T _{max}	[°C]	165	140	140	130
Kochdauer bei T _{max}	[min]	50	170	100	60
pH _{Anfang}		9,8	4,0	2,3	1,8
pH _{Ende}		5,9	3,1	2,4	1,8
Ausbeute n. Refiner	[%]	77,3	74,8	75,6	77,1
Weißgrad	[%ISO]	64,1	61,7	53,9	48,8
Kappazahl		118,6	100,9	107,6	106,6
SO ₂ -Verbrauch	[%]	-	79,7	80,0	80,0
SO ₂ -Verbrauch/otro Holz	[g/kg]	-	95,7	96,0	128,0
Na ₂ SO ₃ -Verbrauch	[%]	49,2	-	-	-
Na ₂ SO ₃ /otro Holz	[g/kg]	78,7	-	-	-

Tabelle 3.13: Vergleich der verschiedenen Aufschlussoptionen bei einer Zielausbeute von ca. 85%

Zielausbeute		85%			
Aufschluss		HFBU 4	MagBu 23	MgSBu 3	CaBu 4
Na ₂ SO ₃	[%]	16,0	-	-	-
Gesamt-SO ₂	[%]	-	12,0	12,0	16,0
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	120	90	90	90
T _{max}	[°C]	165	140	140	130
Kochdauer bei T _{max}	[min]	10	85	50	30
pH _{Anfang}		9,8	4,0	2,3	1,8
pH _{Ende}		6,1	3,2	2,4	1,9
Ausbeute n. Refiner	[%]	82,8	84,5	84,7	86,5
Weißgrad	[%ISO]	66,1	60,6	54,9	51,8
Kappazahl		120,6	105,0	108,6	107,1
SO ₂ -Verbrauch	[%]	-	79,2	75,1	77,4
SO ₂ -Verbrauch/otro Holz	[g/kg]	-	95,0	90,1	123,8
Na ₂ SO ₃ -Verbrauch	[%]	36,8	-	-	-
Na ₂ SO ₃ /otro Holz	[g/kg]	58,8	-	-	-

3.2.2.6 Festigkeiten der ungebleichten Faserstoffe bei einer Zielausbeute von 75%

Das Festigkeitsniveau der Faserstoffe wird vom chemischen Aufschluss und der erkochten Ausbeute beeinflusst. Hohe Aufschlusstemperaturen begünstigen zwar die Sulfonierungsreaktionen, bedingen aber auch einen relativ zügig stattfindenden Ausbeuteverlust (Beatson et al., 1984b). Bei zu hoher Kochtemperatur unter sauren Aufschlussbedingungen besteht die Gefahr der Kochsäurezersetzung, einhergehend mit einer ausgeprägten Schädigung der Kohlenhydrate.

Inwieweit die unterschiedlichen Aufschlussbedingungen die optischen und festigkeitsbezogenen Eigenschaften beeinflussen, soll im Folgenden untersucht werden. In den Abbildungen 3.3–3.5 sind ausgewählte Festigkeitseigenschaften der Faserstoffe mit einer Zielausbeute von 75 % dargestellt (Tabelle 3.12). Bei der Reißfestigkeit liegt der nach dem Hybrid-Fiber-Aufschluss hergestellte Faserstoff HFBu 3 deutlich vor den anderen Faserstoffen und erreicht je nach Mahleinwirkung eine Reißlänge von 4,6 km bei 19,5 °SR und 7,8 km bei 55,3 °SR. Der Magnetitstoff MagBu 21 weist zu Beginn der Mahlung ähnlich gute Festigkeiten auf, erreicht über die 20 min Mahldauer aber nur eine Reißlänge von 6,9 km bei 50 °SR. Ungeachtet der etwas höheren Ausbeute von 77,3 % ist die Reißlänge des Hybrid-Faserstoffes im Vergleich zum Magnetitstoff, bei interpolierten Mahlgrad auf 50 °SR, um 700 m höher.

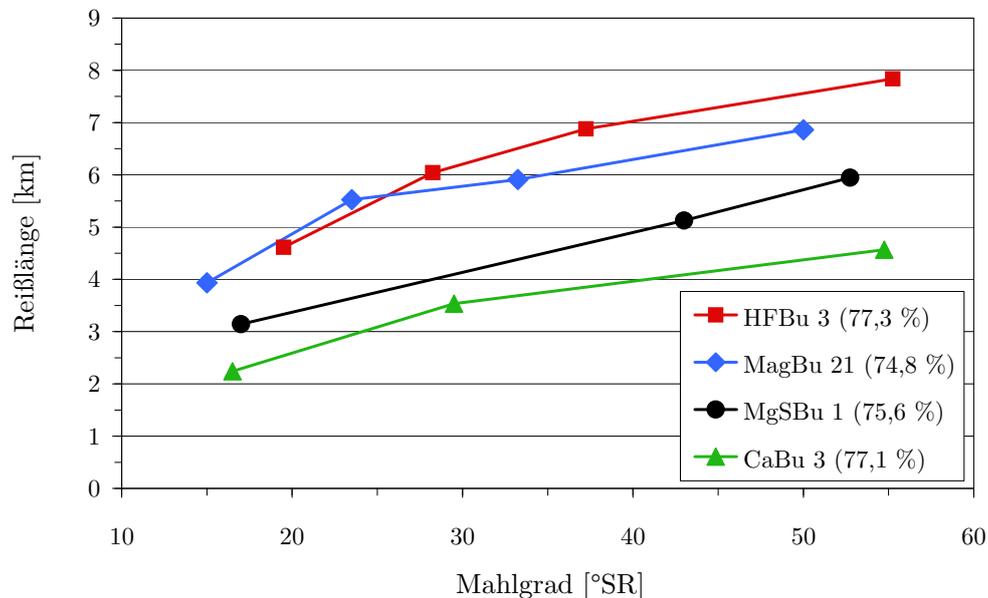


Abbildung 3.3: Reißlänge der Buchenfaserstoffe bei einer Ausbeute um 75 %

Noch deutlicher werden die Festigkeitsunterschiede bei den sauer erkochten Faserstoffen mit Magnesium und Calcium als Base. Die größte Reißlängendifferenz besteht zwischen CaBu 3 und HFBu 3 mit etwas mehr als 3 km bei einem Mahlgrad von 55 °SR.

Anscheinend kommt es im Aufschluss an den Kohlenhydraten durch die niedrigen pH-Werte zu hydrolytischen Spaltungsreaktionen, die zu einer Beeinträchtigung der Faserfestigkeiten führen. Trotz des selektiveren Aufschlusses im sauren Milieu (siehe Kappazahlen in Tabelle 3.12) resultieren daraus keine festigkeitsbezogenen Vorteile. Bedeutsamer als die Selektivität scheint in diesem Fall der topchemische Abbau des Lignins in der Zellwand zu sein. Man kann davon ausgehen, dass eine ausgeprägte Delignifizierung und Sulfonierung der äußeren Zellwandschichten eine reaktivere Faseroberfläche erzeugt, die wiederum die Faser-Faser-Bindung begünstigt. Die Aufschlusstemperatur hat bei der Sulfonierungsrate und Plastifizierung des Lignins einen großen Einfluss (Beatson et al., 1984b) und trägt bei den Hybrid-Fiber-Aufschlüssen mit Sicherheit zur Ausbildung der guten Reißfestigkeiten bei.

Für die Durchreißfestigkeit, einem Indikator für die Intaktheit der Einzelfaser, ergibt sich eine ähnliche Staffelung der Festigkeitswerte für die verschiedenen Faserstoffe (Abbildung 3.4). Dies ist ein weiteres Indiz für eine Faserschädigung im sauren pH-Bereich. HFBu 3 hat von den vier Faserstoffen die höchste Durchreißfestigkeit. Mit 46 cN liegt dieser aber auf etwas niedrigerem Niveau als für konventionell hergestellte ungebleichte Buchensulfitzellstoffe, die Werte zwischen 60–65 cN bei einem Mahlgrad von 30 °SR aufweisen (Kordsachia, 2011).

Allerdings werden durch die Bleiche die Festigkeitseigenschaften der Hochausbeutefaserstoffe verbessert, während die Buchensulfitzellstoffe eher an Festigkeiten abbauen.

Alle vier Faserstoffe sind durch ein sehr hohes spezifisches Volumen gekennzeichnet, wobei sich CaBu 3 und MgSBu 1 mit 2,4 cm³/g bzw. 2,2 cm³/g im ungemahlten Zustand deutlich von den anderen beiden Stoffen absetzen (Tabelle 3.5). Über die Mahldauer von 20 min verlieren alle Faserstoffe gleichermaßen an Volumen (-0,6 cm³/g).

Bemerkenswert sind Festigkeitseigenschaften der Hochausbeutefaserstoffe im Vergleich zu einem im Labor hergestellten Buchensulfitzellstoff auf industriellem Niveau. Bei einem Ausbeutevorteil von fast 30 Prozentpunkten weisen die Hochausbeutefaserstoffe MagBu 21 und HFBu 3 mit 5,8–6,2 km bei 30 °SR vergleichbare Reißlängen auf.

Eine Besonderheit der Hochausbeutefaserstoffe ist das Verhältnis von Reißlänge zu spezifischem Volumen, was sie für spezielle Einsatzzwecke prädestiniert.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

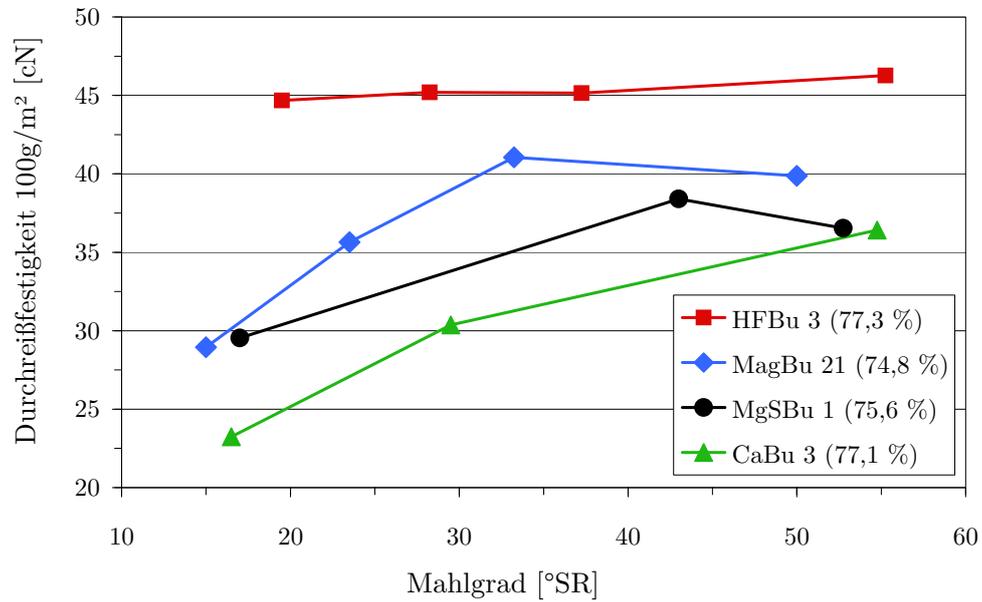


Abbildung 3.4: Durchreißfestigkeit der Buchenfaserstoffe bei einer Ausbeute um 75 %

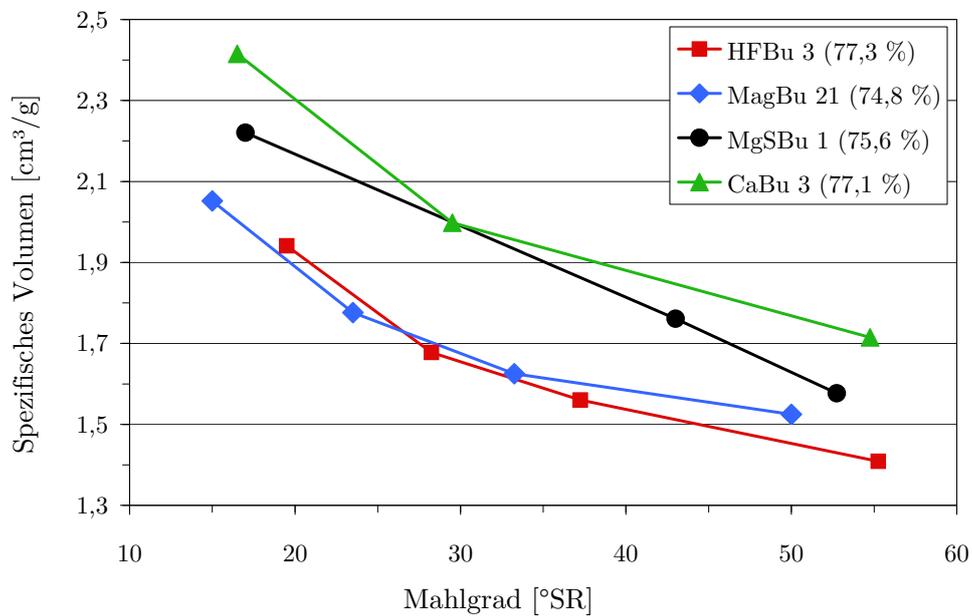


Abbildung 3.5: Spezifisches Volumen der Buchenfaserstoffe bei einer Ausbeute um 75 %

3.2.2.7 Festigkeiten der ungebleichten Faserstoffe bei einer Zielausbeute von 85%

Festigkeiten und optische Eigenschaften werden durch die Ausbeute nach der Kochung stark beeinflusst. Die bereits in Kapitel 3.2.2.6 untersuchten Festigkeitseigenschaften werden deshalb an dieser Stelle nochmals bei einer Zielausbeute von 85 % vergleichend betrachtet.

Bei der Reißlänge ergeben sich durch die höhere Ausbeute deutlich niedrigere Festigkeitswerte, wobei der Hybrid-Fiber-Stoff HFBu 4 den Faserstoffen MagBu 23, MgSBu 3 und CaBu 4 überlegen ist (Abbildung 3.6). Neben der chemischen Behandlung ist dies zum großen Teil auch auf die niedrigere Ausbeute (82,8 %) nach der Zerfaserung zurückzuführen.

Bei 20 min Mahldauer hat HFBu 4 im Gegensatz zu HFBu 3 durch die 5,5 Prozentpunkte höhere Ausbeute 2,2 km an Reißlänge eingebüßt (vgl. Abbildung 3.3 und 3.6). Zwischen MagBu 21 und 23 ist der Reißlängenunterschied noch ausgeprägter und beträgt bei einer Mahldauer von 20 min 3,5 km. Zwischen diesen beiden Stoffen liegt allerdings auch ein Ausbeuteunterschied von fast 10 Prozentpunkten.

Insgesamt werden bei einer Zielausbeute von 85 % Faserstoffe erzeugt, die in ihren Festigkeitseigenschaften (Reißlänge, Durchreißfestigkeit, Berstfestigkeit) den Stoffen mit 75 % Ausbeute unterlegen sind.

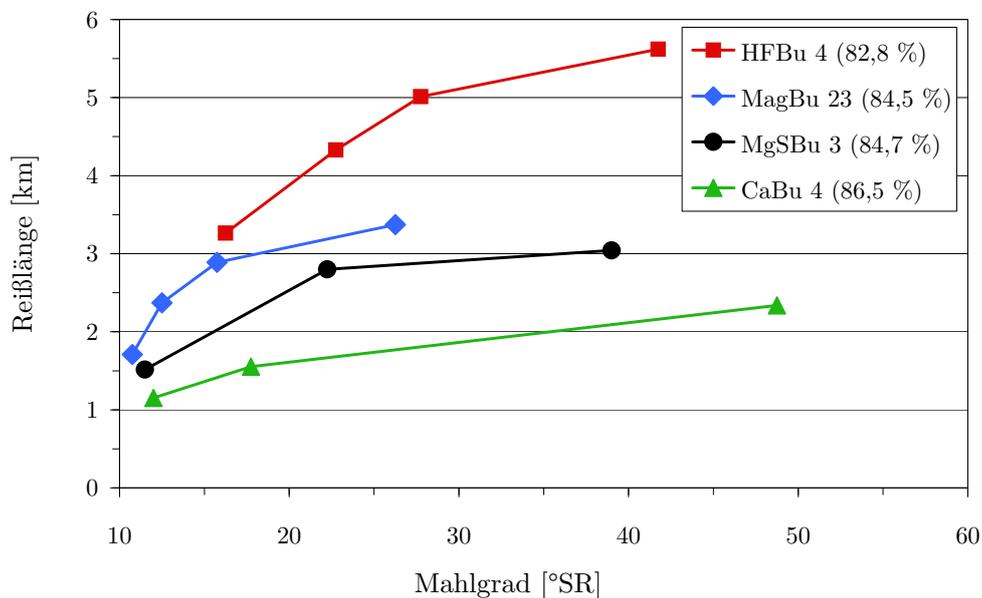


Abbildung 3.6: Reißlänge ausgewählter Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

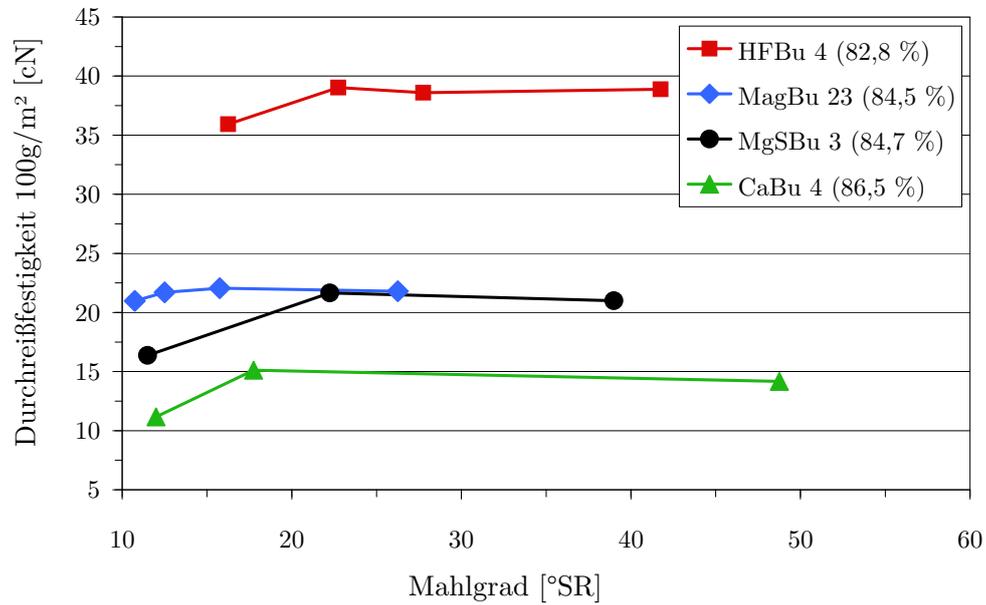


Abbildung 3.7: Durchreißfestigkeit ausgewählter Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

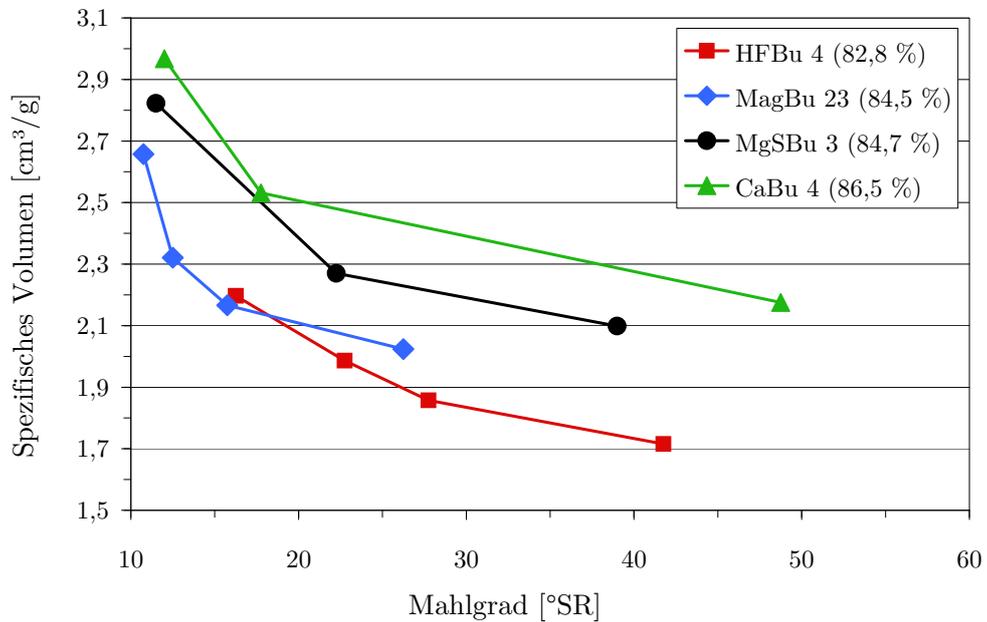


Abbildung 3.8: Spezifisches Volumen ausgewählter Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Bei den optischen Eigenschaften ergibt sich ein umgekehrtes Bild (siehe im Anhang Tabellen 5.10 bis 5.26). Der Lichtstreuungskoeffizient und die Opazität entwickeln sich allerdings zur Mahldauer nicht ganz eindeutig. Bei manchen Faserstoffen wird durch die Mahleinwirkung eine Erhöhung des Lichtstreuungskoeffizienten und der Opazität festgestellt, so wird z. B. der LSK bei MagBu 23 über die Mahldauer von $33,0 \text{ m}^2/\text{kg}$ auf $37,2 \text{ m}^2/\text{kg}$ und bei MagBu 18 von $29,7 \text{ m}^2/\text{kg}$ auf $42,4 \text{ m}^2/\text{kg}$ angehoben. Im Gegensatz dazu verblieb der Hybrid-Fiber-Stoff HFBu 4 eher auf gleichem Niveau (bei ca. $31,9 \text{ m}^2/\text{kg}$).

Bedingt durch die hohen Ausbeuten ist davon auszugehen, dass die Fasern kaum geschädigt werden und in ihrer Gesamtheit noch weitestgehend intakt vorliegen. Im Vergleich zur niedrigeren Ausbeute resultieren die steiferen Fasern in einer verminderten Faser-Faser-Bindung und erklären die niedrigeren Reißlängen. Man geht davon aus, dass die Durchreißfestigkeit von der Intaktheit der Einzelfaser beeinflusst wird. Allerdings sollten die Faserstoffe bei höherer Zielausbeute demnach bessere Durchreißfestigkeitswerte aufweisen. Möglicherweise ist die Schwachstelle in diesem Fall nicht die Einzelfaser, sondern vielmehr die unzureichende Bindung der Fasern untereinander.

3.2.2.8 Festigkeiten der ungebleichten Magnesitfaserstoffe

An den Magnesitfaserstoffen (MagBu 18/21/22/23) werden die ausbeuteabhängigen Festigkeitsabstufungen in den Abbildungen 3.9 bis 3.10 dargestellt. Bereits in ungemahlenem Zustand (die Refinermahlung sei an dieser Stelle unberücksichtigt) ergeben sich deutliche Reißlängenunterschiede. Während MagBu 23 mit einer Ausbeute von 84,5% in ungemahlenem Zustand nur eine Reißlänge von 1,7 km (bei $10,8^\circ\text{SR}$) aufweist, erreicht MagBu 21 bei 10 Prozentpunkten niedrigerer Ausbeute eine mehr als doppelt so hohe Reißlänge (3,9 km bei 15°SR). Die niedrigen Mahlgrade der Faserstoffe MagBu 23 und MagBu 18 unterstreichen deren Holzstoffcharakter. Nur über eine längere Mahldauer von 20 min entwickeln die Stoffe ausreichend Bindungsvermögen, was bei MagBu 23 in einer Reißlängenzunahme von 1,7 km auf 3,4 km bei einem Mahlgrad von $26,3^\circ\text{SR}$ resultiert.

Die Mahlung bewirkt ein Abschälen von äußeren Zellwandschichten, bei der die abgeschälten Fibrillenbänder und Lamellen zur verbesserten Bindefähigkeit der Fasern beitragen. Mit niedrigerer Ausbeute erhöht sich aber auch die Flexibilität der Einzelfaser durch Substanzabbau. Die Fasern kollabieren während der Mahlung leichter und die zusätzlich geschaffenen Bindungsflächen haben eine Reißlängensteigerung zur Folge.

Bei einem interpolierten Mahlgrad von 20°SR wird die Reißlänge pro 5 Prozentpunkte erniedrigter Ausbeute um 1 km angehoben. Über die längere

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

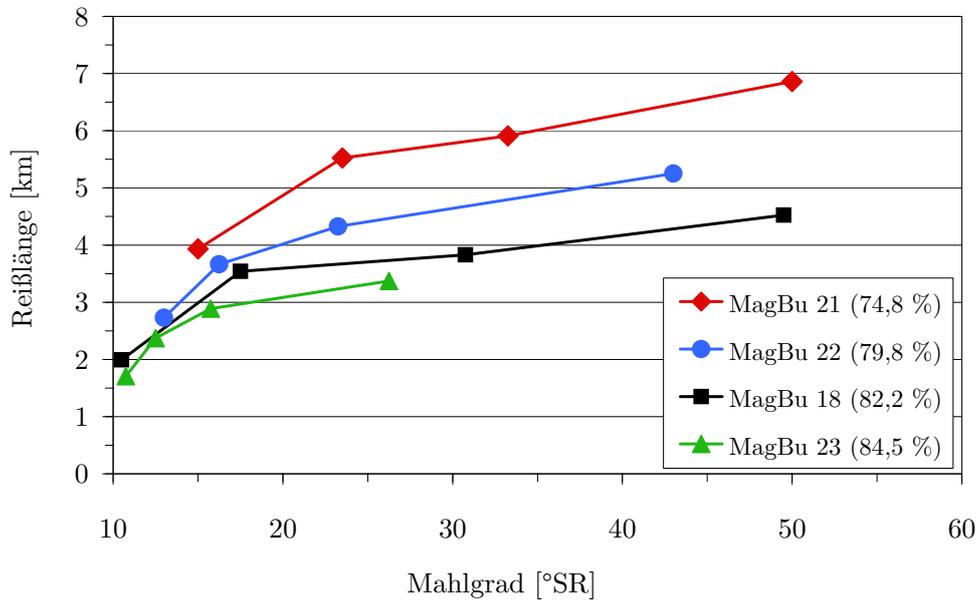


Abbildung 3.9: Reiflänge der Magnetitfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad und der Ausbeute

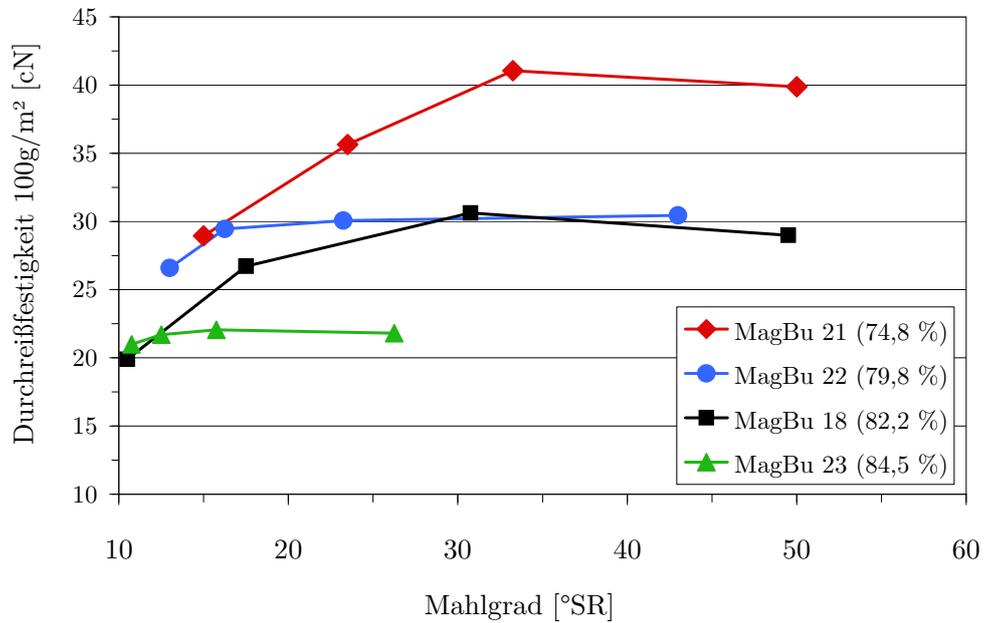


Abbildung 3.10: Durchreißfestigkeit der Magnetitstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad und der Ausbeute

Mahldauer bleiben die Reißlängenunterschiede annähernd konstant. MagBu 18 und 23 erreichen allerdings nach 20 min Mahldauer bei weitem nicht die Mahlgrade der anderen Stoffe ($30,8^\circ\text{SR}$ bzw. $26,3^\circ\text{SR}$ gegenüber $43,0^\circ\text{SR}$ und $50,0^\circ\text{SR}$). Erst bei 30 min Mahldauer erreicht MagBu 18 einen Mahlgrad von $49,5^\circ\text{SR}$ mit einer Reißlänge von 4,5 km.

Bei der Durchreißfestigkeit zeichnet sich ein ähnliches Bild ab (siehe Abbildung 3.10). Im Gegensatz zu den Vollzellstoffen, bei denen sich Reißlänge und Durchreißfestigkeit gegenläufig zueinander entwickeln, ist bei den Hochausbeutefaserstoffen mit der Mahlung sowohl eine Verbesserung der Reißlänge als auch der Durchreißfestigkeit zu verzeichnen. Am geringsten ausgeprägt ist dieser Effekt allerdings bei MagBu 23, dessen Durchreißfestigkeit sich über die Mahldauer auf vergleichbar niedrigem Niveau bewegt (ca. 22 cN).

Mit der Mahlung werden neben Gefäß- und Parenchymzellen auch dünnwandige Faserzellen mit geringer Festigkeit in ihrer Struktur zerstört. Das kompaktere Blattgefüge weist nach der Mahleinwirkung bessere Zwischenfaserbindungen auf und die übrig gebliebenen intakten Fasern tragen zur Durchreißfestigkeitssteigerung bei. Bezogen auf das Volumen haben die intakten Fasern nach der Mahlung einen größeren Anteil. Diese Festigkeitsentwicklung ist besonders für die Buchen-Hochausbeutefaserstoffe mit ihrer sehr heterogenen Zellzusammensetzung charakteristisch.

3.2.2.9 Spezifische Zerfaserungsenergie

Eine wichtige Kenngröße bei der Herstellung von Holz- und Halbzellstoffen ist die erforderliche Zerfaserungs- und Mahlenergie zur Ausbildung der gewünschten Faserstoffeigenschaften. Ein wesentlicher Vorteil der Hybrid-Fiber-Stoffe gegenüber den etablierten Hochausbeuteverfahren ist die niedrige Zerfaserungsenergie bei gleichzeitig guten Festigkeitseigenschaften.

Inwieweit sich die Zerfaserungsenergien nach dem Hybrid-Fiber- und dem Magnesiumbisulfitaufschluss voneinander unterscheiden, wurde durch Zerfaserungsversuche im Laborrefiner untersucht. Die Untersuchungen wurden mit einer ausreichend großen Menge an gekochten Hackschnitzeln durchgeführt, um unvermeidbare Schwankungen in den Zerfaserungsstufen so gering wie möglich zu halten. Die Bereitstellung der erforderlichen Menge an vorbehandelten Hackschnitzeln erfolgte durch vier Kochungen mit jeweils 900 g otro Buchenholz. Um die Ergebnisse vergleichbar zu halten, sollten die Ausbeuten der Magnefit- und Hybrid-Fiber-Aufschlüsse nach der Zerfaserung auf ungefähr demselben Niveau liegen. HFBu 5 wurde nach den Parametern von HFBu 4 aufgeschlossen (siehe Tabelle 3.7). Bei MgSBu 9 wurde die Aufschlusszeit gegenüber MgSBu 6 (siehe Tabelle 3.10) um 10 min verlängert.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Die benötigte spezifische Zerfaserungsenergie zur Herstellung der beiden Faserstoffe ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

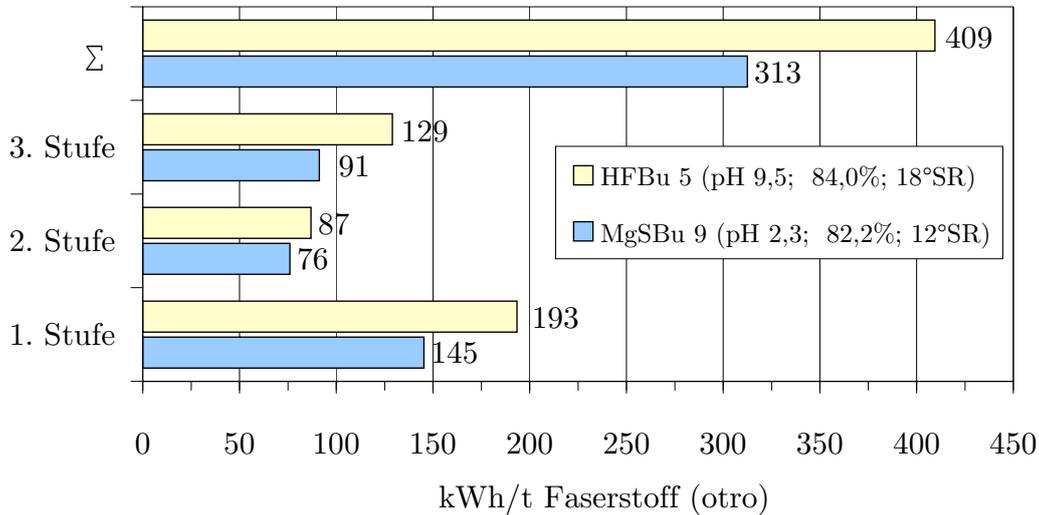


Abbildung 3.11: Vergleich der Zerfaserungsenergie zur Herstellung eines Hybrid-Fiber- und sauren Magnesiumbisulfitfaserstoffes aus Buchenholz

Der Energieverbrauch ist mit ca. 300–400 kWh/t Faserstoff niedrig. Ein mit Natronlauge hergestellter Laubholz-CMP mit ähnlicher Ausbeute benötigt zur Defibrierung einen mehr als doppelt so hohen Energieeinsatz (Lindholm und Kurdin, 1999). Allerdings beziehen sich diese Angaben auf einen fertig aufgemahlene Stoff mit einem Mahlgrad von 55°SR.

MgSBu 9 weist in jeder Zerfaserungsstufe niedrigere Energiewerte auf als HFBu 5 und unterscheidet sich in der Summe um ca. 100 kWh/t Faserstoff. Die Differenz in der ersten Zerfaserungsstufe ist mit 48 kWh/t am deutlichsten. Der geringere spezifische Energiebedarf von MgSBu 9 basiert teilweise auf der etwas niedrigeren Ausbeute und dem schlechteren Mahlverhalten. Zudem wird die Trennung der Fasern durch die unterschiedliche chemische Vorbehandlung beeinflusst. Beim Sulfitaufschluss von Buchen- und Fichtenholz im Hochausbeutebereich (72–96%) wird die Mittellamelle durch Sulfonierungsreaktionen im stärkeren Maße plastifiziert als die Sekundärwand (Iwamida und Sumi, 1980, Beatson et al., 1984b). Es kommt zu einer schonenderen Fasertrennung entlang der Primärwand, die sich wiederum durch weiteres Aufmahlen leicht abschält und dabei bindungsreichere Zellwandschichten freilegt. Aus Untersuchungen von Koch et al. (2003) geht hervor, dass die Delignifizierung im sauren Bisulfitaufschluss in den radial ausgerichteten Mittellamellen einsetzt und vermutlich daher die geringere Zerfaserungsenergie bei Faserstoff MgSBu 6 zustande kommt.

Der durch die Refinerbehandlung mobilisierte Ausbeuteverlust wurde nicht quantifiziert. Bei den Hybrid-Fiber-Aufschlüssen von Fichtenholz liegen diese beim Zerfasern in einem Bereich von ca. 7% (Storz, 2009). Ein Großteil der Verluste ist auf gelöste Holzkomponenten zurückzuführen, die im Aufschluss durch die intakte Holzstruktur nicht in die Ablauge gelangen.

Der Glasübergangspunkt von Lignin wird durch die Einführung von Sulfonsäuregruppen erniedrigt (Atack et al., 1978), weshalb bei den Sulfit-Hochausbeutefaserstoffen im Refiner auf eine Dampf- und Druckbehandlung zur schonenderen Fasertrennung verzichtet werden kann.

3.2.3 Untersuchungen zur Bleiche der Buchenfaserstoffe

Die Faserstoffe wurden in einer QPFAS-Sequenz gebleicht. Für Hybrid-Fiber-Stoffe aus Fichte hatte Storz (2009) bereits umfangreiche Versuche zur Komplexierungsstufe mit DTPA durchgeführt, daher wurden für die Laubhölzer keine weiteren Optimierungsversuche unternommen.

Die Bleichuntersuchungen konzentrierten sich auf die P- und FAS-Stufe. Ein Großteil der Untersuchungen wurde mit der statistischen Versuchsplanungs- und Auswertungssoftware JMP 8.0 von SAS Inc. durchgeführt.

Im Anschluss an die Bleiche wurden die Festigkeits- und optischen Eigenschaften der Faserstoffe analysiert.

3.2.3.1 Voruntersuchungen zur Bleiche der auf Magnesiumbasis hergestellten Buchenfaserstoffe

Erste Voruntersuchungen zur Bleichbarkeit der Buchenfasern wurden am Magnefitstoff MagBu 18 und dem halbsauer aufgeschlossenen Magnesiumbisulfitfaserstoff MgSBu 6 durchgeführt. Beide Faserstoff wiesen nach dem Aufschluss vergleichbare Weißgrade auf und auch die Ausbeute war nahezu deckungsgleich (Tabelle 3.14).

Tabelle 3.14: Für die Bleichvoruntersuchung eingesetzte Faserstoffe

Aufschluss		MagBu 18	MgSBu 6
Gesamt-SO ₂ /otro Holz	[%]	12,0	16,0
SO ₂ /MgO _{aktiv}		3,17	3,46
T _{max}	[°C]	140	137
pH _{Anfang}		4,0	2,3
Ausbeute n. Refiner	[%]	82,2	82,6
Weißgrad	[%ISO]	56,3	56,2
Kappazahl		107,1	105,6

Eine Besonderheit der Bleiche der magnesiumbasierten Faserstoffe war die durchgängige Verwendung von Magnesiumoxid als Bleichalkali in der P- und FAS-Stufe.

In Abbildung 3.12 werden die Bleichergebnisse von MagBu 18 mit unterschiedlicher Silikateinsatzmenge dargestellt. Der Faserstoff wurde in der P-Stufe 180 min bei 80 °C mit 3 % Peroxid, 2 % MgO und einer Stoffdichte von 20 % gebleicht.

In der FAS-Stufe betrug der FAS-Einsatz 1 % und die Silikat- und MgO-Einsatzmenge 0,5 %. Die Bleichtemperatur von 99,5 °C wurde bei einer Stoffdichte von 10 % 30 min lang gehalten.

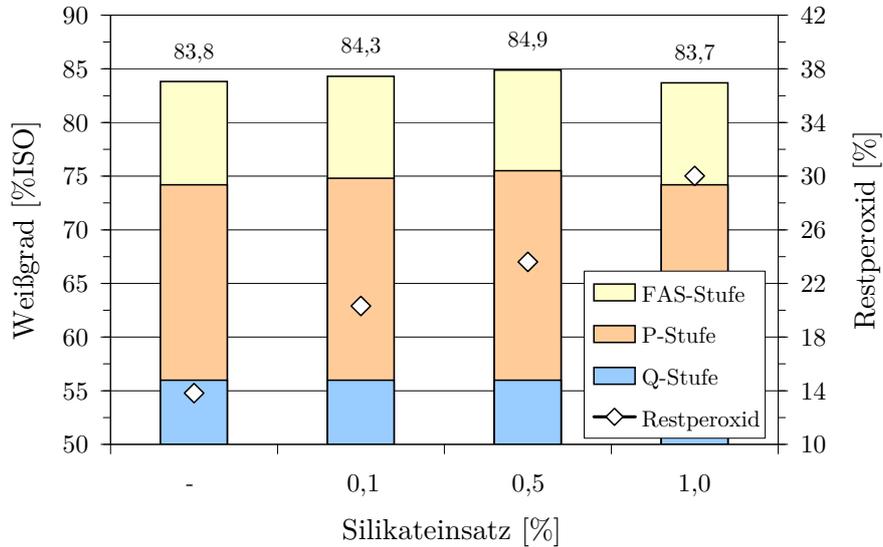


Abbildung 3.12: Bleichvorversuche an MagBu 18 zum Silikateinsatz

Der unterschiedliche Silikateinsatz in der P-Stufe (0–1 %) wirkt sich nur unwesentlich auf den Weißgrad aus. In den Vorversuchen werden nach der Peroxidstufe Weißgrade von 74,2–75,5 %ISO erreicht. Steigende Silikateinsatzmengen bewirken höhere Restperoxidmengen im Bleichfiltrat. Allerdings ist auch ohne Silikat ein Restperoxidgehalt von fast 14 % vorhanden, so dass man von einem stabilisierten Bleichsystem ausgehen kann.

Bei der magnesiumbasierten Peroxidbleiche eines Holzstoffes (TMP) sind Ausfällungen des Silikats unkritisch (LeFevre und Moran, 1996, Harrison et al., 2008) und moderate Einsatzmengen zu vertreten. Werden die Bleichfiltrate hingegen in die Chemikalienrückgewinnung eines Kocherkreislaufes eingebunden, dann ist davon auszugehen, dass es bei höherem Silikatangebot an den Eindampfflächen zu Ablagerungen kommen kann. Um diese Probleme zu vermeiden, wurde die Peroxidstufe der Bleichgroßcharge MagBu 18 silikatfrei durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.3.4).

Die Weißgrade nach der FAS-Stufe liegen zwischen 83,7 %ISO und 84,9 %ISO, wobei sich die Weißgradunterschiede nach der P-Stufe im gleichen Maße über die FAS-Stufe fortsetzen. Die Wirksamkeit der MgO-basierten FAS-Stufe, mit einem durchschnittlichen Weißgradzugewinn von 9,5 Prozentpunkten, ist bei dieser Bleichsequenz besonders hervorzuheben. Möglicherweise wirkt sich das

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

ausgewogene pH-Wert-Profil in dieser Bleichstufe besonders vorteilhaft aus. Die Anfangs-pH-Werte liegen bei 9,2 und sinken über die Bleichdauer auf Werte von ca. 7.

Aufbauend auf den Vorversuchen zu MagBu 18 wurde bei MgSBu 6 zunächst auf den Silikateinsatz in der P-Stufe verzichtet. Als Bleichalkali wurde reines (synthetisches) MgO mit einem Reinheitsgrad von 99 % oder technisches MgO mit einer Reinheit von 94 % eingesetzt. Neben dem Bleichverhalten der halbsauren Magnesiumbisulfittstoffe sollte unter anderem untersucht werden, inwieweit Verunreinigungen im technischen MgO die Bleichbarkeit beeinflussen. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen sind in Abbildung 3.13 dargestellt.

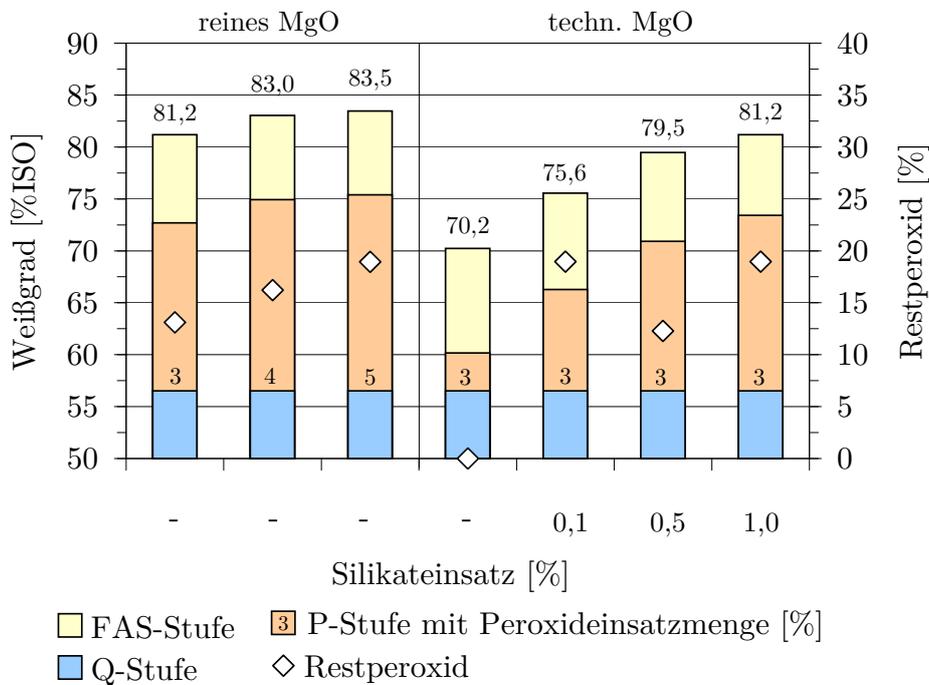


Abbildung 3.13: Vorversuche zur Bleichbarkeit von Faserstoff MgSBu 6

Da laut Strunk (1987) zu Beginn der Hochtemperaturbleiche von Holzstoffen bereits nach wenigen Minuten über 96 % der endgültigen Weiße erreicht werden, wurde gegenüber den Vorversuchen MagBu 18 die Retentionszeit in der P-Stufe auf 90 min verkürzt. Temperatur (80 °C), Stoffdichte (20 %) und MgO-Einsatz (2 %) blieben konstant. Die Bleichbedingungen der FAS-Stufe richteten sich nach den Vorversuchen von MagBu 18, allerdings wurde auf den Silikateinsatz komplett verzichtet.

Die Versuche mit reinem MgO wurden mit unterschiedlichen Peroxideinsatzmengen (3–5 %) durchgeführt. Mit einem Peroxideinsatz von 3 % lässt sich der Faserstoff auf einen finalen Weißgrad von 81,2%ISO bleichen. Durch Steigerung der Peroxidmenge auf 5 % kann das Bleichergebnis um 2,3 Weißgradpunkte verbessert werden. Restperoxidgehalte von über 10 % deuten auf einen stabilisierten Bleichansatz hin. Vergleichbare Weißen, wie bei MagBu 18, können nur mit erhöhtem Peroxideinsatz realisiert werden.

Um eine mögliche Umsetzung auf industrielle Ebene zu erleichtern, wurden weitere Untersuchungen mit technischem MgO zur Peroxid- und FAS-Bleichstufe durchgeführt. Der P-Stufe wurden unterschiedliche Silikatmengen hinzugefügt (siehe Abbildung 3.13, rechte Seite).

Ohne Silikateinsatz zeigt die Peroxidstufe nahezu keine Wirksamkeit. Es ist lediglich ein Weißgradanstieg von 3,5 Weißgradpunkten zu beobachten. Das eingesetzte Peroxid wird in der Bleiche zersetzt und ist im Filtrat nicht mehr nachweisbar. Erst über steigende Silikateinsatzmengen kann die Bleichwirkung des Peroxids verbessert werden. Mit 1,0 % Silikat wird der Bleichansatz soweit stabilisiert, dass sich der finale Weißgrad von 81,2%ISO auf gleichem Niveau bewegt wie bei der Bleichvariante mit reinem MgO. Gegenüber dem unstabilisierten Ansatz verbessert sich das Bleichergebnis nach der P-Stufe um 13,2 Weißgradpunkte.

Die Bleichwirksamkeit der FAS-Stufe wird durch die technische MgO-Qualität nicht negativ beeinträchtigt, was die von Kronis (1992) und Patt et al. (1996) beschriebene Unempfindlichkeit des FAS gegenüber metallinduzierten Zersetzungsreaktionen bestätigt. Die Wirksamkeit der FAS-Stufe liegt bei 7,8–10 Weißgradpunkten. Je höher der Weißgradgewinn in der Peroxidstufe, desto geringer der Zugewinn in der darauffolgenden FAS-Stufe.

3.2.3.2 Untersuchungen zur Peroxidbleiche mit technischem MgO am Buchenfaserstoff MgSBu 6

Stellvertretend für die halbsauer aufgeschlossenen Buchenfaserstoffe sollten am Faserstoff MgSBu 6 die optimalen Bleichbedingungen mit technischem MgO in der P-Stufe ermittelt werden. In Vorversuchen zeichnete sich bereits deutlich der bleichmindernde Einfluss des technischen MgO ab.

Zunächst wurde mittels Flammen-AAS der Metallgehalt der Buchenhackschnitzel, der Faserstoffe nach den verschiedenen Behandlungsstufen und der beiden MgO-Qualitäten bestimmt (Tabelle 3.15).

Die Metallgehalte der unbehandelten sowie der aufgeschlossenen und zerfaserten Buchenhackschnitzel bewegen sich im Rahmen der in der Literatur angegebenen Werte (Le et al., 2002, Paasch, 2006). Durch die Komplexbild-

Tabelle 3.15: Metallgehalte der Roh- und Faserstoffe

	Ca [ppm]	Mg [ppm]	Mn [ppm]	Fe [ppm]	Cu [ppm]
Buchen-HS	1401	418	22	16	1
MgSBu 6	950	1604	35	69	7
MgSBu 6 Q	870	1481	2	7	2
MgSBu 6 QP*	766	2672	1	9	2
MgSBu 6 QPFAS*	701	2649	1	11	1
MgO rein	5165	472777	18	51	8
MgO techn.	14400	467853	376	2301	14

* Die Bleichgroßcharge wurde mit reinem MgO durchgeführt, siehe Tabelle 5.8

nerbehandlung mit DTPA wird der Gehalt an Übergangsmetallen signifikant gesenkt. Die als bleichstabilisierend wirkenden Magnesiumionen werden durch die Q-Stufe nur unwesentlich entfernt, was vermutlich insgesamt zum guten Bleichverhalten dieser Stoffe beiträgt. Es ist davon auszugehen, dass eine saure Wäsche das gesamte Metallprofil im Faserstoff absenkt und das Bleichverhalten eher ungünstig beeinflusst.

Die beiden als Bleichalkali eingesetzten MgO-Sorten weisen eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung auf. Ausgeprägte Peroxidzersetzungreaktionen, bei nicht hinreichend stabilisierten Bleichansätzen, können über den hohen Gehalt an Übergangsmetallen im technischen MgO erklärt werden (Abbildung 3.13). Neben Mangan und Eisen wird außerdem eine nicht unerhebliche Menge an Calciumionen in den Bleichprozess eingetragen. Bei der Stabilisierung mit Natriumsilikat kann dies wiederum zu Scalingproblemen führen (LeFevre und Moran, 1996).

Um optimale Bedingungen bei der Bleiche mit technischem MgO zu ermitteln, wurde mit einem vollfaktoriellen Versuchsdesign der Effekteinfluss unterschiedlicher Faktoren auf das Bleichergebnis untersucht. Neben der Zeit und Temperatur wurde die Einsatzmenge an Silikat und MgO variiert. In Tabelle 3.16 sind die konstanten und veränderlichen Versuchsparameter dargestellt.

Aufgrund des weit aufgespannten Faktorraumes und der Vielzahl von Versuchen ist eine genaue Beschreibung der Effekteinflüsse und Wechselwirkungen möglich. In Abbildung 3.14 werden die Weißgrade in Abhängigkeit der veränderten Versuchsparameter, ohne die Mittelpunktversuche, dargestellt. Die Silikateinsatzmenge hat einen deutlichen Einfluss auf den Weißgrad. Bei allen

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Tabelle 3.16: Vollfaktorielles Versuchsdesign MgSBu 6

Faserstoff MgSBu 6						
Anzahl der Versuche: n = 54 + 3 Mittelpunktsversuche						
Faktoreinstellungen						
Silikat	[%]	0,1	-	0,5	-	0,9
MgO techn.	[%]	1	-	1,75	-	2,5
Temperatur	[°C]	75	-	80	-	85
Zeit	[min]	90	-	180		
Konstante Parameter: H ₂ O ₂ = 3 %; SD = 20 %						

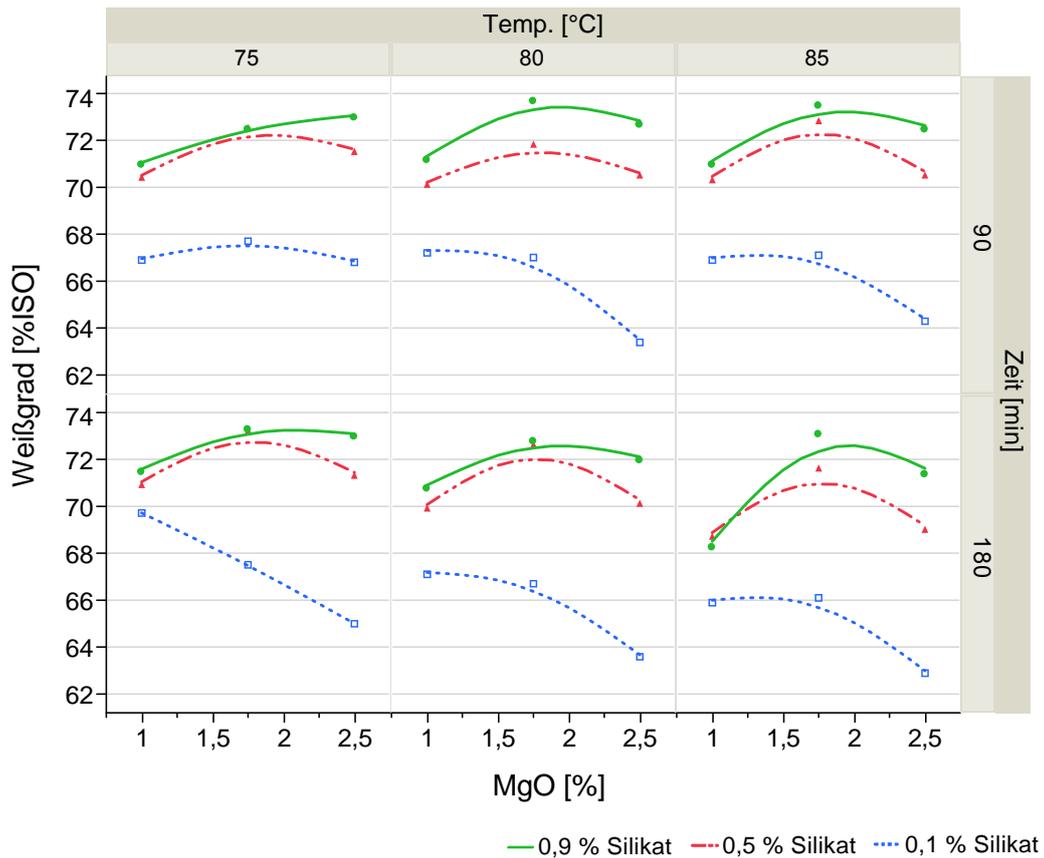


Abbildung 3.14: Weißgrad nach der P-Stufe in Abhängigkeit von der Temperatur, der Zeit und dem MgO- und Silikateinsatz

Zeit - und Temperaturabstufungen ist die Wirksamkeit des Silikats mit steigender Einsatzmenge erkennbar. Gegenüber der nichtstabilisierten Bleiche können bereits geringste Mengen an Natriumsilikat (0,1 %) die Wirksamkeit der Peroxidstufe um 6 Weißgradpunkte verbessern (vgl. Vorversuche, Abbildung 3.13). Der Weißgradzugewinn bei höheren Einsatzmengen an Silikat (0,5 % zu 0,9 %) fällt nicht mehr so drastisch aus wie bei niedrigen Dosierungen. Bei Steigerung der Silikateinsatzmenge von 0,1 % auf 0,5 % wird das Bleichergebnis um bis zu 7 Weißgradpunkte verbessert.

Daneben ist die Abstimmung des Silikat- und MgO-Einsatzes von Bedeutung. Der Weißgrad durchläuft in Abhängigkeit von der Chemikalieneinsatzmenge ein Optimum. Zu geringe Silikatmengen führen bei steigenden MgO-Zugabemengen zu einer stetigen Abnahme des Weißgrades.

Dieses Phänomen lässt sich höchstwahrscheinlich mit der Perhydroxylanionkonzentration und den metallkatalytischen Zersetzungsreaktionen des Peroxids erklären. Wird dem Bleichansatz zu wenig MgO hinzugegeben, dann bilden sich aufgrund des niedrigen pH-Profiles über die Bleichdauer weniger bleichwirksame Perhydroxylanionen. Die Bleichwirksamkeit des Peroxids wird nicht im vollen Umfang genutzt. Auf der anderen Seite werden aber auch weniger schädliche Übergangsmetalle in das System eingetragen und daher ist eine Stabilisierung mit weniger Silikat möglich. Die stabilisierenden Effekte werden mit steigenden MgO-Mengen noch deutlicher. Offensichtlich stellt sich die optimale MgO/Silikat-Einsatzmenge über die Perhydroxylanionenbildung, bedingt durch den pH-Wert über die Bleichdauer, und die metallinduzierten Zersetzungsreaktionen am Peroxid ein. Die Bleichdauer und Temperatur sind bei ausreichender Stabilisierung von untergeordneter Bedeutung.

Inwieweit sich der Restperoxidgehalt auf den Weißgrad bei einer Bleichtemperatur von 80 °C auswirkt, wird in Abbildung 3.15 dargestellt.

Über die Bleichdauer ergeben sich nur minimale Weißgradunterschiede, die auf die natürliche Streuung der Meßwerte zurückgeführt werden können. Beim Restperoxidgehalt wird allerdings der Unterschied über die Bleichdauer deutlich. Bei längerer Bleichdauer und ausreichender Stabilisierung liegen die Restperoxidgehalte in diesen Bleichansätzen um 7–10 Prozentpunkte niedriger als bei der vergleichbaren 90 min-Bleiche. Faserstoff MgSBu 6 weist bei einem Restperoxidgehalt von ungefähr 10–15 % ein Weißgradoptimum auf. Von Strunk (1987) und Kordsachia (2010) werden für die Bleiche von Holz- und Hochausbeutefaserstoffe erfahrungsgemäß ähnliche Restperoxidgehalte angegeben, um einer Alkalivergilbung, verbunden mit einem Weißgradabfall, entgegenzuwirken.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

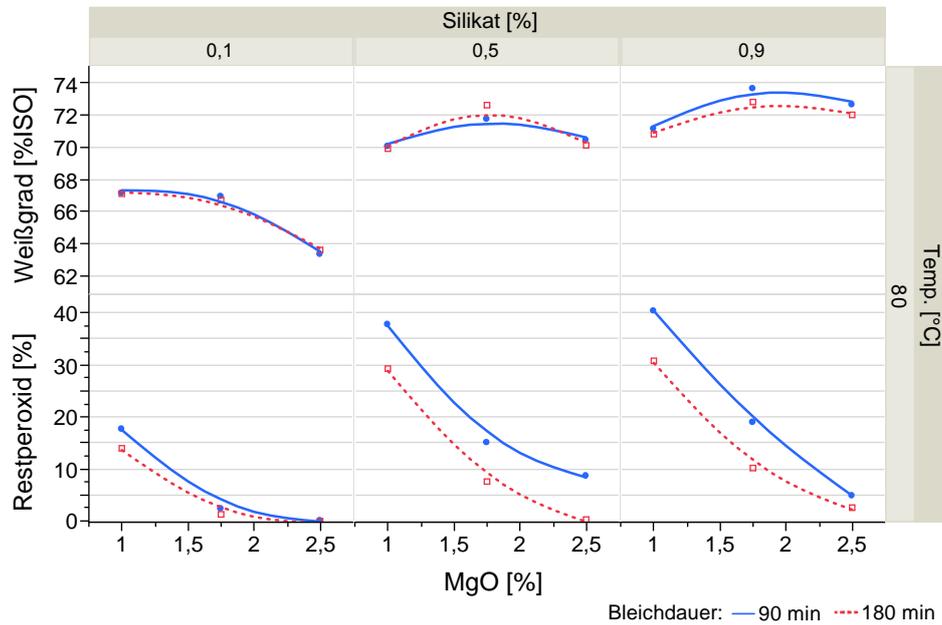


Abbildung 3.15: Weißgrad und Restperoxidgehalt in Abhängigkeit von der Zeit, der MgO- und Silikateinsatzmenge bei einer Temperatur von 80 °C

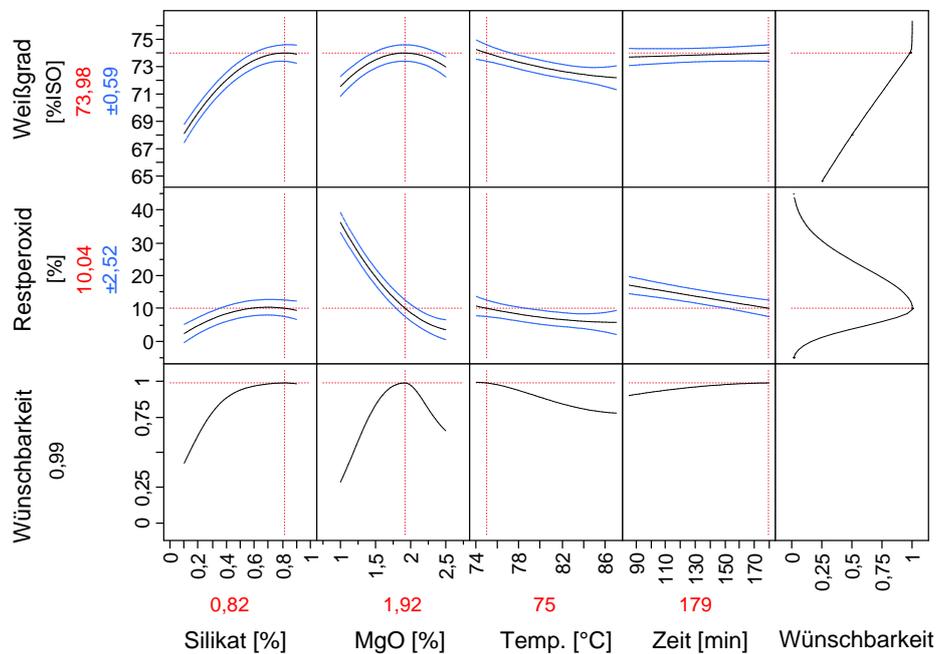


Abbildung 3.16: MgSBu 6 optimierte Bleichbedingungen der P-Stufe mit techn. MgO

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

In einem weiteren Schritt wurde das Bleichsystem hinsichtlich des Weißgrades und Restperoxidgehaltes optimiert. Der Weißgrad sollte bei einem Restperoxidgehalt von 10 % maximiert werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.16 dargestellt.

Über einen Wünschbarkeits-Algorithmus wird mit der statistischen Versuchsplanungs- und Auswertungssoftware JMP 8.0 die Optimierung einer oder mehrerer Zielgrößen erreicht. Dabei fließen in das quadratische Beschreibungsmodell alle Faktoren sowie deren Wechselwirkungen und kreuzweisen Verknüpfungen mit ein. Um die Vorhersageformel an die Versuchsergebnisse anzupassen, jedoch ein „over-fit“ zu vermeiden, wurde eine rückwärtsgerichtete schrittweise Regression durchgeführt, bei der nicht signifikante Terme von der Auswertungssoftware entfernt wurden ($P > 0,1$). Die Anpassung an die Zielgrößen Weißgrad und Restperoxidgehalt ist mit $r^2 > 0,96$ außerordentlich hoch, was für eine sehr gute Modellierung des untersuchten Bleichsystems spricht (siehe Tabelle 3.17).

Tabelle 3.17: Korrelationskoeffizienten und P-Werte der Vorhersageformeln für den Weißgrad und Restperoxidgehalt bei der Bleiche von MgSBu 6

Skalierte Faktoren	Weißgrad		Restperoxid	
	Schätzer	P-Wert	Schätzer	P-Wert
Achsenabschnitt	71,96	<0,0001	11,68	<0,0001
Silikat	2,93	<0,0001	6,00	<0,0001
Silikat × Silikat	-1,84	<0,0001	-3,60	<0,0001
Silikat × MgO	1,19	<0,0001	-3,38	<0,0001
MgO × MgO	-1,65	<0,0001	6,41	<0,0001
Temp.	-0,61	<0,0001	-2,08	<0,0001
Temp. × Zeit	-0,42	<0,0005	-	-
Zeit	-0,20	<0,0329	-2,44	<0,0001
Silikat × Temp.	0,24	<0,0776	-	-
MgO	-0,12	0,2813	-13,17	<0,0001
Silikat × Zeit	-	-	-1,60	0,0013
R^2	0,961		0,967	
$R^2_{korrigiert}$	0,949		0,956	

Für die optimierte P-Stufe ergibt sich für den Faserstoff MgSBu 6 ein Silikatmenge von 0,82 % und ein technischer MgO-Einsatz von 1,92 % bei einer Behandlungsdauer von 179 min bei 75 °C (Abbildung 3.16). Die Anwendung dieser Bleichbedingungen ergab einen Weißgrad von 73,5 %ISO und einen Restperoxidgehalt von 11,4 %. Beide Ergebnisse stimmen mit den Vorhersagewerten sehr gut überein.

Die Bleiche mit technischem MgO ist bei ausreichender Stabilisierung mit

Natriumsilikat möglich und es können vergleichbare Weißgrade wie bei der Bleiche mit reinem MgO erzielt werden.

3.2.3.3 Untersuchungen zur Peroxidbleiche mit reinem MgO am Buchenfaserstoff MgSBu 5

Um die Probleme die bei der Bleiche mit Natriumsilikat entstehen können zu vermeiden, wurde an Faserstoff MgSBu 5 untersucht, welche Faktoreinstellungen in der Peroxidstufe mit reinem MgO idealerweise zu wählen sind. Neben dem Weißgrad und Restperoxidgehalt nach der P-Stufe wurde das Bleichsystem auch hinsichtlich des Weißgrades nach der FAS-Stufe optimiert. Mit einem vollfaktoriellen Versuchsdesign konnte der Effekteinfluss von Peroxid, MgO und Zeit nachgewiesen werden. Die wesentlichen Aufschlussdaten und die im vollfaktoriellen Versuchsdesign untersuchten Faktoren sind in Tabelle 3.18 bzw. 3.19 dargestellt.

Tabelle 3.18: Aufschlussbedingungen des Faserstoffes MgSBu 5

Gesamt-SO ₂ /otro Holz	[%]	16,0
SO ₂ /MgO _{aktiv}		3,48
T _{max}	[°C]	137
pH _{Anfang}		2,3
Ausbeute n. Refiner	[%]	80,8
Weißgrad	[%ISO]	55,0

In Abbildung 3.17 werden die Weißgrade und Restperoxidgehalte nach der P-Stufe ohne Mittelpunktversuche dargestellt. Steigende Peroxideinsatzmengen verbessern das Bleichergebnis um bis zu 6 Weißgradpunkte. Mit 5 % Peroxid wird ein maximaler Weißgrad von fast 76 %ISO erzielt. Die bleichsteigernde Wirkung des Peroxids wurde bereits von vielen Forschern für die unterschiedlichsten Faserstoffe hervorgehoben (Suess, 1982, Liebergott et al., 1987, Zeinaly et al., 2009, Suess, 2010) und ist in der Praxis immer ein Kompromiss zwischen geforderter Weiße und Peroxidverbrauch.

Der Weißgrad durchläuft innerhalb der verschiedenen Peroxidabstufungen ein Optimum und ist abhängig von der eingesetzten MgO-Menge. Die optimale Einsatzmenge bewegt sich zwischen 1,75 % und 2,5 %. Innerhalb der Abstufungen liegt die Schwankungsbreite bei bis zu 4 Weißgradpunkten, was wiederum den Effekteinfluss des MgO unterstreicht (siehe Tabelle 3.20). Wie bereits in den Optimierungsversuchen mit technischem MgO beschrieben (Kapitel 3.2.3.2), fällt auch hier das Weißgradoptimum mit einem Restperoxidgehalt von 5–12 % zusammen. Die Bleichdauer hat auf den Weißgrad

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Tabelle 3.19: Vollfaktorielles Versuchsdesign MgSBu 5

Faserstoff MgSBu 5								
Anzahl der Versuche: n = 32 + 3 Mittelpunktsversuche								
Faktoreinstellungen								
H ₂ O ₂	[%]	2	-	3	-	4	-	5
MgO synth.	[%]	1,0	-	1,75	-	2,5	-	3,25
Zeit	[min]	90	-	180				
Konstante Parameter P-Stufe: Temp. = 80 °C; SD = 20 %								
Konstante Parameter FAS-Stufe: FAS = 1 %; MgO = 0,5 %								
Temp. = 99,5 °C; Zeit = 30 min; SD = 10 %								

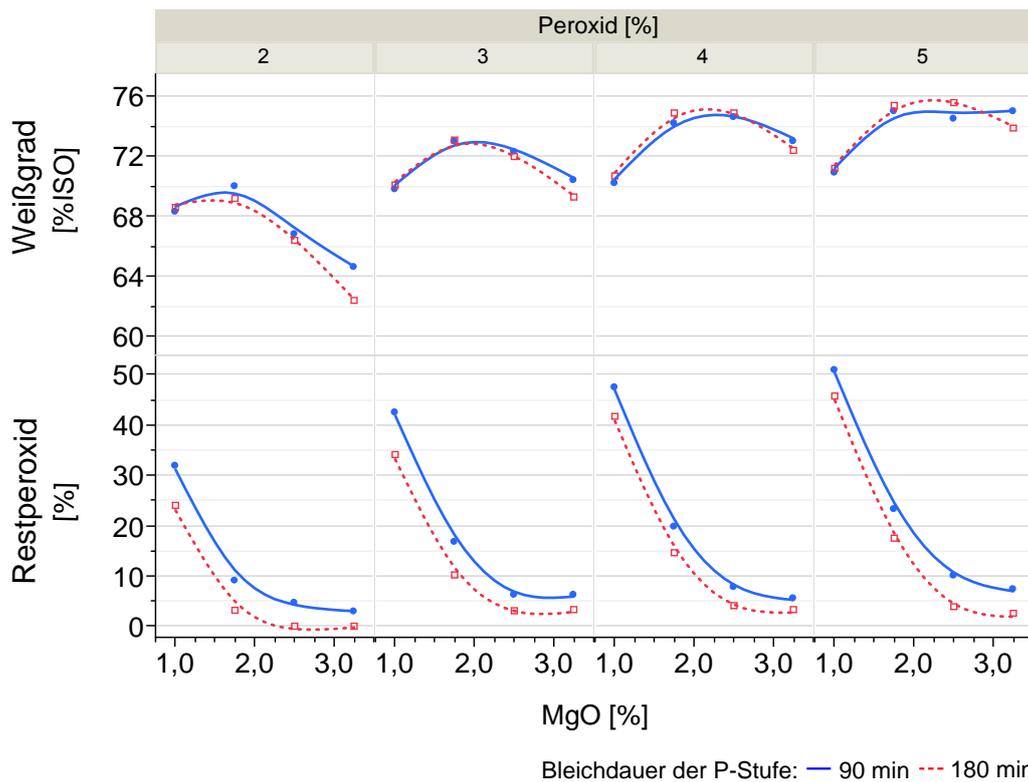


Abbildung 3.17: Weißgrad und Restperoxidgehalt nach der P-Stufe in Abhängigkeit von der Bleichdauer, dem Peroxid- und MgO-Einsatz

keinen und auf den Restperoxidgehalt nur einen geringfügigen Einfluss. Die Restperoxidgehalte bei längerer Bleichdauer liegen im Durchschnitt um 5 Prozentpunkte niedriger. Die Wirksamkeit der Peroxidstufe bewegt sich je nach Parametereinstellungen in einem Bereich von 7,1–20,3 Weißgradpunkten und macht das große Optimierungspotenzial dieser Bleichstufe deutlich.

Inwieweit die finale Weiße durch die Peroxidstufe beeinflusst wird, sollte mit einer abschließenden FAS-Stufe untersucht werden. In Tabelle 3.19 sind die konstanten Bleichbedingungen der FAS-Stufe aufgeführt. Der Weißgradverlauf nach der FAS-Stufe richtet sich maßgeblich nach den Ergebnissen der vorangegangenen Peroxidstufe (Abbildung 3.18).

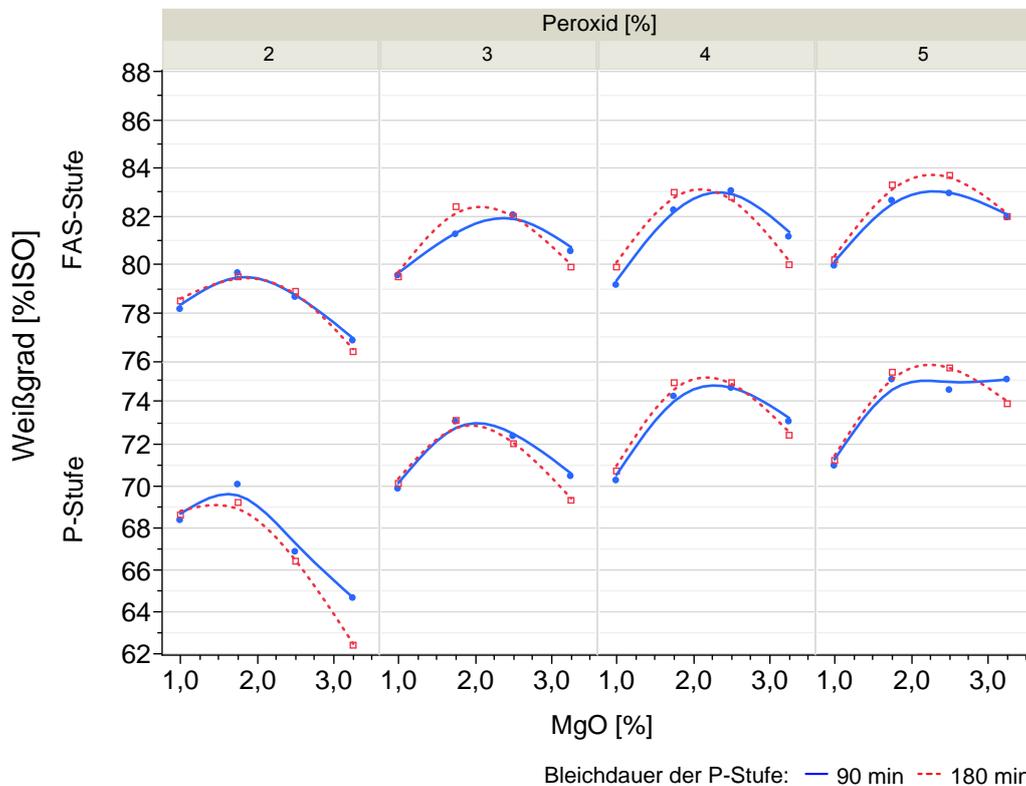


Abbildung 3.18: Weißgrad nach der P- und FAS-Stufe in Abhängigkeit von der Bleichdauer, dem Peroxid- und MgO-Einsatz

Mit dieser Bleichstufe kann der Weißgrad nocheinmal um 8–10 Prozentpunkte angehoben werden. Bei optimalen MgO/Peroxid-Einstellungen lässt sich der Faserstoff auf Weißgrade von 80,0–83,7 %ISO bleichen.

Die Bleichdauer in der Peroxidstufe ist für den Weißgrad nach der FAS-Stufe nicht signifikant. Die Versuchsergebnisse der beiden Temperaturreihen liegen

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

sehr eng beieinander und können auf die natürliche Schwankungsbreite der Messwerte zurückgeführt werden.

Die Optimierung der Bleiche kann hinsichtlich der Zielgrößen Weißgrad P-Stufe, Restperoxidgehalt und Weißgrad FAS-Stufe unter Berücksichtigung verschiedener Aspekte erfolgen. Um die Bleichkosten in Grenzen zu halten, wurde eine Weißgradoptimierung bei 3 % Peroxid durchgeführt, wobei der Restperoxidgehalt einen Zielwert von 10 % einnehmen sollte. Die Berechnung der optimalen Faktoreinstellungen ergibt einen MgO-Einsatz von 2,06 % und eine Bleichdauer von 102 min (Abbildung 3.19).

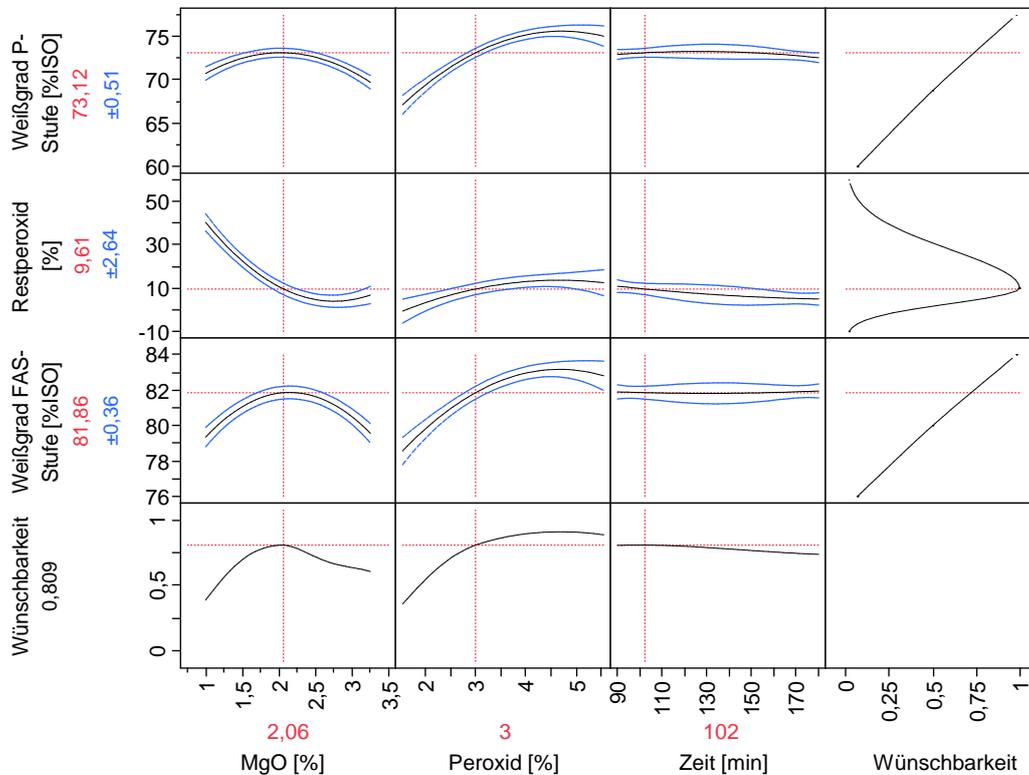


Abbildung 3.19: Optimierte Bleichbedingungen bei 3 % Peroxideinsatz

Mit diesen Faktoreinstellungen wird ein Weißgrad von $81,9 \pm 0,36$ %ISO nach der FAS-Stufe berechnet, der mit den Ergebnissen der Bleichvoruntersuchungen am Faserstoff MgSBu 6 sehr gut übereinstimmt (siehe Kapitel 3.2.3.1). Findet bei der eingesetzten Peroxidmenge keine Restriktion statt und das Bleichsystem wird unter gleichen Bedingungen erneut optimiert, dann sind eine MgO-Menge von 2,28 %, ein Peroxideinsatz von 4,79 % und eine Bleichdauer von 103 min als ideale Parametereinstellungen zu wählen. Der berechnete

Weißgrad des Q-P-FAS-gebleichten Faserstoffes wird mit $83,3 \pm 0,47\%$ ISO und der Restperoxidgehalt mit $9,6 \pm 3,46\%$ angegeben.

Wiederum andere Parametereinstellungen ergeben sich, wenn alle drei Zielgrößen maximiert werden. Demnach kommt man mit einem MgO-Einsatz von 1,56 %, einer Peroxidmenge von 4,52 % und einer Bleichdauer von 90 min auf einen finalen Weißgrad von $82,2 \pm 0,41\%$ ISO bei einer Restperoxidmenge von $28,3 \pm 3,01\%$.

Das Beschreibungsmodell des untersuchten Bleichsystems weist mit $r^2 > 0,95$ für alle Zielgrößen eine sehr gute Modellierbarkeit auf (Tabelle 3.20). Wie schon bei der Bleichoptimierung mit technischem MgO wurden nicht signifikante Terme mit einem P-Wert $> 0,1$ vom Modell entfernt.

Tabelle 3.20: Korrelationskoeffizienten und P-Werte der Vorhersageformeln für den Weißgrad (P- und FAS-Stufe) und Restperoxidgehalt bei der Bleiche von MgSBu 5

Skalierte Faktoren	Weißgrad P		Restperoxid		Weißgrad FAS	
	Schätzer	P-Wert	Schätzer	P-Wert	Schätzer	P-Wert
Achsenabschn.	74,56	<0,0001	7,80	0,0009	82,53	<0,0001
H ₂ O ₂	3,38	<0,0001	4,23	<0,0001	1,77	<0,0001
MgO × H ₂ O ₂	2,07	<0,0001	-3,97	0,0018	0,83	<0,0001
MgO × Zeit	-0,35	0,0441	-	-	-	-
MgO × MgO	-2,89	<0,0001	14,96	<0,0001	-2,42	<0,0001
H ₂ O ₂ × H ₂ O ₂	-1,91	<0,0001	-3,32	0,0282	-1,07	<0,0001
MgO	-0,08	0,6574	-17,2	<0,0001	0,22	0,0697
Zeit	-0,13	0,3248	-3,2	<0,0001	-	-
R ²	0,966		0,960		0,951	
R ² _{korrigiert}	0,954		0,946		0,934	

3.2.3.3.1 Untersuchungen zur FAS-Bleiche

Im Anschluss an die Bleichoptimierung der P-Stufe wurde untersucht, in welchem Maße die Temperatur, Zeit, FAS- und MgO-Einsatzmenge die Wirksamkeit der FAS-Bleichstufe beeinflussen. Als Ausgangsstoff für diese Untersuchung wurde Faserstoff MgSBu 5 unter optimierten Bleichbedingungen der P-Stufe (H₂O₂ = 3 %, MgO = 2,06 %, Zeit = 102 min) auf einen Weißgrad von 72,8%ISO gebleicht. Der Restperoxidgehalt lag bei 8,9%. Beide Ergebnisse stimmen mit den Vorhersagewerten der Bleichuntersuchungen in Kapitel 3.2.3.3 gut überein (siehe Abbildung 3.19).

Um die Effekte in der FAS-Stufe zu quantifizieren, wurde ein vollfaktorieller

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Versuchsplan mit vier zweistufigen Faktoren aufgestellt. Die Faktoreinstellungen sind in Tabelle 3.21 aufgeführt. Auf den Einsatz von Natriumsilikat als Stabilisator wurde verzichtet.

Tabelle 3.21: Vollfaktorielles Versuchsdesign MgSBu 5

Faserstoff MgSBu 5				
Anzahl der Versuche: n = 16				
Faktoreinstellungen				
FAS	[%]	0,5	-	1
MgO rein	[%]	0,1	-	0,5
Temperatur	[°C]	89,5	-	99,5
Zeit	[min]	10	-	30
Konstante Parameter FAS-Stufe: SD = 10 %				

Die Versuchsergebnisse in Abbildung 3.20 zeigen die Wirksamkeit des FAS. Je nach Parametereinstellungen werden finale Weißen von 77,1–82,3 %ISO erzielt, wobei sich das Bleichergebnis bei höheren Chemikalieneinsatzmengen hin zu höheren Weißgraden verschiebt. Die Einzel- und Kombinationseffekte des FAS- und MgO-Einsatzes sind in Tabelle 3.22 dargestellt und quantifizieren die Bleichwirksamkeit der Faktoren im beschreibenden statistischen Modell.

Die Bleichtemperatur zeigt keinen signifikanten bleichsteigernden Effekt und steht zunächst im Gegensatz zu den Ergebnissen aus früheren Untersuchungen von Daneault und Leduc (1994, 1995). Allerdings untersuchten die Autoren die Bleichbarkeit eines Holzstoffes aus Balsamfichte in einem weitaus größeren Temperaturbereich (40–80 °C), wodurch sich die unterschiedlichen Beobachtungen erklären lassen.

Die Bleichdauer fließt zwar in das Beschreibungsmodell mit ein, liegt aber mit einem Schätzer von 0,32 und einem P-Wert von 0,0334 deutlich hinter den anderen Faktoreffekten (Tabelle 3.22).

Pereira (2008) beobachtete den weißgradsteigernden Effekt des Natriumsilikats in der FAS-Bleiche eines Eukalyptus-Neutralsulfithalbzellstoffes. Gegenüber unstabilierten Bleichansätzen konnte in dessen Untersuchungen der Weißgrad mit 0,3 % Silikat um bis zu 4 Weißgradpunkte verbessert werden. Einen Erklärungsansatz hierfür bietet die pH-Wert puffernde Wirkung des Silikats in Verbindung mit Natronlauge als Bleichalkali. Bei der FAS-Bleiche mit MgO trägt vermutlich das ausgewogene pH-Profil über die Bleichdauer sowie die geringeren FAS-Verluste durch die anfänglich milden alkalischen Bedingungen zur Wirksamkeit in dieser Verfahrensauslegung bei. Mit einem

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

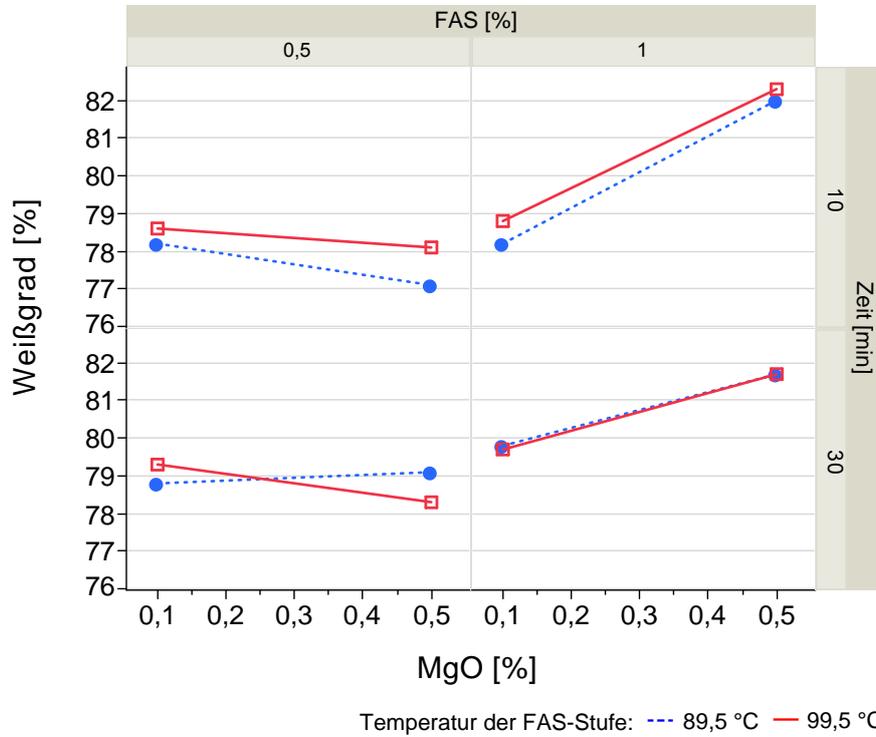


Abbildung 3.20: Weißgrad nach der FAS-Stufe in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur, der FAS- und MgO-Einsatzmenge

Tabelle 3.22: Korrelationskoeffizienten und P-Werte der Vorhersageformel für den Weißgrad der FAS-Bleiche von MgSBu 5

Skalierte Faktoren	Weißgrad FAS	
	Schätzer	P-Wert
Achsenabschnitt	79,48	<0,0001
FAS	1,04	<0,0001
FAS × MgO	0,84	<0,0001
MgO	0,56	0,0014
Zeit	0,32	0,0334
R^2	0,921	
$R^2_{korrigiert}$	0,893	

Weißgradanstieg von bis zu 9,5 Punkten ist die FAS_{MgO}-Stufe außerordentlich wirksam. Zusatzuntersuchungen bestätigten die Annahme, dass durch Silikatzugabe das Bleichergebnis nicht verbessert werden konnte (Tabelle 3.23).

Tabelle 3.23: Bleichuntersuchungen an Faserstoff MgSBu 3 zur FAS-Bleiche mit und ohne Silikatzugabe

Versuch		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
FAS	[%]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
MgO	[%]	0,5	0,5	0,5	0,75	1,0
Silikat	[%]	0,5	0,05	-	-	-
pH _{Anfang}		9,2	9,2	9,1	9,4	9,6
pH _{Ende}		7,4	7,2	7,1	7,8	9,3
Weißgrad	[%]	78,8	78,7	78,6	78,7	77,0

FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10 %

3.2.3.4 Bleiche der Buchenfaserstoffe in großer Charge

Um die Ausbeuteverluste, die Festigkeitseigenschaften und die optischen Eigenschaften genauer zu analysieren, wurden die in Kapitel 3.2.2.1 bis 3.2.2.3 aufgeführten Faserstoffe in großer Charge QPFAS-gebleicht. Die Q-Stufe wurde unter Standardbedingungen durchgeführt, wobei den Hybrid-Fiber-Stoffen Schwefelsäure zum Bleichansatz zur pH-Wert Einstellung hinzugefügt wurde. Die Wahl des Bleichalkalis der P- und FAS-Stufe richtete sich grundsätzlich nach der eingesetzten Base im Aufschluss, um eine ganzheitliche Chemikalienverwertung zu gewährleisten. Die Bleiche der magnesiumbasierten Faserstoffe erfolgte mit reinem MgO. Chemikalieneinsatz und Bleichbedingungen der Großchargen orientierten sich im Wesentlichen an den Ergebnissen der Vor- bzw. Optimierungsuntersuchungen.

Die Hybrid-Fiber- und Magnetitstoffe lassen sich ohne großen Aufwand auf Weißgrade um die 85 %ISO bleichen (Abbildung 3.21 und Tabelle 3.24). Allerdings sprechen die Hybrid-Fiber-Stoffe geringfügig besser auf die Bleichbehandlung an und HFBu 4 erzielt mit 86,4 %ISO einen Spitzenwert. Die Ausbeute nach der Kochung scheint bei allen Faserstoffen keinen signifikanten Einfluss auf die Bleichbarkeit zu haben und bestätigt das gute Ansprechverhalten der Buchenfasern auf die Bleiche. Ungeachtet des niedrigen Weißgrades nach der Kochung lässt sich MagBu 18 auf 85 %ISO bleichen. Der im Vergleich zu den anderen Magnetitstoffen geringere Weißgrad nach der Kochung (bis zu 5,4 Weißgradpunkte) wird über die Bleiche kompensiert und

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

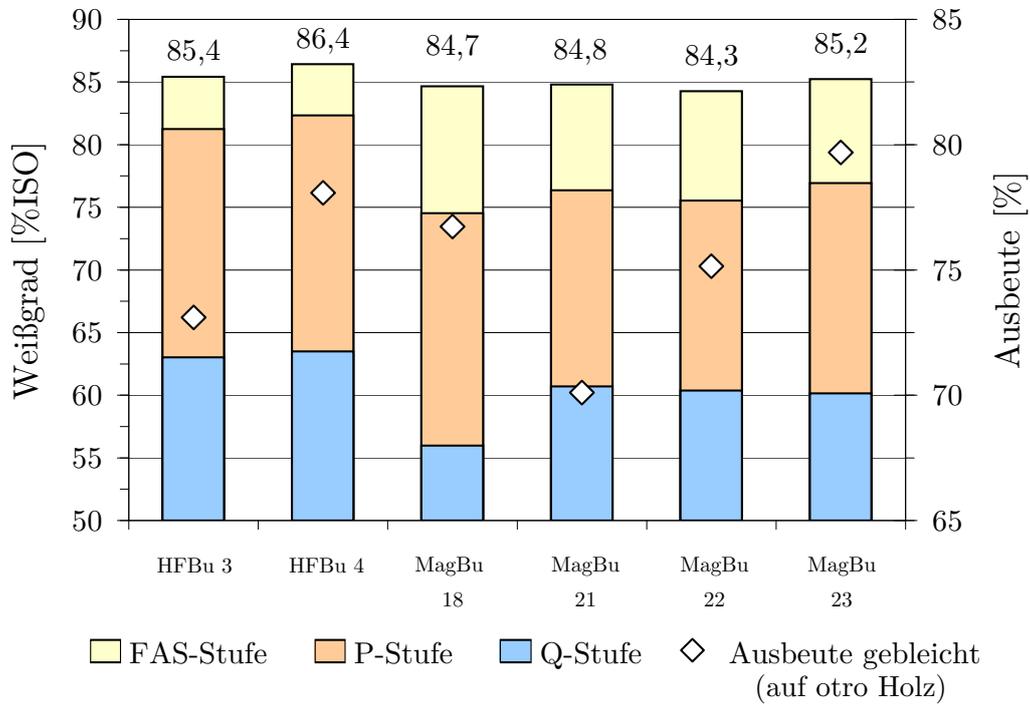


Abbildung 3.21: Weißgrade der Hybrid-Fiber- und Magnesiumfaserstoffe über die verschiedenen Bleichstufen

Tabelle 3.24: Wichtigste Kenndaten der Bleichgroßchargen der Hybrid-Fiber- und Magnesiumfaserstoffe (detailliert im Anhang in Tabelle 5.7)

	HFBu		MagBu				
	3	4	18	21	22	23	
P-Stufe: Temp. = 80 °C, Zeit = 180 min, SD = 20 %							
Silikat	[%]	2,0	2,0	-	0,5	0,5	0,5
NaOH	[%]	2,0	2,0	-	-	-	-
MgO	[%]	-	-	2,0	2,0	2,0	2,0
H ₂ O ₂	[%]	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
H ₂ O ₂ -Rest	[%]	32,9	39,9	6,4	22,9	22,5	22,5
Weißgrad	[%ISO]	81,3	82,3	74,5	76,4	75,5	76,9
FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10 %							
Silikat	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NaOH	[%]	0,5	0,5	-	-	-	-
MgO	[%]	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
FAS	[%]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Weißgrad	[%ISO]	85,4	86,4	84,7	84,8	84,3	85,2

der Faserstoff gewinnt nahezu 30 Prozentpunkte an Weiße.

Während die Peroxidstufe bei allen Stoffen ungefähr die gleiche Weißgradsteigerung hervorruft (15–18 Prozentpunkte), fällt die Wirksamkeit der FAS-Stufe sehr unterschiedlich aus. Bei den Hybrid-Fiber-Stoffen ist nur ein Weißgradgewinn von 4,1 Prozentpunkten zu erreichen und damit ist diese Bleichstufe nicht einmal halb so wirksam wie die FAS-Stufe der Magnefitstoffe. Allerdings liegen die Weißgrade der HF-Stoffe nach der P-Stufe mit 81,3 %ISO bzw. 82,3 %ISO auf einem deutlich höheren Niveau. Die Magnefitstoffe erzielen nur Werte zwischen 74,5 %ISO und 76,9 %ISO. Die FAS_{MgO}-Stufe kompensiert in ihrer Wirksamkeit (8,0–10,2 Weißgradpunkte) den niedrigeren Weißgrad der Magnefitstoffe nach der P-Stufe. Wie schon vermutet, scheint hierbei der pH-Wert-Verlauf über die Bleichdauer entscheidend zu sein.

Es ist davon auszugehen, dass bei allen Stoffen durch eine Erhöhung der Chemikalieneinsatzmenge keine weitere Verbesserung des Bleichergebnisses zu erzielen ist und der Weißgrad bei ca. 86 %ISO abdeckelt, was wiederum die geringe Wirksamkeit der FAS_{NaOH}-Stufe der Hybrid-Fiber-Stoffe erklären würde. Bei den HF-Stoffen besteht prinzipiell die Überlegung in der Peroxidstufe den Chemikalieneinsatz zu erhöhen und folglich auf die FAS-Stufe komplett zu verzichten. Zum einen werden dadurch die energetisch ungünstig hohen Temperaturen bei relativ niedriger Stoffdichte vermieden und zum anderen kann das gegenüber dem Peroxid bis zu 5-mal teurere FAS eingespart werden.

Die Restperoxidgehalte nach der Bleiche der Hybrid-Fiber-Stoffe liegen mit über 32,9 % um ca. 10 Prozentpunkte höher als die der Magnefitstoffe. Allerdings wird in diesen Bleichsequenzen auch deutlich mehr Silikat eingesetzt, was wiederum in der Chemikalienrückgewinnung zu Problemen führen kann. Die magnesiumbasierten Faserstoffe kommen aufgrund der stabilisierenden Wirkung des MgO weitestgehend ohne Silikateinsatz aus (siehe MagBu 18). Ungeachtet der zum Teil sehr hohen Bleichtemperaturen liegt der durchschnittliche Ausbeuteverlust mit 4,8 % auf das eingesetzte Holz (otro) auf akzeptablem Niveau und auch die CSB-Werte mit ca. 60 kg/t korrelieren mit den niedrigen Ausbeuteverlusten (siehe Tabelle 5.7).

Bei den halbsauren Magnesiumbisulfitfaserstoffen zeichnete sich bereits in den Vorversuchen die etwas schwierigere Bleichbarkeit ab. Die Großchargen wurden daher zum Teil unter den in Kapitel 3.2.3.3 optimierten Bedingungen gebleicht. Den höchsten Weißgrad erzielten MgSBu 3 und MgSBu 7 mit 82,3 %ISO (Abbildung 3.22 und Tabelle 3.25). Möglicherweise sind die im sauren Aufschlussmilieu ablaufenden Kondensationsreaktionen am Lignin für die schlechtere Bleichbarkeit verantwortlich. Bei einer Besetzung des α -C-Atoms der Ligninseitenkette durch Lignin- oder Extraktstofffragmente wird

der nucleophile Angriff des Perhydroxylanions in der Peroxidbleiche verhindert und die Bleichreaktion an dieser Stelle unterbunden.

Die Ausbeute nach der Kochung scheint auch bei diesen Stoffen keine Auswirkung auf die Bleichbarkeit zu besitzen. Einzig MgSBu 2 liegt vom Weißgrad deutlich hinter den anderen Faserstoffen zurück (77,5 %ISO), was mit einer nicht ausreichenden Stabilisierung in der Peroxidstufe erklärt werden kann. Ein Restperoxidgehalt war praktisch nicht nachweisbar. Zwar liegen die Restperoxidgehalte der anderen Großchargen auch unter 10 %, bei den Faserstoffen MgSBu 4–7 entsprechen die Weißgrad aber immerhin den Vorhersagewerten der vorangegangenen Bleichuntersuchungen (Abbildung 3.19). Ob ein Zusammenhang zwischen höherem Chemikalieneinsatz im Aufschluss (MgSBu 4–7 gegenüber MgSBu 1–3) und einer damit nicht notwendigen Stabilisierung der Peroxidbleiche mit Natriumsilikat besteht, kann nur spekuliert werden.

Gegenüber den Magnefitaufschlüssen sind die fast doppelt so hohen Bleichverluste (bis zu 8,7 % auf otro Holz) auffällig (siehe Anhang Tabelle 5.8). Bei ungenügender Stabilisierung tragen möglicherweise katalytische Zersetzungsprodukte des Peroxids zu einem Substanzabbau bei und erhöhen damit auch die CSB-Belastung der Bleichfiltrate.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

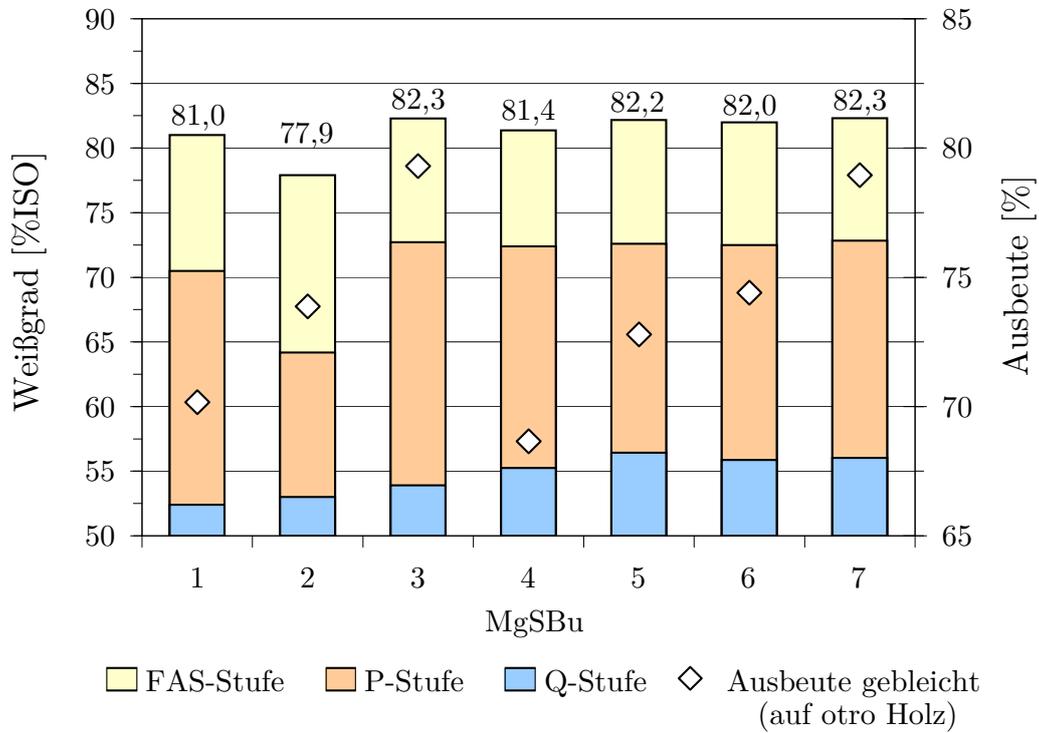


Abbildung 3.22: Weißgrade der halbsauren Magnesiumbisulfidfaserstoffe über die verschiedenen Bleichstufen

Tabelle 3.25: Wichtigste Kenndaten der Bleichgroßchargen der halbsauren Magnesiumbisulfidfaserstoffe (detailliert im Anhang in Tabelle 5.8)

		MgSBu						
		1	2	3	4	5	6	7
P-Stufe: Temp. = 80 °C, Zeit = 102 min, SD = 20 %								
Zeit	[min]	173	180	173	102	180	102	102
Silikat	[%]	0,75	-	0,75	-	-	-	-
MgO	[%]	2,15	2,0	2,15	2,1	2,1	2,1	2,1
H ₂ O ₂	[%]	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
H ₂ O ₂ -Rest	[%]	7,5	0,5	9,6	5,2	2,2	5,9	5,9
Weißgrad	[%ISO]	70,5	64,2	72,7	72,4	72,6	72,5	72,8
FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10 %								
Silikat	[%]	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-
MgO	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
FAS	[%]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Weißgrad	[%ISO]	81,0	77,9	82,3	81,4	82,2	82,0	82,3

3.2.3.5 Festigkeitseigenschaften der gebleichten Faserstoffe

Die Festigkeitseigenschaften der gebleichten Buchenfaserstoffe werden in den Abbildungen 3.23–3.37 zusammengefasst. Aufgrund der unterdurchschnittlichen Festigkeits- und Bleichergebnisse werden die sauren Calciumbisulfitfaserstoffe an dieser Stelle nicht weiter aufgeführt. Die Prüfergebnisse können den Tabellen 5.23–5.26 im Anhang entnommen werden.

Unabhängig vom Faserstoff und Ausbeutebereich wird über die Bleiche das Festigkeitsniveau mehr oder weniger stark angehoben. Die optischen Eigenschaften, wie z. B. die Opazität oder der Lichtstreuungskoeffizient, weisen erwartungsgemäß niedrigere Werte auf. Da die Bleiche mit einem Substanzabbau und mit einer Intensivierung der Faserbindungskräfte verbunden ist, fällt das spezifische Volumen gegenüber den ungebleichten Faserstoffen geringer aus. Um die wichtigsten Festigkeitseigenschaften der gebleichten Faserstoffe nach den unterschiedlichen Aufschlussystemen zu verdeutlichen, werden diese bei einer Zielausbeute nach der Kochung von 75 % und 85 % vergleichend dargestellt.

3.2.3.6 Festigkeitsvergleich der gebleichten Faserstoffe bei einer Zielausbeute nach der Kochung von 75 %

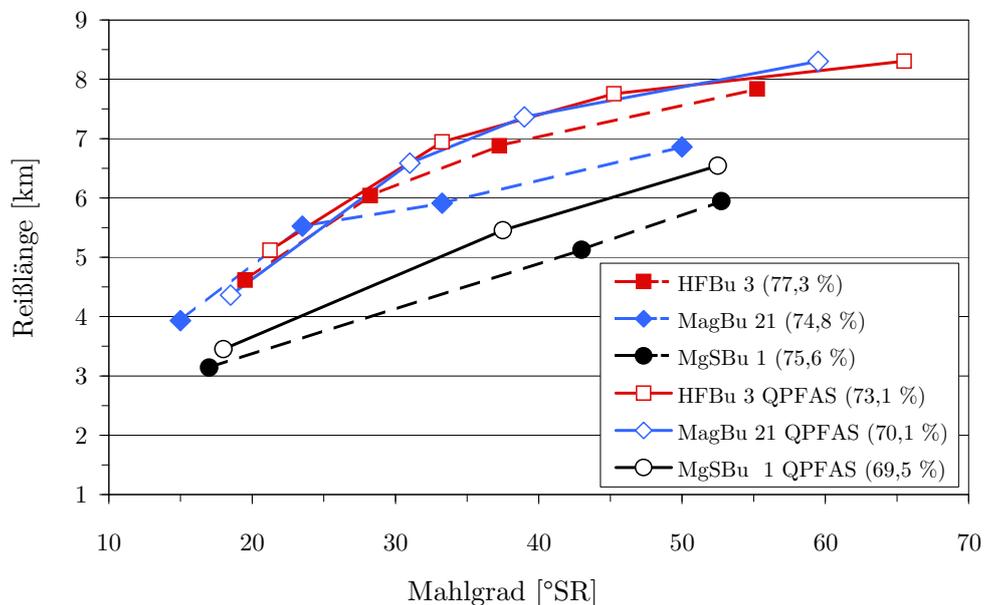


Abbildung 3.23: Reißlänge unterschiedlicher Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Zur besseren Beurteilung der Eigenschaftsänderungen durch die Bleiche, werden in den folgenden Abbildungen neben den gebleichten auch die ungebleichten Prüfergebnisse ausgewählter Faserstoffe abgebildet.

Mit der Bleichbehandlung werden die Reißlänge, die Durchreißfestigkeit und das Mahlverhalten der Stoffe verbessert (Abbildungen 3.24 und 3.25).

Die Reißlänge des Magnetitstoffs MagBu 21 wird je nach Mahleinwirkung um 600 m bis 1000 m erhöht. Bei einem interpolierten Mahlgrad von 50 °SR wird eine Reißlänge von 7,9 km erreicht. Bei den anderen Faserstoffen fällt die bleichbedingte Reißlängensteigerung etwas geringer aus.

Das Festigkeitsniveau des halbsauer aufgeschlossenen Magnesiumbisulfitfaserstoffes MgSBu 1 QPFAS liegt deutlich unterhalb der beiden anderen Faserstoffe (Reißlängenunterschiede bis zu 2 km). Offensichtlich führt die höhere Acidität der Aufschlusslösung zu einer Schädigung der Kohlenhydrate. Werden vermehrt leicht zugängliche Hemicellulosen abgebaut, dann verringert sich das Bindungsvermögen der Fasern untereinander, was in der Konsequenz zu einer Abnahme der Reißlänge führt.

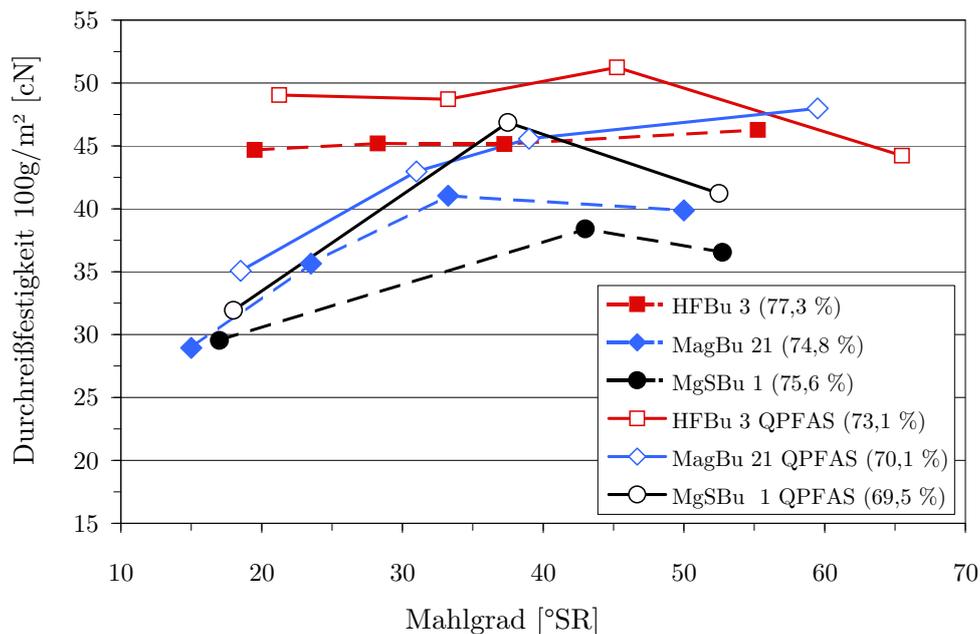


Abbildung 3.24: Durchreißfestigkeit verschiedener Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Der gebleichte Magnetitstoff MagBu 21 QPFAS erreicht das hohe Reißlängenniveau des Hybrid-Fiber-Stoffes (HFBu 3 QPFAS). Bei einer Mahldauer von 20 min weisen die beiden Faserstoffe Reißlängen von 8,3 km auf, bei entspre-

chenden Mahlgraden von 60 °SR bzw. 65 °SR. Berücksichtigt man die drei Prozent höhere Ausbeute von HFBu 3 QPFAS im Vergleich zu MagBu 21 QPFAS (Tabelle 5.10 und 5.13), würde der HF-Stoff bei gleichem Ausbeuteniveau vermutlich noch bessere Festigkeitswerte erzielen.

Die Durchreißfestigkeit wird ebenfalls durch die Bleiche verbessert, was sich bei mittleren Mahlgraden (30–45 °SR) in einem Anstieg um ca. 5 cN bemerkbar macht (Abbildung 3.24). Mit zunehmender Mahldauer nimmt die Durchreißfestigkeit allerdings wieder ab, da eine zu intensive Mahlung zu einer Schädigung der Einzelfaser führt. Von den hergestellten Faserstoffen erreicht HFBu 3 QPFAS mit 51 cN (bei 45,3 °SR) die höchste Durchreißfestigkeit und liegt damit im Vergleich zu einem konventionell sauer aufgeschlossenen und gebleichten Buchensulfitzellstoff auf geringfügig höherem Niveau. Der im Labor hergestellte Buchensulfitzellstoff wies Durchreißfestigkeitswerte von 47 cN bei einem Mahlgrad von 20 °SR auf (Patt et al., 2004a). Die Durchreißfestigkeiten eines Buchen-Kraftzellstoffes von über 80 cN wurden bei weitem nicht erreicht.

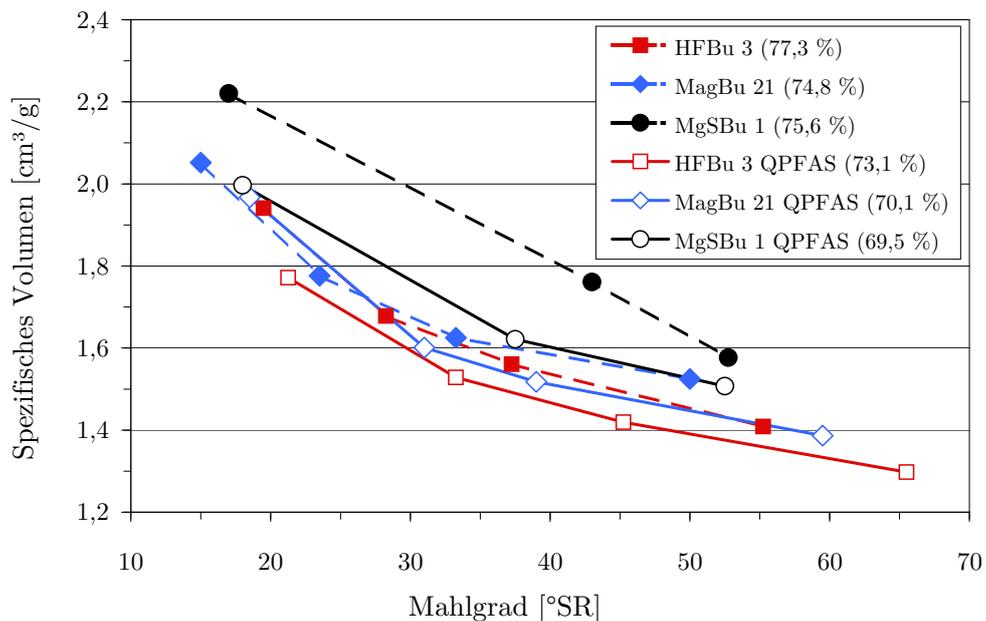


Abbildung 3.25: Spezifisches Volumen verschiedener Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

3.2.3.7 Festigkeitsvergleich der gebleichten Faserstoffe bei einer Zielausbeute nach der Kochung von 85 %

Die Reißlänge und Durchreißfestigkeit nehmen im Gegensatz zum spezifischen Volumen und den optischen Eigenschaften (wie z. B. LSK und Absorptionskoeffizient) durch die höhere Ausbeute ab. Die Bleichbehandlung führt, wie bei den bereits in Kapitel 3.2.3.6 beschriebenen Faserstoffen, zu einer Verbesserung der Festigkeitseigenschaften.

Je nach Aufmahlung ergeben sich Reißlängensteigerungen von 1 km und mehr. Im Gegensatz zu HFBu 3 QPFAS erreicht HFBu 4 QPFAS allerdings nur eine maximale Reißlänge von 7,4 km bei 58,5 °SR und liegt damit rund 1 km niedriger als der Vergleichsfaserstoff HFBu 3 QPFAS. Beide Faserstoffe trennt allerdings nur ein Ausbeuteunterschied von 5 Prozentpunkten. Bei größeren Ausbeuteunterschieden von 10 Prozentpunkten kann eine Reißlängendifferenz von bis zu 3 km auftreten (vergleiche MagBu 23 QPFAS und MagBu 21 QPFAS, Abbildung 3.26 und 3.23).

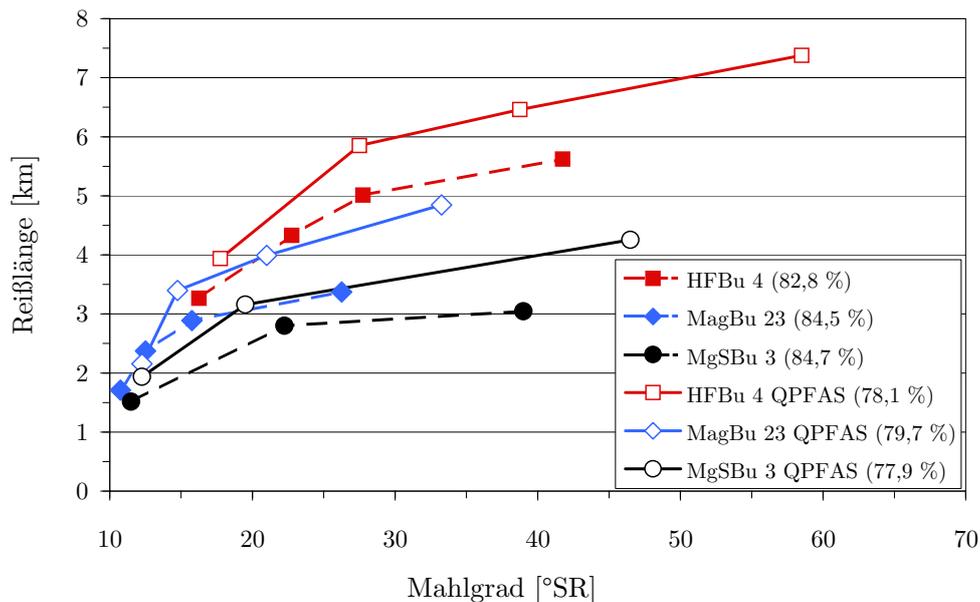


Abbildung 3.26: Reißlänge unterschiedlicher Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Die Durchreißfestigkeiten liegen ausbeutebedingt auf niedrigerem Niveau. Der Hybrid-Fiber-Stoff weist im Durchschnitt 5 cN und die magnesiumbasierten Faserstoffen bis zu 15 cN niedrigere Festigkeitswerte auf (Abbildung 3.27). Das spezifische Volumen in Abhängigkeit von der Mahleinwirkung wird in Abbildung 3.28 dargestellt.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

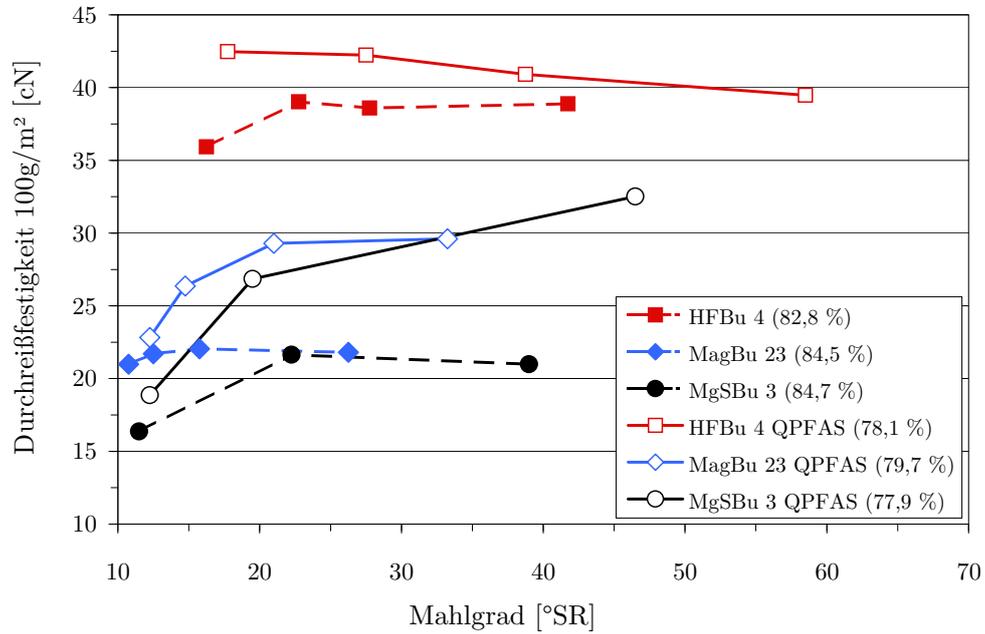


Abbildung 3.27: Durchreißfestigkeit verschiedener Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

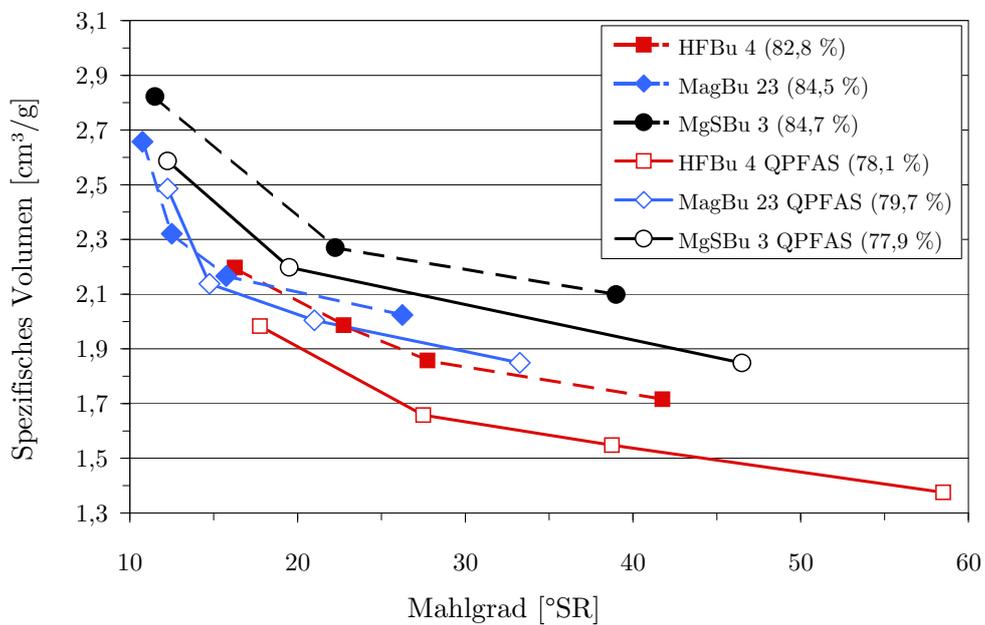


Abbildung 3.28: Spezifisches Volumen verschiedener Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Sowohl im höheren als auch im niedrigeren Ausbeutebereich kann davon ausgegangen werden, dass durch den chemischen Aufschluss, gerade bei den geringen Chemikalieneinsatzmengen, kein nennenswerter Abbau an der Faser stattfindet. Allerdings können längere Aufschlusszeiten eine weitergehende Plastifizierung der Zellwandschichten bewirken, die wiederum eine schonendere mechanische Fasertrennung begünstigen. Dementsprechend steigt im Prüfblatt der für die Durchreißfestigkeit wichtige Faseranteil gegenüber der Feinstofffraktion.

Die fraktionierte Faserlängenverteilung wurde für zwei gebleichte HF- und Magnetitstoffe mit einem FiberLab Analysator bestimmt und ist in Abbildung 3.29 dargestellt. Der Begriff Faserlänge umfasst bei dieser Betrachtung alle Gewebekomponenten im Faserstoff, außer intakte Gefäßzellen.

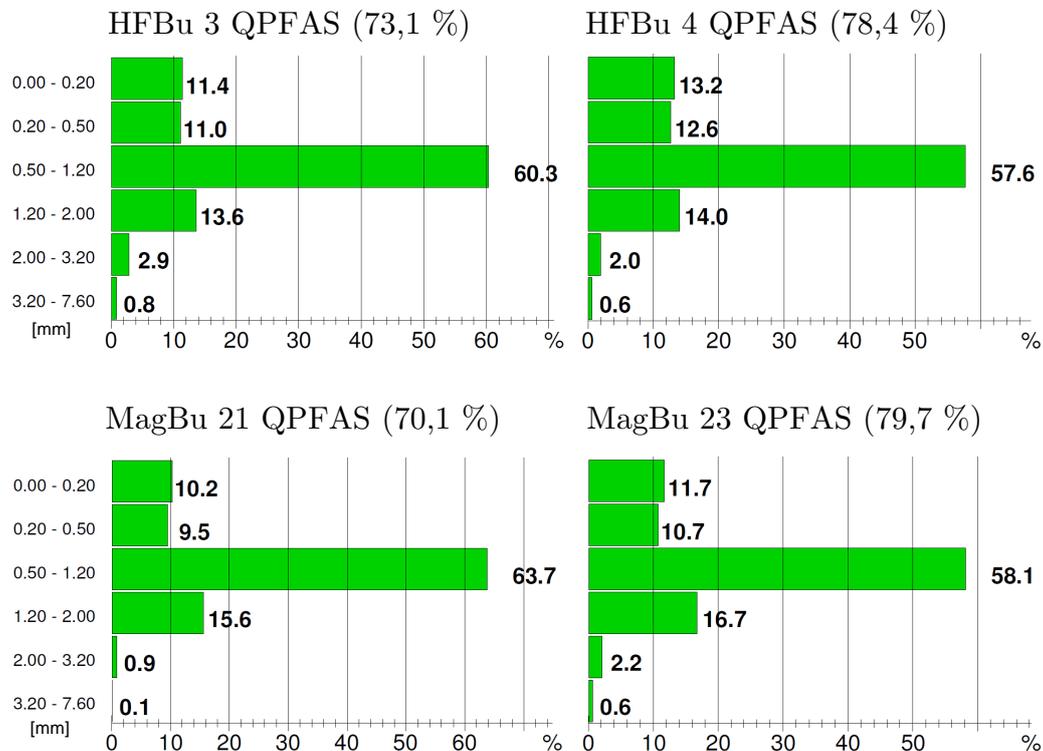


Abbildung 3.29: Faserlängenverteilung verschiedener gebleichter Buchenfaserstoffe (längengewichtet)

Sowohl der Hybrid-Fiber- als auch der Magnetitstoff weisen auf niedrigerem Ausbeuteniveau höhere Werte bei der mittleren Faserfraktion (0,5–1,2 mm) auf. Mit einer durchschnittlichen Länge von 1,04 mm sind die nativen Libri-formfasern in dieser Fraktion hauptsächlich vertreten und beeinflussen das Festigkeitsverhalten positiv. Im Gegenzug weisen die Fraktionen <0,5 mm

und $>1,2$ mm niedrigere Werte auf, was wiederum eine schonendere Fasertrennung indiziert. Bei den beiden Hybrid-Fiber-Stoffen weichen die Werte der mittleren Faserfraktionen weniger stark voneinander ab. Dies liegt sicherlich in dem geringeren Ausbeuteunterschied begründet.

Die Festigkeitseigenschaften werden allerdings auch noch durch andere Faktoren wie Fibrillierung, Anzahl an Faserknickungen (Kink-Index) und Faserkrümmungen (Fiber-Curl) beeinflusst.

So weist HFBu 3 QPFAS gegenüber HFBu 4 QPFAS mit 14,2 % eine 3 Prozentpunkte höhere Fibrillierung auf, was sich in einem höheren Mahlgrad widerspiegelt. Die topochemische Beschaffenheit der Faseroberfläche beeinflusst das Festigkeitsverhalten zusätzlich, kann aber mit dem FiberLab nicht dargestellt werden.

3.2.3.8 Gebleichte Magnefitstoffe im Vergleich

Die wichtigsten Festigkeitseigenschaften der Magnefitstoffe sind in den Abbildungen 3.30–3.32 dargestellt. Der Ausbeutebereich von 70–80 % wird durch mehrere Abstufungen gleichmäßig abgedeckt. Reißlänge, Durchreißfestigkeit und Berstfestigkeit korrelieren gut mit der Ausbeute. Zur Veranschaulichung der über die Bleiche eingetretenen Festigkeitszunahmen sind die Werte für die jeweiligen ungebleichten Faserstoffe (MagBu 21 und MagBu 23) im oberen und unteren Ausbeutebereich mit aufgeführt.

Die Berstfestigkeit entwickelt sich analog zur Reißlänge (Abbildung 3.32). MagBu 21 QPFAS erreicht nach 20 min Mahldauer einen Wert von 314 kPa bei 59,5 °SR. Zum ungebleichten Faserstoff wird die Berstfestigkeit um ca. 50 kPa gesteigert. Ein gebleichter Magnefitzellstoff mit einer erkochten Kapazahl von 35 erreicht mit 353 kPa (bei 32 °SR) nur geringfügig höhere Berstfestigkeitswerte (Kordsachia, 2011).

Das Festigkeitsverhalten der Buchenfaserstoffe in Bezug auf Ausbeute und Mahleinwirkung wird stark von der Anzahl der Zwischenfaserbindungen beeinflusst. Sind diese Bindungen nicht sehr ausgeprägt, werden die Fasern bei der Durchreißfestigkeitsprüfung ohne großen Widerstand aus dem Faserverbund herausgezogen. Ein Faserbruch findet aufgrund der unzureichenden Fixierung im Blattgefüge und der ausgeprägten Dickwandigkeit der Buchenfaser nicht statt. Mit zunehmender Mahldauer werden äußere Zellwandschichten abgeschält, so dass bindungsreiche Schichten und Feinstoffe entstehen, die wiederum zu einer verbesserten Faser-Fixierung beitragen.

Die Ergebnisse einer Faseranalyse im FiberLab geben einen zusätzlichen Hinweis auf das unterschiedliche Festigkeitsverhalten der Faserstoffe (siehe Tabelle 3.26 und Abbildung 3.33).

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

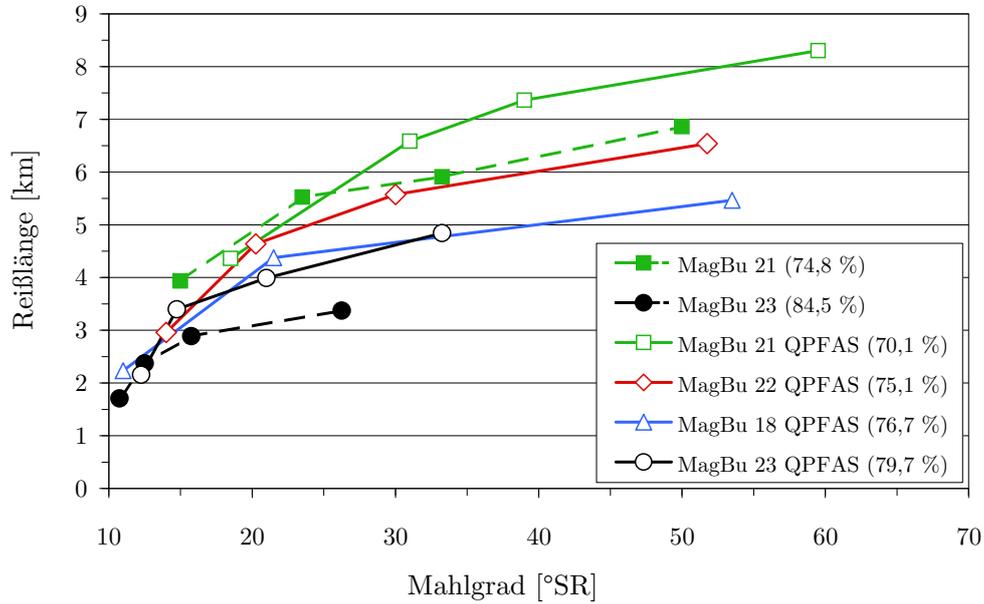


Abbildung 3.30: Reißlänge unterschiedlicher Magnefit-Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

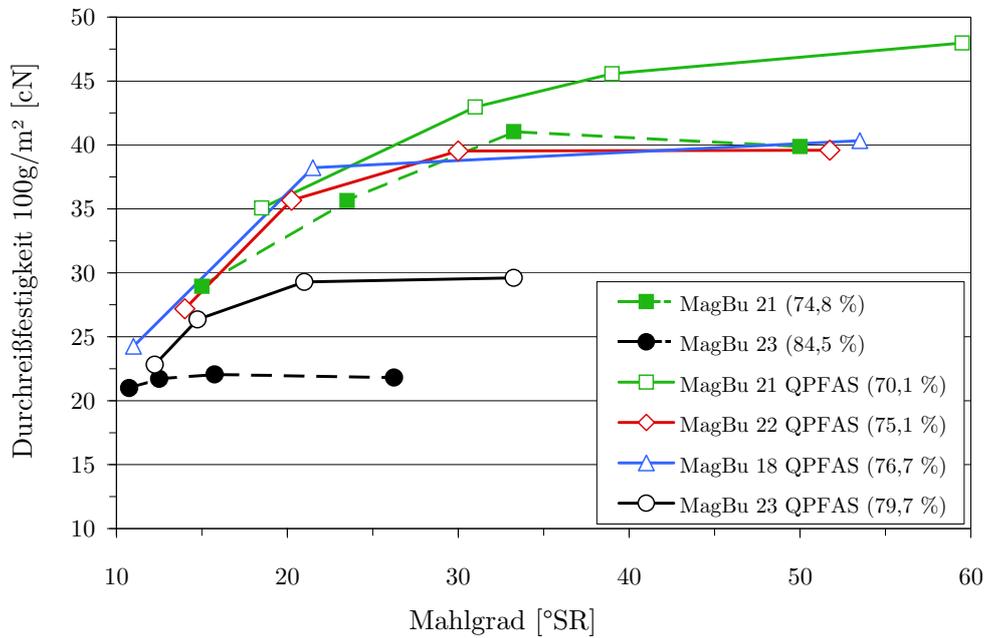


Abbildung 3.31: Durchreißfestigkeit verschiedener Magnefitfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

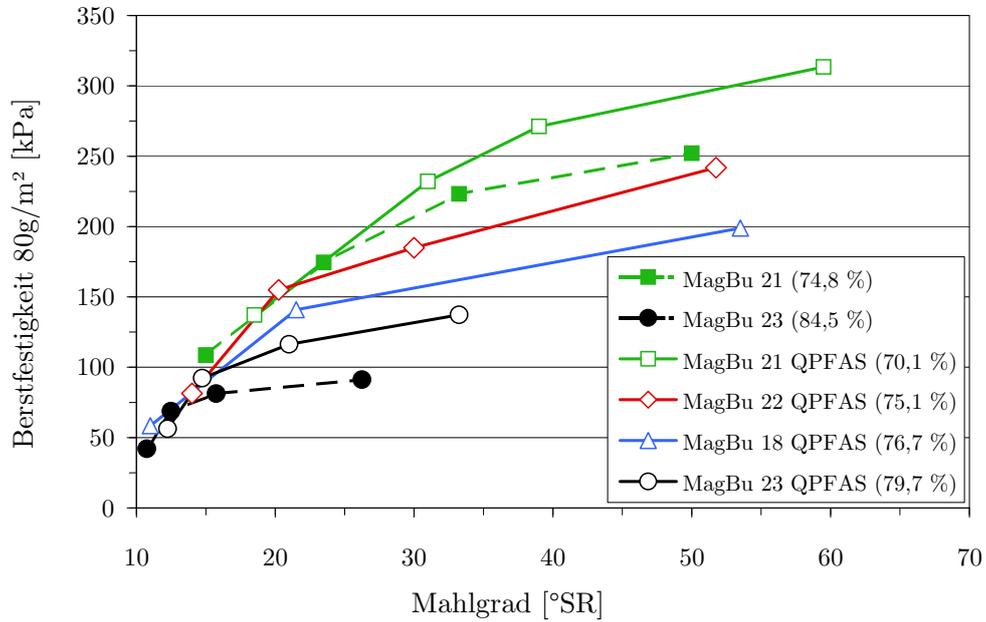


Abbildung 3.32: Berstfestigkeit unterschiedlicher Magnefit-Buchenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Tabelle 3.26: Morphologische Kenndaten der ungebleichten und gebleichten Buchen-Magnefitfaserstoffe

		MagBu 21		MagBu 22		MagBu 23	
			QPFAS		QPFAS		QPFAS
Ausbeute	[%]	74,8	70,1	79,8	75,1	84,5	79,7
Mahlgrad	[°SR]	15,0	18,5	13,0	14,0	10,8	12,3
Fibrillierung	[%]	15,7	17,3	16,0	16,1	15,6	16,5
Feinstoff L(1)	[%]	8,1	10,2	8,4	10,4	9,5	11,7
Faser-Curl	[%]	7,1	8,6	6,3	7,1	6,3	6,5
Kink-Index (n)	[1/m]	221	308	186	191	180	186
Faserlänge L(1)	[mm]	0,88	0,84	0,92	0,91	0,88	0,86
Faserdicke	[μm]	22,8	22,7	23,4	23,5	23,6	23,8
Zellwanddicke	[μm]	4,5	4,1	4,6	4,6	4,8	4,8
Gefäße	[1/m]	208	178	211	184	228	199

Die gebleichten Faserstoffe weisen höhere Werte an Fibrillierung, Feinstoff, Faserbiegung und Faserknickung auf. Mit steigender Ausbeute ist eine Abnahme dieser Werte zu verzeichnen (Tabelle 3.26). Da die Bleiche mit einem Substanzabbau verbunden ist, entstehen flexiblere und bindungsreichere Gewebekomponenten (Fasern) die das Festigkeitsverhalten der Faserstoffe wesentlich verbessern.

Brecht (1947) und Linhart (2005) sehen hierbei die Fähigkeit von flexiblen, fibrillierten Fasern zur „Verschlingung“ als maßgeblich an und messen diesen bei den Zwischenfaserbindungen eine höhere Bedeutung zu als den Wasserstoffbrückenbindungen. Außerdem heben sie die Quellfähigkeit der Faser als wichtigen Faktor hervor.

Bei gesteigerter Ausbeute weisen dickere Zellwände und die höhere Anzahl an Gefäßen auf intaktere Fasern hin (siehe Tabelle 3.26).

In Abbildung 3.33 werden die längengewichteten Gewebekomponentenfraktionen der drei gebleichten Magnesitfaserstoffe MagBu 21 QPFAS bis MagBu 23 QPFAS dargestellt. Die der nativen Faserlänge der Buche am ehesten entsprechende Fraktion 0,5–1,2 mm nimmt mit zunehmender Ausbeute ab (von 63,7 % bis auf 58,1 %). Leicht gegenläufig entwickelt sich der Anteil der Fraktionen $<0,5$ mm und $>1,2$ mm.

Steifere und sprödere Fasern werden beim Zerfasern im Refiner im stärkeren Maße mechanisch abgebaut bzw. unselektiv voneinander getrennt. Eine niedrigere Ausbeute, verbunden mit einer gesteigerten Sulfonierung, bewirkt den gegenteiligen Effekt und erklärt die Fraktionsunterschiede der verschiedenen Faserstoffe.

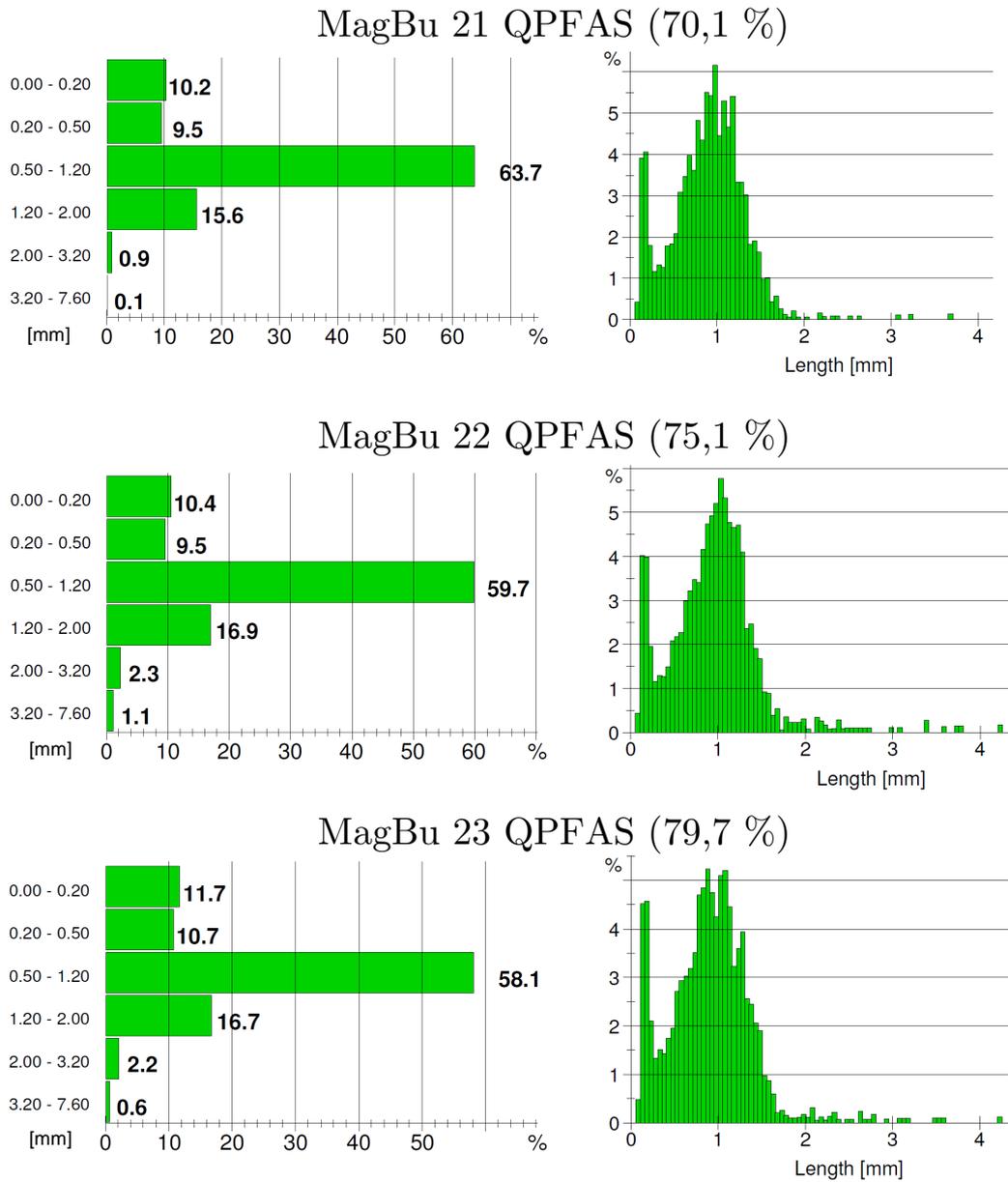


Abbildung 3.33: Faserlängenverteilung verschiedener gebleichter Buchenfaserstoffe (längengewichtet)

3.2.3.9 Lichtinduzierte Vergilbung

Die Vergilbungsneigung ligninreicher Faserstoffe ist von nicht unerheblicher Bedeutung für deren Verwendungszweck. Zur Charakterisierung der optischen Veränderung der Faserstoffe kann die Weißgraddifferenz, die Vergilbungszahl (nach DIN 6167) und die Differenz im CIELAB-Farbsystem herangezogen werden, wobei die zuletzt genannte Methode eine exakte Beschreibung der Farbveränderungen liefert.

Am Beispiel des Faserstoffes HFBu 4 QPFAS wird in Abbildung 3.34 die Veränderung der Farbwerte im CIELAB-Farbraum durch lichtinduzierte Vergilbung dargestellt. Im Anhang sind in den Tabellen 5.29 und 5.30 die entsprechenden Untersuchungsergebnisse für weitere Faserstoffe im ungebleichten und gebleichten Zustand aufgeführt.

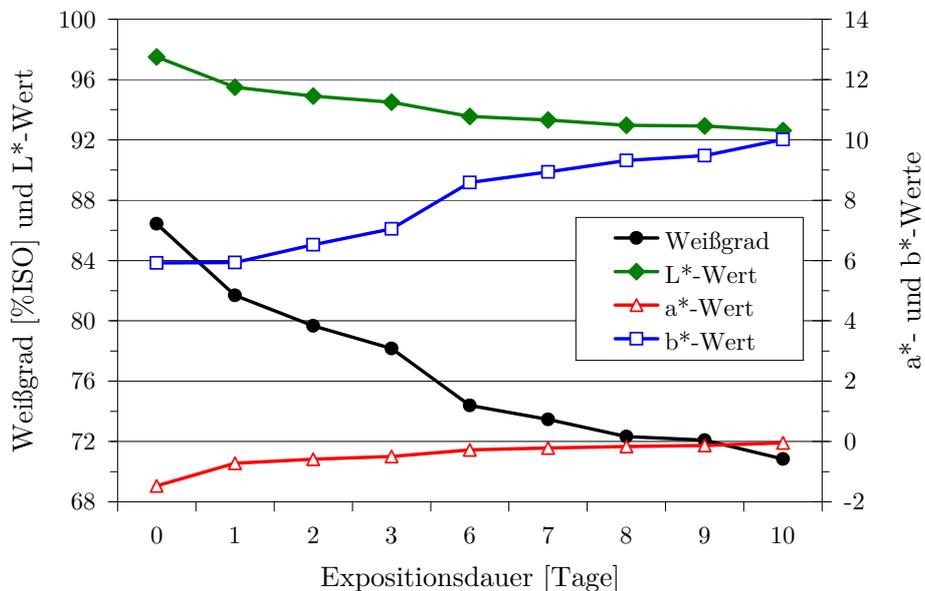


Abbildung 3.34: Lichtinduzierte Vergilbung von HFBu 4 QPFAS

Die Abnahme des Weißgrades mit den damit verbundenen Änderungen der Lab-Werte ist in der initialen Expositionsphase besonders ausgeprägt. Nach einer Expositionsdauer von 24 Stunden nimmt der Weißgrad um 4,7 Prozentpunkte ab. Es ist ein Anstieg des a*-Wertes in Richtung Unbuntheitspunkt und eine Abnahme des Helligkeitswertes L* zu beobachten. Der b*-Wert ändert sich erst nach längerer Expositionsdauer hin zu einer ausgeprägten gelblichen Färbung. Der unverhältnismäßig hohe Abfall bzw. Anstieg der Werte nach 3 Tagen Expositionsdauer kommt durch die Messunterbrechung an den beiden Folgetagen zustande. Insgesamt verliert HFBu 4 QPFAS über

die Expositionszeit von 10 Tagen fast 16 Prozentpunkte an Weiße. Dieser Wert erscheint zunächst relativ hoch zu sein, jedoch muss die tägliche Beleuchtungsdauer von 24h berücksichtigt werden. Unter alltäglichen Einsatzbedingungen, z. B. im Büro, bei der man von einer durchschnittlichen Lichteinstrahlung von 10 Stunden pro Tag ausgeht, entspricht die experimentelle Expositionsdauer von zwei Tagen einer Lichteinwirkung von ca. fünf Tagen.

HFBu 3 QPFAS weist einen ähnlichen Verlauf wie HFBu 4 QPFAS auf. Bei der vergleichenden Darstellung der Weißgrade in Abbildung 3.35 wird zur besseren Übersicht auf die Lab-Werte verzichtet. Über die Expositionsdauer nehmen die Weißgrade gleichermaßen ab und die gebleichten Stoffe unterscheiden sich in ihren Werten nur unwesentlich. Der Weißgradunterschied der ungebleichten Stoffe bleibt über die Behandlungsdauer bestehen.

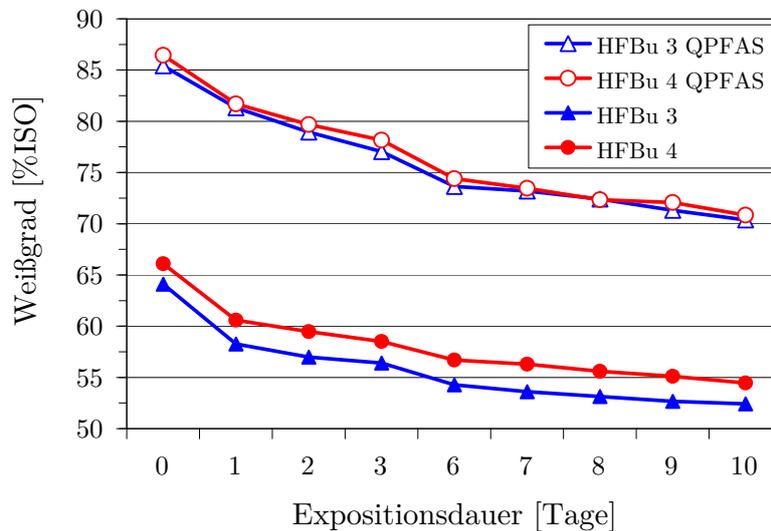


Abbildung 3.35: Lichtinduzierte Vergilbung der Hybrid-Fiber-Stoffe

Einen ähnlichen Verlauf weisen die Magnefitfaserstoffe auf (Abbildung 3.36). Der etwas niedrigere Ausgangsweißgrad der gebleichten Faserstoffe für die Vergilbungsuntersuchungen, im Vergleich zu den Ausgangsweißen der Bleichgroßchargen, sind dem Umstand geschuldet, dass die Prüfblattbildung erst nach einer zweitägigen Lagerungszeit erfolgte.

Besonders auffällig ist der starke Weißgradabfall der ungebleichten Stoffe nach 24h Expositionsdauer, der bis zu 9,5 Weißgradpunkte beträgt. Besonders bei den L*- und b*-Werten treten in dieser Phase gegenüber den gebleichten Faserstoffen größere Schwankungen auf (siehe Anhang Tabelle 5.30).

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

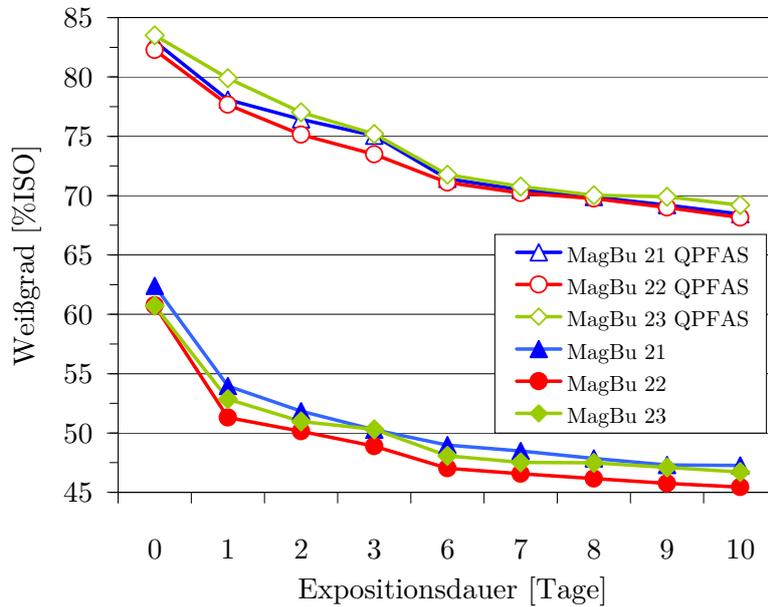


Abbildung 3.36: Lichtinduzierte Vergilbung der Magnefit-Stoffe

Tabelle 3.27: Optische Eigenschaften über die Mahlung

		Mahldauer	[min]	0	5	10	20
HFBu 4 QPFAS	Mahlgrad	[°SR]		17,8	27,5	38,8	58,5
	LSK	[m ² /kg]		30,6	28,1	26,9	23,5
	Absorptionsk.	[m ² /kg]		0,26	0,24	0,27	0,24
	Opazität 80g/m ²	[%]		79,7	77,7	77,4	75,7
MagBu 23 QPFAS	Mahlgrad	[°SR]		12,3	14,8	21,0	33,3
	LSK	[m ² /kg]		35,5	37,2	37,9	38,0
	Absorptionsk.	[m ² /kg]		0,19	0,20	0,21	0,22
	Opazität 80g/m ²	[%]		81,1	82,1	82,6	82,7
Buchensulfat-zellstoff	Mahlgrad	[°SR]		13,5	17,3	18,5	23,8
	LSK	[m ² /kg]		40,8	31,5	28,6	25,9
	Absorptionsk.	[m ² /kg]		0,20	0,20	0,30	0,30
	Opazität 80g/m ²	[%]		83,6	80,0	78,1	76,2
Buchensulfit-zellstoff	Mahlgrad	[°SR]		16,3	-	27,5	37,0
	LSK	[m ² /kg]		36,0	-	29,4	27,4
	Absorptionsk.	[m ² /kg]		0,08	-	0,10	0,11
	Opazität 80g/m ²	[%]		78,9	-	75,6	74,6

In Tabelle 3.27 werden ausgewählte optische Eigenschaften der Hybrid-Fiber- und Magnefitstoffe gebleichten Buchensulfit- und Buchenkraftzellstoffen gegenübergestellt (Prüfergebnisse im Anhang in Tabelle 5.28 und 5.27). MagBu 23 QPFAS besticht durch einen hohen Lichtstreuungskoeffizienten (LSK), der über die Mahlung von $35,5 \text{ m}^2/\text{kg}$ bis auf $38,0 \text{ m}^2/\text{kg}$ leicht ansteigt. Dieses Verhalten ist eher für Holzstoffe charakteristisch. Der durch Mahlung entstehende Anteil an Faserfragmenten und Feinstoffen vergrößert die Anzahl der Grenzflächen, was sich in höheren LSK-Werten bemerkbar macht. Zwar weisen die mitaufgeführten Faserstoffe im ungemahlten Zustand ebenfalls gute Werte auf, verlieren aber mit zunehmender Mahlung deutlich an Lichtstreuung. An dieser Stelle ist die für die optischen Eigenschaften vorteilhafte Morphologie der Buche besonders hervorzuheben.

3.2.3.10 Buchenfaserstoffe im Vergleich

Um das Festigkeitsverhalten der Hybrid-Fiber- und Magnefitstoffe besser einzuordnen, werden diese mit im Labor hergestellten Buchensulfit- und Buchenkraftzellstoffen verglichen. Der gebleichte Buchensulfitzellstoff wies hinsichtlich der technologischen Eigenschaften marktübliche Qualität auf. Nach der Kochung hatte der Zellstoff eine Kappazahl von 18,7. Die gebleichte Ausbeute lag bei 44,4 % und der Zellstoff hatte einen Weißgrad von 88,8 %ISO. Weitere Daten finden sich im Anhang in Tabelle 5.27.

Kraftzellstoff aus Buche wird industriell nicht hergestellt. Um das Festigkeitspotenzial der Buche dennoch aufzuzeigen, werden die Daten des gebleichten Kraftzellstoffes zur Ergänzung in den Abbildungen 3.37 bis 3.39 mitaufgeführt.

Beim Vergleich der Reißlänge in Abhängigkeit zum spezifischen Volumen wird das Potenzial der Hochausbeutefaserstoffe erkennbar (Abbildung 3.37). Bei gleicher Reißlänge haben die Hochausbeutefaserstoffe im Vergleich zum Buchensulfitzellstoff einen Volumenvorteil von bis zu $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$. Mit zunehmender Mahlung liegen die Werte bei 6 km Reißlänge immerhin noch $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ über dem Sulfitzellstoff. Vergleicht man die Reißlänge bei vorgegebenem spezifischen Volumen, z. B. bei $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, dann weisen die Hochausbeutefaserstoffe gegenüber der Sulfitzellstoffreferenz bis zu 2,3 km höhere Festigkeitswerte auf. Damit ergeben sich in Fasermischungen Substitutionsmöglichkeiten, um Festigkeiten oder Volumen (bzw. beides in Kombination) zu verbessern.

In Abbildung 3.38 und 3.39 werden bei unterschiedlicher Ausbeute Reißlänge, spezifisches Volumen und Weißgrad von Hybrid-Fiber- und Magnefithochausbeutefaserstoffen mit den oben beschriebenen Buchenzellstoffen verglichen.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

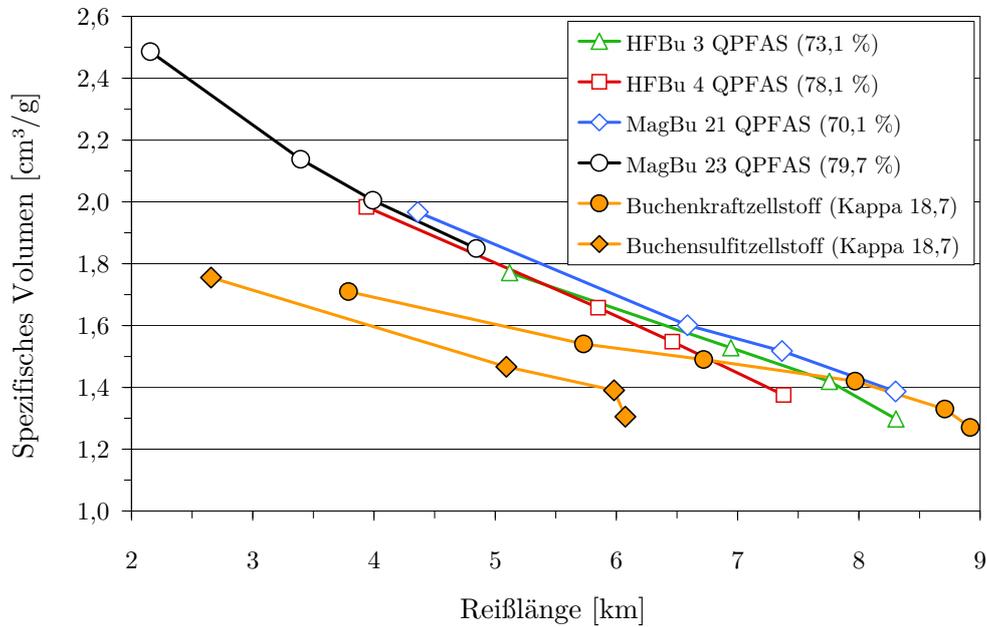


Abbildung 3.37: Spezifisches Volumen in Abhängigkeit von der Reißlänge für verschiedene aus Buchenholz hergestellte Faserstoffe

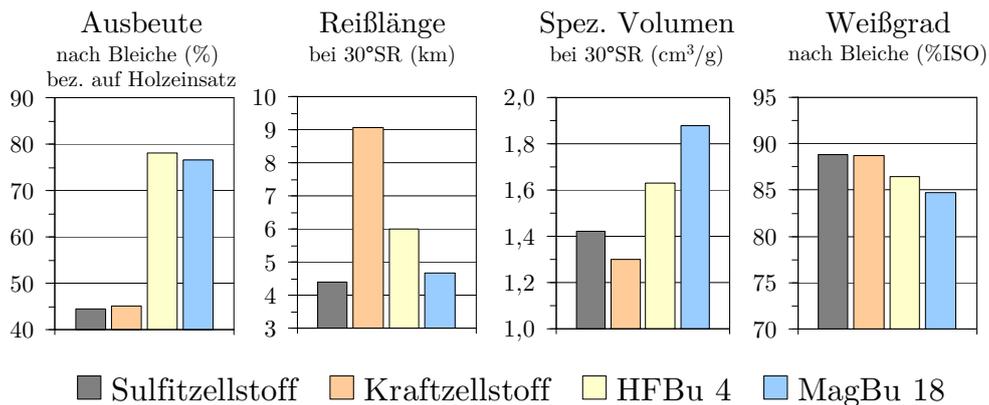


Abbildung 3.38: Gebleichte Hochausbeutefaserstoffe (Ausbeute 77–78 %) im Vergleich zu gebleichten Buchensulfit- und Buchenkraftzellstoffen

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

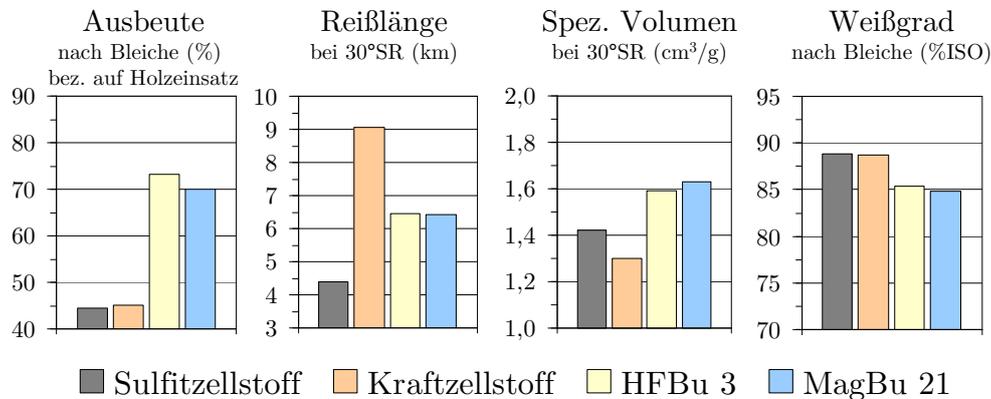


Abbildung 3.39: Gebleichte Hochausbeutefaserstoffe (Ausbeute 70–73 %) im Vergleich zu gebleichten Buchensulfit- und Buchenkraftzellstoffen

Buchenholz ist ein für den Sulfitaufschluss sehr geschätzter Rohstoff aufgrund der hohen Rohdichte, der Verfügbarkeit und des im Vergleich zur Fichte günstigen Preises. Ein gravierender Nachteil ist jedoch die Festigkeit der konventionell hergestellten Buchensulfitzellstoffe. Gegenüber dem Sulfitverfahren liefern beide Hochausbeuteverfahren, bei gleichem Holzeinsatz, rund das 1,7-fache an Faserstoff und weisen zudem bessere Festigkeitseigenschaften auf (Abbildung 3.38). Ein niedrigeres Ausbeuteniveau verbessert das Festigkeitsverhalten der Hochausbeutestoffe merklich (Abbildung 3.39). Bei den in Zukunft voraussichtlich weiter steigenden Rohstoffpreisen besteht für die Zellstoffwerke hier ein beachtlicher Ansatz zur Kosteneinsparung.

Beim Vergleich beider Hochausbeutesulfitverfahren schneidet das Hybrid-Fiber-Verfahren etwas besser ab. Andererseits bietet das Magnesitverfahren den großen Vorteil, dass die Chemikalienrückgewinnung unkompliziert ist und ohne Probleme in den bestehenden deutschen Sulfitzellstoffwerken umgesetzt werden könnte. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Zellstoffbleiche durchgängig mit Magnesiumhydroxid als Alkaliquelle durchgeführt werden kann, so dass alle anfallenden Bleichfiltrate über den Kochsäurekreislauf belastungsfrei entsorgt werden können.

In Hinblick auf den Altpapiereinsatz in der Papiererzeugung, der in Deutschland einen enorm hohen Stellenwert hat, bieten beide Hochausbeuteverfahren ein hohes Potenzial, weil die Fasern bei diesem Verfahren kaum geschädigt werden und daher eine gute Recyclingfähigkeit aufweisen sollten.

3.2.4 Untersuchungen zum Aufschluss von Birkenholz

Birkenholz eignet sich sehr gut für die Sulfatzellstoffgewinnung, weil die daraus erzeugten Zellstoffe außerordentlich hohe Reißfestigkeiten aufweisen (Patt et al., 2006). Aufgrund der natürlichen Verbreitung in den nordischen Ländern wird es dort als qualitativ hochwertiger Rohstoff geschätzt. Im Sulfitaufschluss bereiten die Extraktstoffe Probleme. Stearine und andere Ester bilden klebrige Agglomerate, die sich bis in den Prozess der Papierherstellung störend auswirken.

Basierend auf ersten Voruntersuchungen wurden von Lorbach (2010) HF-Birkenfaserstoffe auf unterschiedlichem Ausbeuteniveau hergestellt, gebleicht und deren Festigkeiten analysiert. Die Faserstoffe wiesen ausgezeichnete Festigkeitseigenschaften auf und ließen sich auf hohe Weißgrade bleichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden den eigenen Aufschlussuntersuchungen vergleichend gegenübergestellt.

3.2.4.1 Magnefitaufschluss der Birke

In Analogie zum Buchenholz wurde das Birkenholz mit einer reinen Magnesiumbisulfidlösung aufgeschlossen. Die Aufschlusslösung hatte einen pH-Wert von 4,0. Da Birke schwerer aufschließbar ist als Buche (Kordsachia, 2011), wurde zunächst die Kochtemperatur auf 150 °C angehoben.

Erste Voruntersuchungen führten zu atypischen ungleichmäßigen Verfärbungen an einigen Hackschnitzeln. Diese Verfärbungsreaktionen traten zum einen in den Kernbereichen auf, wie man es z. B. bei schlechter Imprägnierung bzw. bei mangelndem Chemikalienangebot beobachtet, und zum anderen in nicht unerheblichem Ausmaß an der Hackschnitzeloberfläche (siehe Abbildung 3.40).

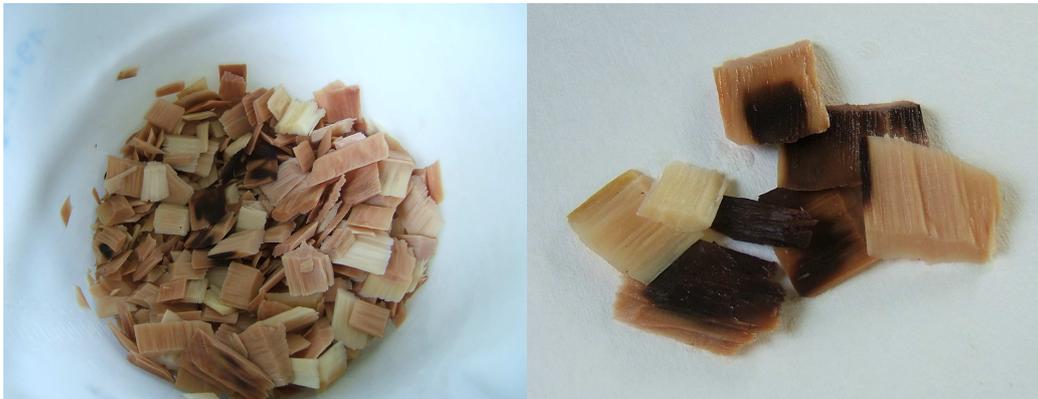


Abbildung 3.40: Verfärbungen an aufgeschlossenen Birkenhackschnitzeln

Möglicherweise verhindert der hohe Fettgehalt der Birke in einigen Teilbereichen eine gleichmäßige Chemikalienpenetration und führt im Verlaufe der Kochung zu Kondensationsreaktionen am Lignin. Die hohen Extraktstoffwerte des Birkenholzes mit Cyclohexan/Ethanol stützen diese Vermutung (siehe Tabelle 3.3). Bei ungünstiger Packungsdichte im Siebkorb kann die glatte Oberfläche der Hackschnitzel, bedingt durch Aneinanderlagerungen, die punktuelle Unterversorgung mit Chemikalien noch verstärken.

Um den beschriebenen Effekten entgegenzuwirken, wurde in einer Reihe von Voruntersuchungen die Chemikalieneinsatzmenge, das Flottenverhältnis und die Imprägnierdauer sukzessive angehoben. Zwar konnten die beschriebenen Verfärbungen nicht gänzlich vermieden werden, jedoch war deren Anteil so stark reduziert, dass auf weitere Gegenmaßnahmen verzichtet wurde.

Die darauf aufbauenden Aufschlussserien A und B unterscheiden sich in Aufschluss-temperatur und Imprägnierdauer. In beiden Serien wurde über die Aufschlussdauer ein weit gespreizter Ausbeutebereich erkocht (74–93 %). Die Anordnung der Versuche ist nicht chronologisch. Eine Reihung erfolgt nach zunehmender Ausbeute (siehe Tabelle 3.28).

Im Gegensatz zu den Buchen-Magnefitaufschlüssen ist bei den Birkenkochungen eine ausbeuteabhängige Weißgradientwicklung erkennbar, deren Differenz zwischen niedrigster und höchster Weiße bis zu 7,4 Prozentpunkten beträgt. Die erkochte Ausbeute von MagBi 20 liegt mit 93,4 % nicht mehr im angestrebten Zielbereich, wird aber dennoch bei den Festigkeitsprüfungen und der Bleiche ergänzend dargestellt, um das Potenzial der Birkenfaserstoffe aufzuzeigen. Einhergehend mit der hohen Ausbeute weist Faserstoff MagBi 20 mit 62,1 %ISO zugleich den höchsten Weißgrad nach der Kochung auf.

Beim Vergleich der beiden Aufschlussserien liegen die Weißgrade der Serie A auf geringfügig höherem Niveau. Anscheinend bedingen die Aufschluss-temperaturen bei 150 °C einen Anstieg der Verfärbungsreaktionen, was sich wiederum nachteilig auf die Weiße der Faserstoffe auswirkt. Inwieweit die Verfärbungen die Bleichbarkeit der Faserstoffe beeinflussen, wird in Kapitel 3.2.5 untersucht.

Die DCM-Extraktstoffgehalte der Faserstoffe liegen auf akzeptablem Niveau. Nach beiden Aufschlussserien weisen die Faserstoffe vergleichbare Werte auf, wobei sich Ausbeute und Extraktstoffgehalt entgegengesetzt entwickeln. Bei der Kochung auf niedrigere Faserausbeuten kommt es zu einer Anreicherung von Holzinhaltsstoffen. Allerdings liegen die Werte mit 0,42–0,93 % zum Teil deutlich unter den Extraktstoffgehalten von Birkensulfit-Vollzellstoffen. Nach Kordsachia (2011) hatten die im Labor hergestellten Birkenzellstoffe DCM-Extraktionswerte von 0,85–1,53 %.

Tabelle 3.28: Magnefitaufschlüsse von Birkenholz

Aufschluss		MagBi							
		Serie A				Serie B			
Nr.		18	16	14	12	19	17	13	20
Dämpfung	[min]	30	30	30	30	30	30	30	30
Flottenverhältnis	[ml/g]	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
Gesamt-SO ₂ /otro Holz	[%]	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
SO ₂ /MgO _{aktiv}		3,16	3,04	3,04	3,14	3,16	3,04	3,04	3,22
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	180	180	180	180	210	210	210	210
T _{max}	[°C]	140	140	140	140	150	150	150	150
Kochdauer bei T _{max}	[min]	210	150	120	80	85	60	45	10
pH _{Anfang}		4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
pH _{Ende}		3,1	3,2	3,0	3,4	3,1	3,2	3,1	3,6
Ausbeute n. Refiner	[%]	74,6	81,2	83,6	88,8	73,8	81,4	83,7	93,4
Weißgrad	[%ISO]	54,4	56,2	59,6	60,7	54,7	54,8	55,9	62,1
Kappazahl		89,7	95,7	98,0	111,6	90,7	97,3	99,6	111,0
SO ₂ -Verbrauch	[%]	82,3	79,4	78,0	76,8	81,7	79,3	77,8	75,7
SO ₂ -Verbrauch/otro Holz	[g/kg]	131,7	127,0	124,8	122,9	130,7	126,9	124,5	121,1
Verfärbte HS/otro Holz	[%]	0,29	2,09	2,78	0,04	3,83	2,39	3,22	1,22
DCM-Extrakt/otro Fasern	[%]	0,88	0,57	0,55	0,42	0,93	0,56	0,51	0,44

Holzeinsatz pro Kochung 800 g otro, Trockengehalt HS 58,0 %

Der Chemikalienverbrauch der Birkenkochungen mit ca. 120–130 g SO₂/kg Holz (otro) ist gegenüber den vergleichbaren Buchenaufschlüssen (ca. 90–95 g SO₂/kg) drastisch erhöht. Dabei muss jedoch der höhere Chemikalieneinsatz berücksichtigt werden. Eine partielle Reaktion der Aufschlusschemikalien mit Holzinhaltsstoffen würde den gesteigerten Verbrauch erklären.

3.2.4.2 Magnesiumbisulfitaufschlüsse der Birke

Um die Eignung von Birke für den sauren Sulfitaufschluss zu untersuchen, wurden die Kochungen mit einer industriellen Rohsäure durchgeführt, die einen Anfangs-pH-Wert von 2,3 aufwies. Die Kochtemperatur wurde auf 137 °C eingestellt, um hydrolytische Schädigungen der Kohlenhydrate zu vermindern. Die Ergebnisse der Aufschlussuntersuchungen sind, nach steigender Ausbeute sortiert, in Tabelle 3.29 dargestellt.

Tabelle 3.29: Magnesiumbisulfitaufschlüsse von Birkenholz

Aufschluss		MgS ₂ Bi			
		3	1	2	4
Nr.					
Dämpfung	[min]	30	30	30	30
Flottenverhältnis	[ml/g]	4:1	4:1	4:1	4:1
Gesamt-SO ₂ /otro Holz	[%]	16,0	16,0	16,0	16,0
SO ₂ /MgO _{aktiv}		3,34	3,34	3,34	3,34
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	180	180	180	180
T _{max}	[°C]	137	137	137	137
Kochdauer bei T _{max}	[min]	145	120	90	60
pH _{Anfang}		2,3	2,3	2,3	2,3
pH _{Ende}		2,3	2,3	2,4	2,6
Ausbeute n. Refiner	[%]	75,6	78,6	83,6	88,4
Weißgrad	[%ISO]	47,5	45,8	51,2	51,4
Kappazahl					
SO ₂ -Verbrauch	[%]	82,1	82,6	81,5	78,7
SO ₂ -Verbrauch/otro Holz	[g/kg]	131,4	132,2	130,4	125,9

Holzeinsatz pro Kochung 800 g otro, Trockengehalt HS 58,0 %

Gegenüber der Magnefitaufschlussserie A weisen die halbsauren Aufschlüsse, bei vergleichbarer Kochdauer, bis zu 6 % niedrigere Ausbeuten auf (vgl. MgS₂Bi 3 und MagBi 16). Auch die Weißgrade der Faserstoffe fallen deutlich schlechter aus. Die Werte schwanken zwischen 45,8 %ISO und 51,4 %ISO,

wobei ein ausbeuteabhängiger Weißgradverlauf nicht zu erkennen ist. Zu den Birken-Magnefitstoffen besteht eine Weißgraddifferenz von maximal 9 Prozentpunkten (vgl. MgSBi 4 und MagBi 12).

Der Chemikalienverbrauch ist vergleichbar mit denen der Magnefitaufschlüsse.

Die DCM-Extraktstoffgehalte der Faserstoffe wurden nicht ermittelt. Man kann jedoch davon ausgehen, dass sich die Werte auf niedrigem Niveau bewegen. Kordsachia (2011) führte die geringen Extraktstoffwerte sauer aufgeschlossener Birkenulfzellstoffe auf hydrolytische Spaltungsreaktionen an Fetten zurück.

3.2.4.3 Festigkeiten der ungebleichten Birkenfaserstoffe

Die Festigkeitseigenschaften ausgewählter Birkenfaserstoffe werden in den Abbildungen 3.41–3.43 zusammengefasst. Neben der Ausbeute wirkt sich der chemische Aufschluss auf das Festigkeitsverhalten der Faserstoffe aus. Um das Potenzial von Hybrid-Fiber-, Magnefit- und halbsauren Magnesiumbisulfidstoffen aufzuzeigen, werden diese im jeweils unteren und oberen Ausbeutebereich vergleichend dargestellt. Die Eigenschaften der dazwischenliegenden Stoffe sind im Anhang aufgeführt (Tabellen 5.34–5.45).

Da die Faserstoffe in der Jokro-Mühle zum Teil unterschiedlich lange gemahlen wurden, sind die abgebildeten Messpunkte nicht mit einer einheitlichen Mahldauer gleichzusetzen.

Die von Lorbach (2010) hergestellten Birken-HF-Stoffe zeigen ein gutes Mahlverhalten und bereits nach 10 min Mahldauer werden Mahlgrade von 25 °SR bzw. 35 °SR erreicht. Die magnesiumbasierten Faserstoffe lassen sich dagegen deutlich schwerer aufmahlen. Ungeachtet der Mahldauer von 50 min erreicht MagBi 12 nur einen Mahlgrad von 15 °SR, was den holzstoffartigen Charakter dieses Stoffes unterstreicht.

Bei der Reißlänge, ein wesentliches Kriterium zur Bewertung der Hoचाusbeutefaserstoffe, werden die ausbeute- und verfahrensbedingten Unterschiede erkennbar (Abbildung 3.41). HFBi 11 und MagBi 18 weisen bei der Reiß- und Durchreißfestigkeit die besten Werte auf. Nach 30 min Mahldauer erreicht MagBi 18 eine Reißlänge von 11,6 km bei einem Mahlgrad von 64 °SR. Es ist davon auszugehen, dass der vergleichbare HF-Stoff HFBi 11 bei längerer Mahldauer ähnliche Festigkeiten entwickelt. MgSBi 3 und MgSBi 4 liegen bei den Festigkeitswerten hinter den anderen Faserstoffen zurück, was womöglich auf einen gesteigerten Abbau an Kohlenhydraten im halbsauren pH-Bereich zurückzuführen ist.

Die morphologischen Unterschiede von Birkenholz gegenüber Buchenholz machen sich in den Festigkeitseigenschaften der daraus hergestellten Faserstoffe

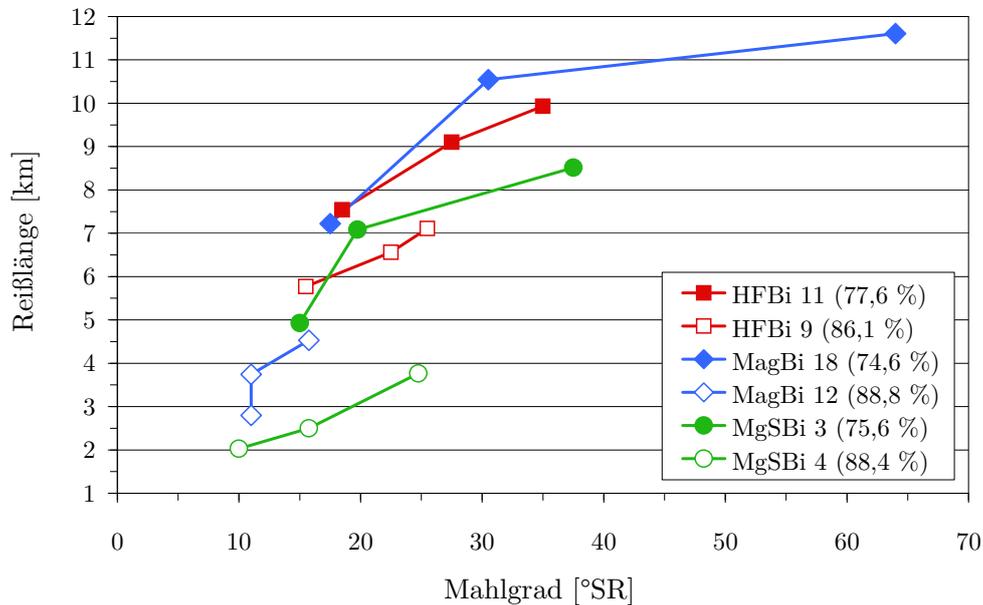


Abbildung 3.41: Reißlänge unterschiedlicher ungebleichter Birkenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

bemerkbar. Zum einen ist der prozentuale Faseranteil in der Birke größer und zum anderen weisen die Birkenfasern eine höhere Flexibilität auf, was sich in einem geringeren Runkelfaktor ausdrückt (Tabelle 2.1). Bei Anwendung des Hybrid-Fiber- oder Magnefitverfahrens sind die Reißlängenvorteile gegenüber den entsprechend hergestellten Buchenfaserstoffen beachtlich. Bei vergleichbaren Mahlgraden haben die Birkenfaserstoffe Reißlängenvorteile von über 3 km und halten selbst den Vergleich zu einem von Storz (2009) hergestellten Fichten-HF-Stoff stand.

Die Festigkeitsvorteile sind bei der Durchreißfestigkeit nicht so ausgeprägt, was in gleicher Weise auf die unterschiedliche Fasermorphologie zurückzuführen ist. Die dickwandigen Fasern der Buche wirken sich bei ausreichenden Bindungseigenschaften im Blattgefüge positiv auf die Durchreißfestigkeit aus. Mit zunehmender Mahleinwirkung ist bei diesen Stoffen eine Verbesserung der Festigkeiten zu beobachten, während die Durchreißfestigkeit der Birkenfaserstoffe über die Mahlung rückläufig ist (siehe Abbildung 3.42). Die Darstellung des spezifischen Volumens in Abhängigkeit zur Reißlänge in Abbildung 3.43 verdeutlicht die verfahrens- und ausbeutebedingten Unterschiede.

Der Sulfonierungsgrad im Faserstoff wurde nicht bestimmt. Es ist aber davon auszugehen, dass der vergleichsweise hohe Chemikalieneinsatz der Birkenko-

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

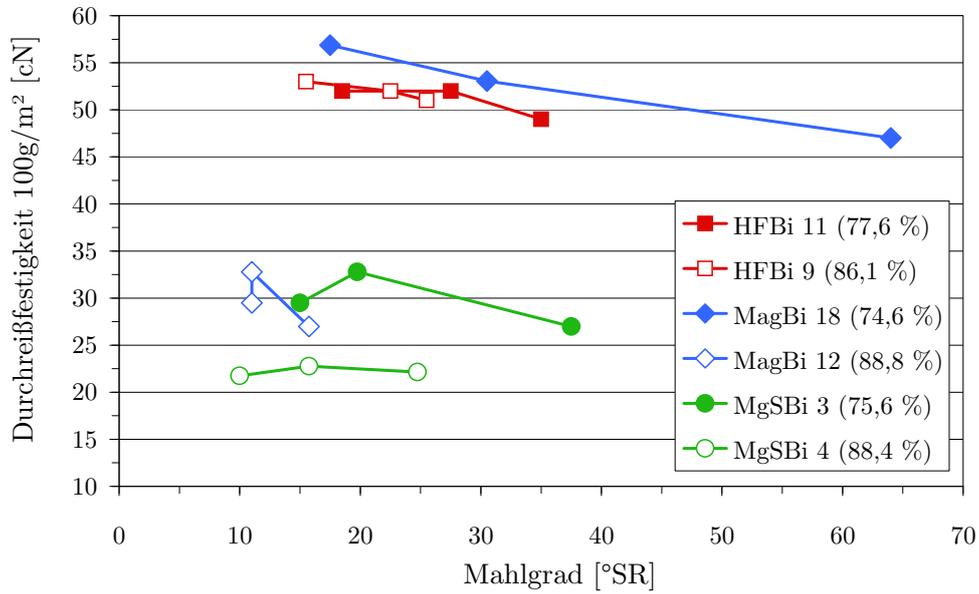


Abbildung 3.42: Durchreißfestigkeit unterschiedlicher ungebleichter Birkenfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

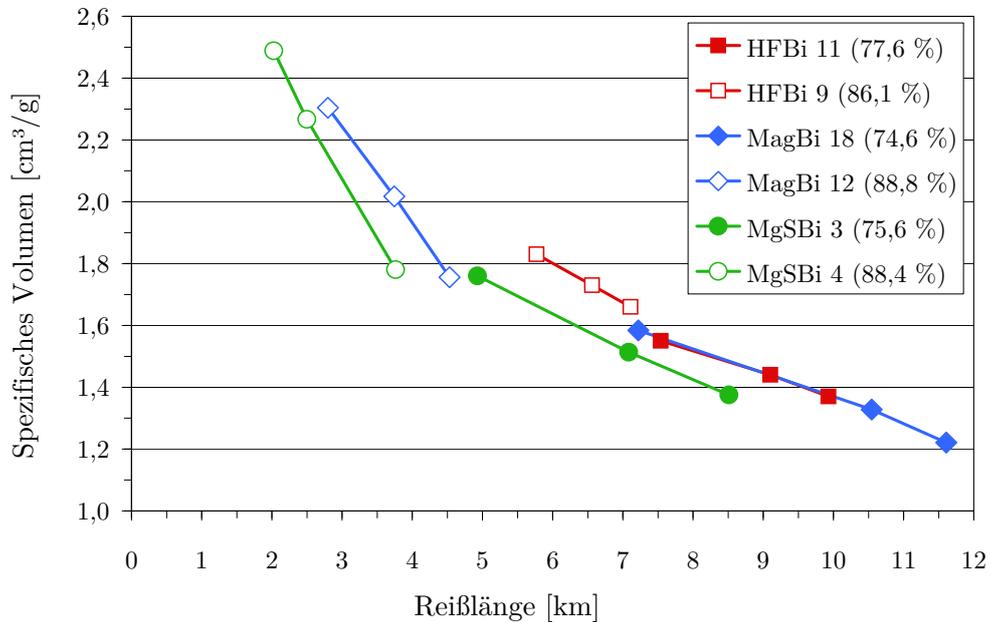


Abbildung 3.43: Spezifisches Volumen unterschiedlicher ungebleichter Birkenfaserstoffe in Abhängigkeit von der Reißlänge

chungen Sulfonierungsreaktionen begünstigt und folglich die Festigkeits- und vermutlich auch die Bleicheigenschaften der Faserstoffe verbessert.

3.2.4.4 Spezifische Zerfaserungsenergie

In Analogie zu den Untersuchungen zur Buche wurde die spezifische Zerfaserungsenergie an halbsauer aufgeschlossenen Birkenhackschnitzeln bestimmt. Zur Bereitstellung einer ausreichend großen Stoffmenge wurden vier Kochungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt, die in MgSBI 5 zusammengefasst sind. Die Aufschlussparameter richteten sich nach den halbsauren Birkenaufschlüssen in Tabelle 3.29. Um eine direkte Vergleichbarkeit zur Zerfaserungsenergie der Buche herzustellen, wurde über die Aufschlussdauer von 105 min eine entsprechende Ausbeute erkocht.

In Abbildung 3.44 werden die in den Zerfaserungsstufen benötigten Energieeinträge von Buchen- und Birkenholz gegenübergestellt.

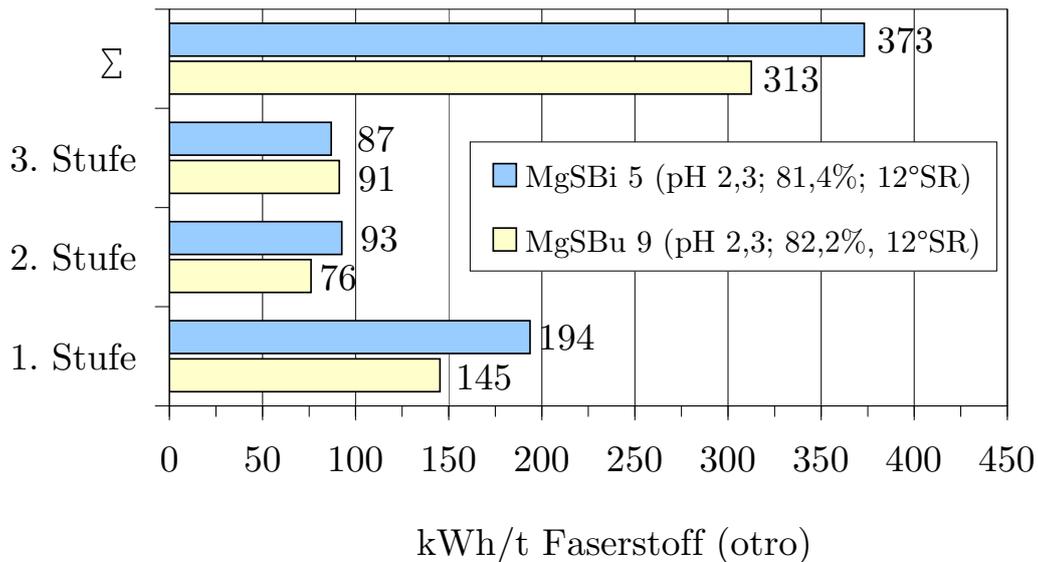


Abbildung 3.44: Vergleich der Zerfaserungsenergie zur Herstellung von Magnesiumbisulfitfaserstoffen aus Buchen- und Birkenholz

Im Vergleich zum Buchenholz bedarf es zur Zerfaserung der Birke einen geringfügig höheren Energieeinsatz. In der ersten Zerfaserungsstufe wird zum Aufbrechen und Zerkleinern der weitestgehend intakt vorliegenden Hackschnitzeln am meisten Energie verbraucht. Mit 194 kWh/t Faserstoff benötigt die Birke ca. 49 kWh/t mehr als das Buchenholz. Nach Aufsummierung der Energiewerte der einzelnen Stufen beträgt die Differenz zur Buche bei vergleichbarer Ausbeute und gleichem Mahlgrad ca. 60 kWh/t Faserstoff.

Die Fasermorphologie erklärt den unterschiedlichen Zerfaserungsenergiebedarf der beiden Holzarten. Zum einen hat das Birkenholz bei gleichem Volumen einen deutlich höheren Faseranteil (ca. 60 Vol.-% vs. 40 Vol.-%, nach Patt et al. (2006)) und zum anderen weist die untersuchte Birke eine höhere durchschnittliche längengewichtete Faserlänge auf (1,20 mm vs. 1,04 mm, siehe Tabelle 3.6), was wiederum intensivere Bindungskräfte im Holz begünstigt.

Mit insgesamt 373 kWh/t Faserstoff liegt die spezifische Zerfaserungsenergie des Birkenholzes im Vergleich zu einem Laubholz-CMP auf deutlich niedrigerem Niveau. Laut Lindholm und Kurdin (1999) wird zur Zerfaserung und Aufmahlung dieser Stoffe auf 50 °SR zwischen 1000–1500 kWh/t Faserstoff benötigt. Die Aufmahlung der Birkenfasern erfolgte in der Jokro-Mühle, bei der die Energieaufnahme nicht ermittelt wurde. Allerdings ist es möglich, mit speziellen Mahlaggregaten, z. B. einem Laborrefiner (LR 40) von der Firma Voith, eine industrienaher Mahlung mit Energieeintragskurven darzustellen.

3.2.5 Untersuchungen zur Bleiche der Birkenfaserstoffe

Basierend auf den Bleichversuchen an Buchenfaserstoffen wurden am Faserstoff MagBi 16 mit einer erkochten Ausbeute von 81,2 % Voruntersuchungen zur Peroxidbleiche mit reinem MgO durchgeführt. Die Parametereinstellungen der Q-P-FAS-Sequenz richteten sich nach den Bleichbedingungen der Buchenfaserstoffe in Kapitel 3.2.3.1.

In Vorversuchen wurde der MgO-Einsatz der Peroxidstufe schrittweise bis auf 2,0 % erhöht (siehe Abbildung 3.45). Mit zunehmender MgO-Einsatzmenge ist eine Weißgradsteigerung nach der P-Stufe zu beobachten, während im Gegenzug der Restperoxidgehalt bis auf unter 10 % abnimmt. Zwar lässt sich mit Natriumsilikat der Restperoxidgehalt deutlich anheben, eine signifikante Verbesserung des Bleichergebnisses nach der P-Stufe wird hingegen nicht erzielt.

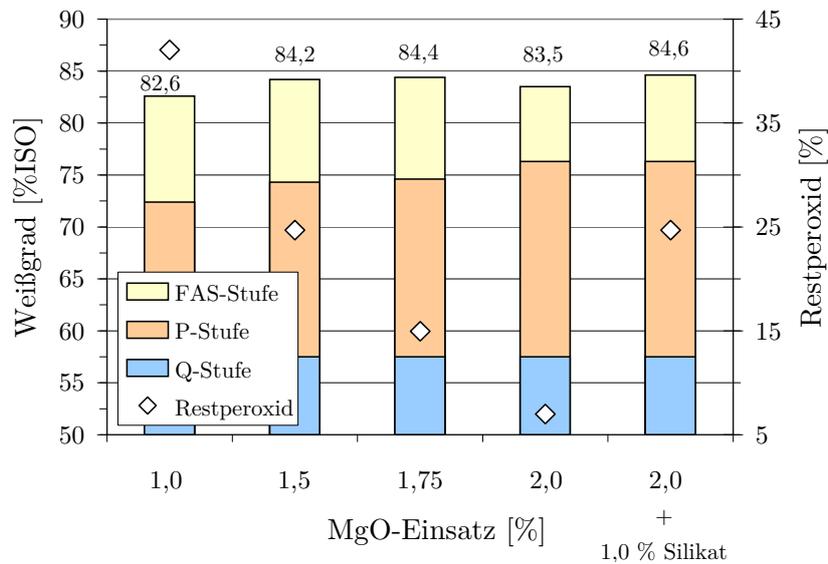


Abbildung 3.45: Bleichvorversuche an MagBi 16 zur MgO-Einsatzmenge in der P-Stufe ($H_2O_2 = 3,0\%$, Temp. = $80\text{ }^\circ\text{C}$, Zeit = 180 min, SD = 20 %)

Der unterschiedliche Weißgrad nach der FAS-Stufe, bei gleicher MgO-Einsatzmenge in der P-Stufe, ist vermutlich auf die silikatfrei durchgeführte FAS_{MgO} -Stufe zurückzuführen.

In Tabelle 3.30 sind die Parametereinstellungen für die Bleiche der Birkenfasern in großer Charge aufgeführt. Der Alkalieinsatz in der P-Stufe mit 2,0 % MgO wurde nach Bleichwirksamkeit und Restperoxidgehalt eingestellt. Es ist davon auszugehen, dass bei noch höheren Einsatzmengen an MgO der Restperoxidgehalt kritische Werte annimmt und das Bleichergebnis schlechter

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

ausfällt. Aufgrund der Problematik in der Chemikalienrückgewinnung wurde auf den Silikateinsatz in der P-Stufe verzichtet und in der FAS-Stufe wurden nur geringe Mengen eingesetzt.

Tabelle 3.30: Parametereinstellungen für die Bleiche der Birkenfaserstoffe in großer Charge

Behandlungs- stufe	DTPA [%]	H ₂ O ₂ [%]	FAS [%]	MgO [%]	Silikat [%]	Temp. [°C]	Zeit [min]	SD [%]
Q	0,2	-	-	-	-	60	30	3
P	-	3,0	-	2,0	-	80	180/90*	20
FAS	-	-	1,0	0,5	0,5	99,5	30	10

* Bleichdauer der halbsauer aufgeschlossenen Faserstoffe

Die Bleichergebnisse der Großchargen sind in den Abbildungen 3.46 und 3.47 dargestellt. In Anlehnung an die Bleichbedingungen der halbsauren Buchenfaserstoffe wurde die Bleichdauer der halbsauren Birkenfaserstoffe in der P-Stufe bei einer Dauer von 90 min durchgeführt. Über die verkürzte Bleichdauer sollte ein zu niedriger pH-Wert nach der Bleiche vermieden werden.

Die erreichbaren Weißgrade der gebleichten Birkenfaserstoffe zeigen eine starke Abhängigkeit von der Ausgangsweiße nach der Kochung. Bei entsprechend hohen Ausbeuten lassen sich sowohl die Magnesit- als auch die halbsauren Bisulfitstoffe auf Weißgrade von 86–88 %ISO bleichen. Die geringeren Ausgangsweißen der halbsauren Bisulfitstoffe werden über die Bleiche kompensiert und die Stoffe erreichen ein ähnliches Weißgradniveau wie die Magnesitstoffe. Dabei ist besonders die Bleichwirksamkeit der P-Stufe mit über 20 Weißgradpunkten hervorzuheben. Die magnesiumbasierte FAS-Stufe ist, wie schon bei der Bleiche der Buchenfaserstoffe, außerordentlich effektiv (bis zu 10 Weißgradpunkte) und übertrifft die FAS-Stufe der Hybrid-Fiber-Stoffe deutlich.

Ungeachtet des Weißgradvorteils nach der Kochung liegen die Weißgrade der HF-Stoffe unter denen der magnesiumbasierten Faserstoffe.

Der prozentual höhere Anteil an kondensierten Hackschnitzeln der Magnesit-Aufschlussreihe B beeinflusst das Bleichergebnis nur unwesentlich. Die Weißgrade der Serie A liegen nur auf einem geringfügig höherem Niveau. Bei vergleichbarer Ausbeute nach der Bleiche beträgt der Weißgradunterschied 1–1,5 Prozentpunkte.

Gegenüber den Buchenfaserstoffen fallen die Bleichverluste der Birkenfaserstoffe stärker aus. Im Durchschnitt liegt der Substanzverlust bezogen auf das

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

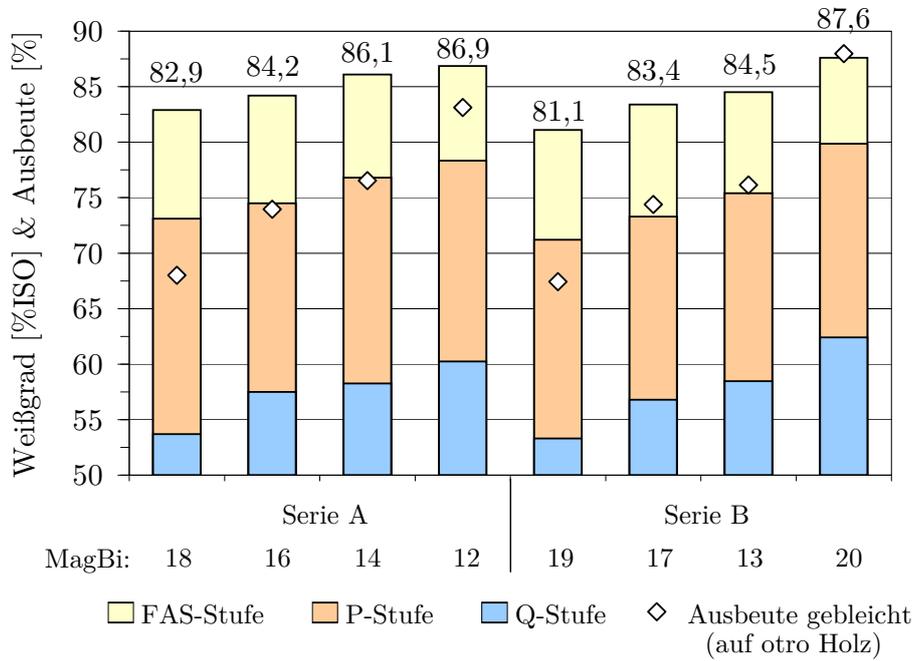


Abbildung 3.46: Weißgradentwicklung der Birken-Magnetitstoffe über die verschiedenen Bleichstufen

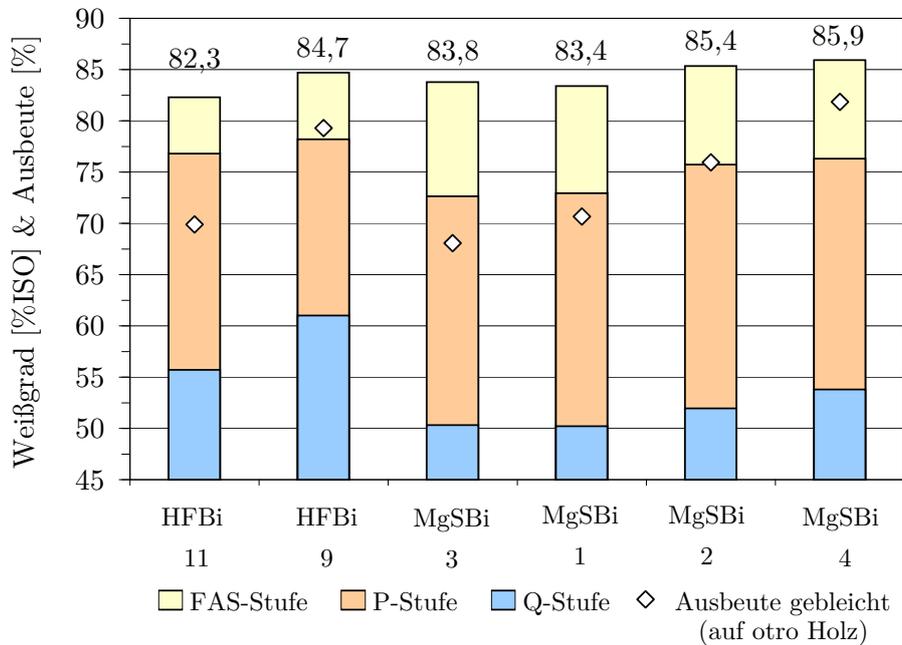


Abbildung 3.47: Weißgradentwicklung der HF- und halbsauer aufgeschlossenen Magnesiumbisulfitstoffe über die verschiedenen Bleichstufen

eingesetztes Holz (otro) bei über 9% und fällt damit 2–3 Prozentpunkte höher aus als die Bleichverluste bei der Buche. Möglicherweise sind die Birkenfasern mit ihren dünneren Zellwänden anfälliger für den Abbau in der Bleiche.

3.2.5.1 Festigkeiten der gebleichten Birkenfaserstoffe

Das Festigkeitsverhalten der gebleichten Birkenfaserstoffe wird in den Abbildungen 3.48–3.51 exemplarisch für den unteren und oberen Ausbeutebereich dargestellt. Zur Veranschaulichung der über die Bleiche eingetretenen Festigkeitssteigerungen werden die ungebleichten Faserstoffe ebenfalls aufgeführt. Die Ausbeute nach der Kochung und der Bleiche, bezogen auf eingesetztes Ausgangsmaterial, wird in Klammern nach der Stoffbezeichnung angegeben. Aus dem Differenzbetrag der zueinander gehörenden gebleichten und ungebleichten Faserstoffe gehen die Bleichverluste hervor. Die Prüfergebnisse der Faserstoffe im dazwischenliegenden Ausbeutebereich sind im Anhang in den Tabellen 5.34–5.45 aufgeführt. Auf die Darstellung der Berstfestigkeit wird verzichtet, da sich der Festigkeitsverlauf analog zur Reißlänge entwickelt. Aus Abbildung 3.48 geht hervor, dass die Magnefit- und Hybrid-Fiber-Stoffe in der Bleiche nur unwesentlich an Reißlänge gewinnen. Allerdings werden die Festigkeiten schon bei niedrigeren Mahlgraden und kürzeren Aufmahlzeiten erreicht.

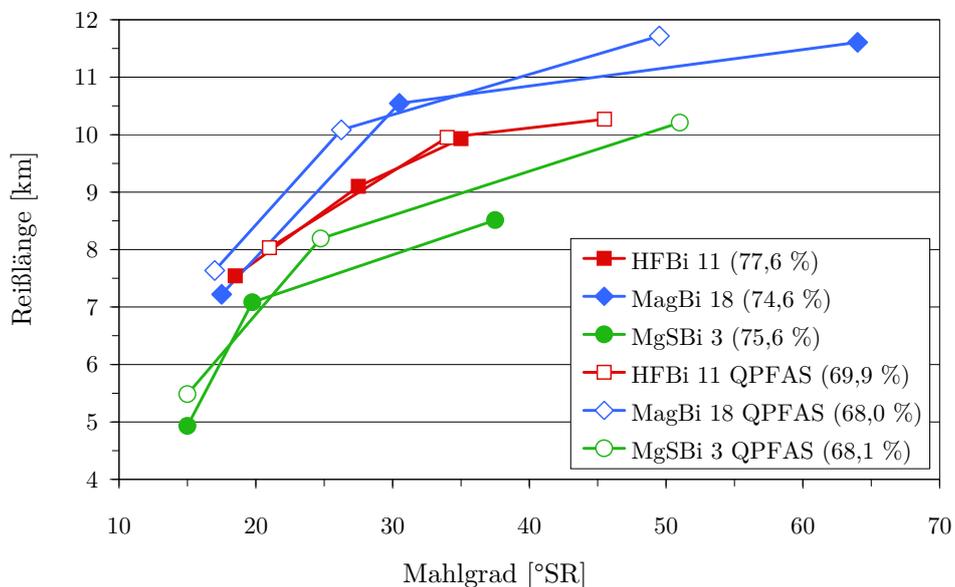


Abbildung 3.48: Reißlänge für verschiedene Birkenfaserstoffe im unteren Ausbeutebereich in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Nach 20 min Mahldauer hat MagBi 18 QPFAS eine Reißlänge von 11,7 km (bei 49,5 °SR) und liegt damit deutlich über den Reißlängen der anderen gebleichten Faserstoffe. Der halbsauer aufgeschlossene Faserstoff MgSBi 3 entwickelt in der Bleiche einen erheblichen Zugewinn an Festigkeit. Die Reißlänge verbessert sich bei einer Mahldauer von 20 min von 8,5 km auf 10,2 km bei gleichzeitiger Steigerung des Mahlgrades von 37,5 °SR auf 51,0 °SR.

Noch ausgeprägter ist der Festigkeitsgewinn bei der Durchreißfestigkeit, der in Abbildung 3.49 dargestellt wird. Mit der Bleiche verdoppelt sich die Durchreißfestigkeit von MgSBi 3 und der Maximalwert beträgt 65 cN bei einem Mahlgrad von ca. 25 °SR. Auch die HF- und Magnesitstoffe weisen in diesem Mahlgradbereich die höchsten Durchreißfestigkeiten auf und weiteres Einbringen von Mahlenergie führt bei allen Stoffen zu einer Abnahme der Werte, was wiederum für eine Schädigung an der Einzelfaser spricht. Bei der Reißlänge werden durch den Mahlprozess zusätzliche Zwischenfaserbindungen und Feinstoffe generiert, die die gesteigerten Festigkeiten erklären.

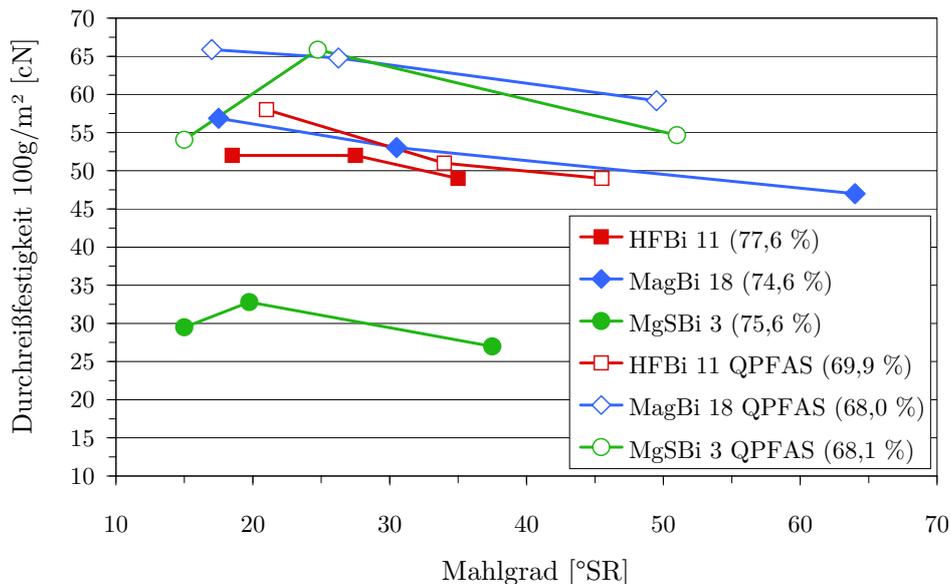


Abbildung 3.49: Durchreißfestigkeit für verschiedene Birkenfaserstoffe im unteren Ausbeutebereich in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Das Festigkeitsniveau im oberen Ausbeutebereich ist merklich niedriger (siehe Abbildungen 3.50 und 3.51). Die durch die Ausbeuteerhöhung hervorgerufene Reißlängendifferenz bei den gebleichten HF-Stoffen beträgt etwas mehr als 2 km (vgl. Abbildungen 3.48 und 3.50). Drastischer wird der Unterschied bei den gebleichten Magnesit- und halbsauren Bisulfitstoffen, deren Reißlän-

gen bis zu 4,5 km niedrigere Werte aufweisen. Allerdings sind die außerordentlich hohen Ausbeuten zu berücksichtigen, die zum Teil den deutlichen Festigkeitsunterschied zu den HF-Stoffen erklären.

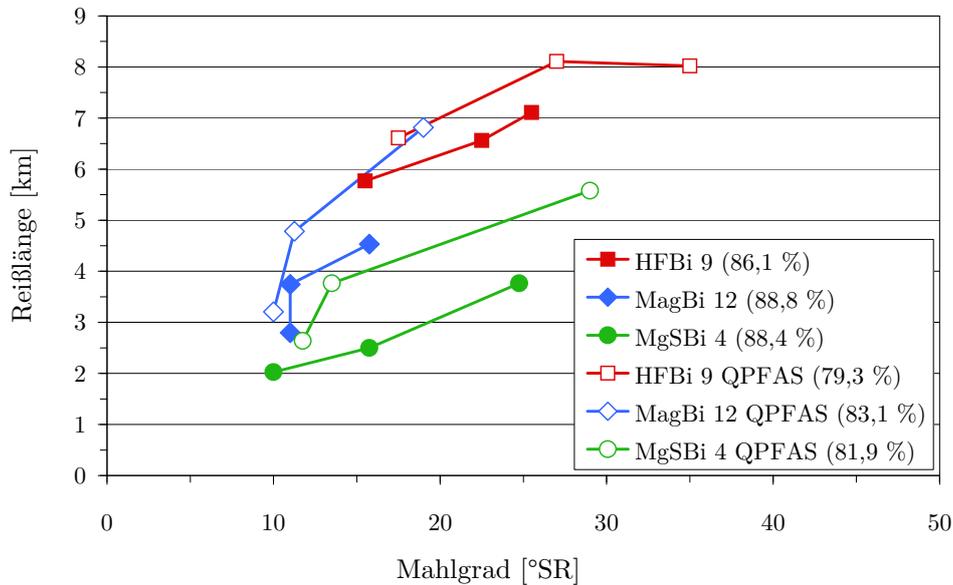


Abbildung 3.50: Reißlänge für verschiedene Birkenfaserstoffe im oberen Ausbeutebereich in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Interessanterweise werden die Durchreißfestigkeiten der HF-Stoffe von der Ausbeute nicht beeinflusst, was wiederum auf die Intaktheit der Einzelfaser in beiden Ausbeutebereichen deutet. Bei den magnesiumbasierten Faserstoffen scheint die Einbettung im Blattgefüge der entscheidende Faktor für die Entwicklung der Durchreißfestigkeit zu sein. Mit zunehmender Mahldauer verbessern sich die Werte und liegen für beide Stoffe bei ca. 45 cN bei entsprechenden Mahlgraden von 19 °SR bzw. 29 °SR (Abbildung 3.51).

In Abbildung 3.52 wird die Abhängigkeit von spezifischen Volumen zur Reißlänge mit zunehmender Mahlung dargestellt, wobei zwei gebleichte Birken-sulfizellstoffe (Kordsachia, 2011) mit unterschiedlicher Kappzahl nach der Kochung als Referenz dienen. Bei den Hochausbeutefaserstoffen ist der Übergang der Wertekurven zwischen den aufgezeigten Ausbeutebereichen über die Mahldauer fast fließend und es ergibt sich eine breite Variationsmöglichkeit zur Einstellung der gewünschten Faserstoffeigenschaften. Die Hybrid-Fiber-Faserstoffe weisen ein deutlich niedrigeres spezifisches Volumen auf, deren Differenz zu den magnesiumbasierten Faserstoffen im ungemahlene Zustand bis zu 0,6 cm³/g beträgt.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

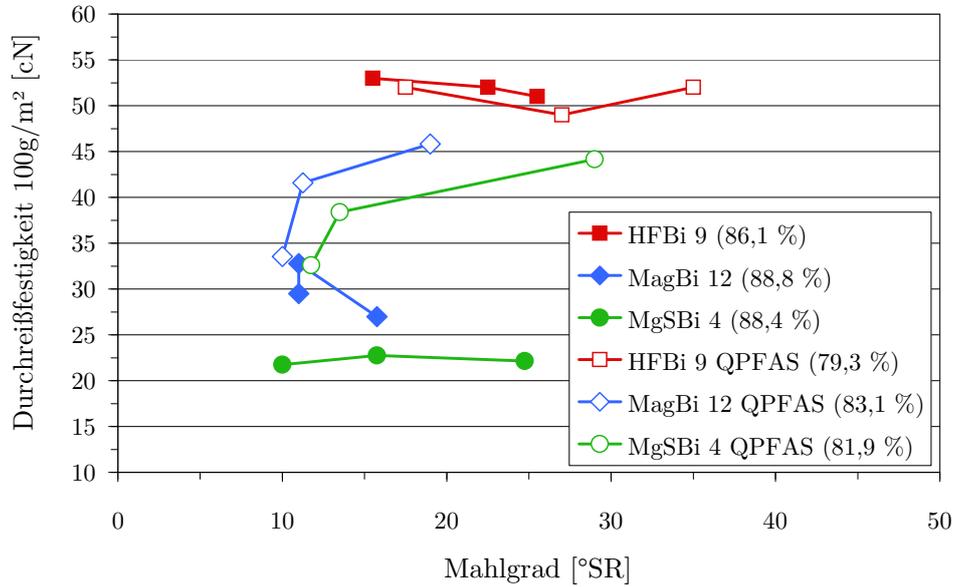


Abbildung 3.51: Durchreißfestigkeit für verschiedene Birkenfaserstoffe im oberen Ausbeutebereich in Abhängigkeit vom Mahlgrad

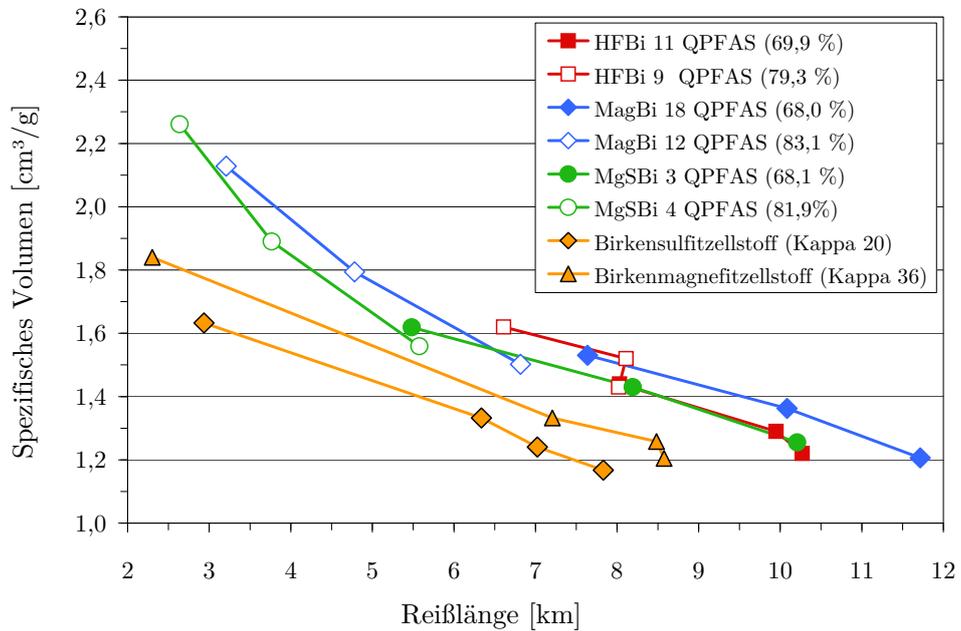


Abbildung 3.52: Spezifisches Volumen verschiedener gebleichter Birkenfaserstoffe in Abhängigkeit von der Reißlänge

Die im Labor hergestellten Vollzellstoffe liegen von den Eigenschaften her unter den Hochausbeutefaserstoffen, wobei die Kochung auf höhere Kappazahlen eine Verbesserung der Eigenschaften bewirkt.

Beim Vergleich der Faser- bzw. Zellstoffe bei einem spezifischen Volumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ werden die enormen Festigkeitsunterschiede deutlich. Während der Birkensulfitzellstoff nur eine Reißlänge von 7,8 km erreicht, sind die Reißlängen der Hochausbeutefaserstoffe drastisch erhöht und MagBi 18 QPFAS weist bis zu 4 km höhere Festigkeitswerte auf.

Die Aufschluss- und Bleichergebnisse des Birkenholzes sind sehr vielversprechend. Es zeigte sich, dass mit den verschiedenen Sulfit-Hochausbeuteverfahren, ungeachtet des hohen Extraktstoffanteils, Faserstoffe auf hohem Weißgradniveau hergestellt werden können, die zudem hervorragende Festigkeitseigenschaften besitzen.

3.2.6 Untersuchungen zum Aufschluss von Pappelholz

Pappel weist im Vergleich zu anderen Laubböhlzern einen verhältnismäßig geringen Ligningehalt, eine niedrige Rohdichte sowie eine gute Imprägnierbarkeit auf und gilt deshalb als leicht aufschließbar (Kordsachia, 2011).

Die Aufheizdauer und die Kochtemperatur wurden aus diesem Grund signifikant abgesenkt. Zudem sollten die milden Kochbedingungen die Kohlenhydrate im Aufschluss schonen.

Die Aufschlussuntersuchungen konzentrierten sich auf den sauren pH-Bereich mit Calcium als Base. Mit einer Chemikalieneinsatzreihe (SO₂-Zugabe auf otro Holz) sollte bei einer Zielausbeute von ca. 85% die Wirkung der veränderten Aufschlussparameter auf die Festigkeitseigenschaften und Bleichbarkeit der Faserstoffe untersucht werden. In Tabelle 3.31 sind die Ergebnisse der sauren Calciumbisulfitaufschlüsse dargestellt. Die Aufreihung der durchgeführten Versuche erfolgt nach abnehmender Chemikalieneinsatzmenge.

Tabelle 3.31: Saure Calciumbisulfitaufschlüsse von Pappelholz

Aufschluss		CaPa			
Nr.		2	6	5	4
Dämpfung	[min]	30	30	30	30
Flottenverhältnis	[ml/g]	3:1	3:1	3:1	3:1
Gesamt-SO ₂ /otro Holz	[%]	16,0	14,0	12,0	10,0
SO ₂ /CaO _{aktiv}		3,76	3,68	3,68	3,71
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	90	90	90	90
T _{max}	[°C]	125	125	125	125
Kochdauer bei T _{max}	[min]	75	88	100	105
pH _{Anfang}		1,8	1,8	1,8	1,8
pH _{Ende}		1,9	1,7	1,7	1,8
Ausbeute n. Refiner	[%]	83,3	82,7	84,1	85,0
Weißgrad	[%ISO]	71,8	71,6	71,3	69,5
Kappazahl		90,5	93,6	93,8	89,9
SO ₂ -Verbrauch	[%]	74,6	81,0	82,4	83,4
SO ₂ -Verbrauch/otro Holz	[g/kg]	119,4	113,4	98,9	83,4

Holzeinsatz pro Kochung 700 g otro, Trockengehalt HS 57,8%

Mit sukzessiver Absenkung des Chemikalieneinsatzes verlängert sich die Aufschlussdauer von 75 min bis auf 105 min, bei erkochten Ausbeuten zwischen 82,7% und 85,0%. Die Weißgrade der Faserstoffe sind mit 69,5–71,8%ISO

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

außerordentlich hoch und stellen für gewisse Anwendungszwecke bereits ungebleicht eine Option dar. Allerdings ist der Weißgrad mit abnehmendem Chemikalieneinsatz leicht rückläufig. Inwieweit die Bleichbarkeit der Faserstoffe davon betroffen ist, wird in Kapitel 3.2.7 untersucht.

Deutliche Unterschiede ergeben sich beim Chemikalienverbrauch. CaPa 2 mit einem SO₂-Einsatz von 16 % weist den höchsten Verbrauch auf und es werden im Aufschluss 119 g SO₂/kg otro Holz umgesetzt. Wesentlich niedriger liegt der Verbrauch bei CaPa 4 mit 83,4 g SO₂/kg. Da nach allen Aufschlüssen in etwa die gleiche Ausbeute vorliegt, kann vom Chemikalienverbrauch im Umkehrschluß auf den Grad der Sulfonierung im Faserstoff geschlossen werden. Die Kappazahlen sind niedriger als nach den Buchen- und Birkenaufschlüssen, was mit dem vergleichsweise geringen Ligningehalt des Pappelholzes einhergeht (Tabelle 3.3).

Im geringeren Umfang wurde in weiteren Versuchen ein Basenwechsel zu Magnesium und Natrium vollzogen. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 3.32 dargestellt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird CaPa 4 mitaufgeführt.

Tabelle 3.32: Saure Bisulfitaufschlüsse von Pappelholz mit unterschiedlichem Baseneinsatz

Aufschluss		CaPa 4	MgSPa 3	NaPa 2
Dämpfung	[min]	30	30	30
Flottenverhältnis	[ml/g]	3:1	3:1	3:1
Gesamt-SO ₂ /otro Holz	[%]	10,0	10,0	10,0
SO ₂ /Base _{aktiv}		3,71	5,29	3,48
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	90	90	90
T _{max}	[°C]	125	125	125
Kochdauer bei T _{max}	[min]	105	170	230
pH _{Anfang}		1,8	1,8	1,8
pH _{Ende}		1,8	2,0	2,0
Ausbeute n. Refiner	[%]	85,0	87,2	83,9
Weißgrad	[%ISO]	69,5	74,2	72,9
Kappazahl		89,9	92,6	89,5
SO ₂ -Verbrauch	[%]	83,4	80,0	81,9
SO ₂ -Verbrauch/otro Holz	[g/kg]	83,4	80,0	81,9

Holzeinsatz pro Kochung 700 g otro, Tockengehalt HS 57,8 %

Interessanterweise verlängert sich die Kochdauer bei einem Basenwechsel gegenüber dem Calciumbisulfitaufschluss drastisch. Um vergleichbare Ausbeuten bei identischen Aufschlussbedingungen zu erkochen, benötigt NaPa 2 mehr als die doppelte Kochdauer von CaPa 4.

Möglicherweise ist die höhere relative Atommasse des Calciums für diesen Effekt verantwortlich. Zeitverzögerte Diffusionsvorgänge des Bisulfitions in die Holzmatrix und durch SO₂ lokal auftretende saurere Bedingungen würden den schnelleren Substanzabbau erklären, was wiederum auch Beeinträchtigungen der Festigkeitseigenschaften der hergestellten Faserstoffe nach sich zöge.

Kappazahlen und Chemikalienverbräuche des Natrium- und Magnesiumbisulfitaufschlusses ähneln dem des sauren Calciumbisulfitverfahrens. Die Weißgrade liegen jedoch mit 74,2%ISO und 72,9%ISO auf höherem Niveau.

3.2.7 Untersuchungen zur Bleiche der Pappelfaserstoffe

Um einen Basenwechsel zu vermeiden und weiterhin die preisgünstigen Calciumverbindungen einzusetzen, wurden Bleichuntersuchungen mit Calciumoxid in der P- und FAS-Stufe unternommen. Die Parametereinstellungen der Q-Stufe waren konstant und richteten sich nach den Standardbedingungen.

3.2.7.1 Faktorscreening CaPa 5

An Faserstoff CaPa 5 wurde zunächst ein Screening-Versuchsplan zur Peroxidstufe durchgeführt. Anhand dieses Versuchsplanes sollten in festgesetzten Grenzen die relevanten Einflussfaktoren auf die Zielgrößen Weißgrad und Restperoxidgehalt ermittelt werden. Dabei wurden fünf Faktoren auf zwei Stufen variiert und einzig die Stoffdichte konstant bei 20% eingestellt. Aus Tabelle 3.33 gehen die Versuchseinstellungen hervor. Die Ergebnisse des Screenings sind für den Weißgrad in Abbildung 3.53 und für den Restperoxidgehalt in Abbildung 3.54 dargestellt.

Nach der „Kontrastmethode“ lässt sich der Effekt eines Faktors auf das System bzw. auf das untersuchte Qualitätsmerkmal quantifizieren (Siebertz et al., 2010). Durch die Stufenkodierung (+ bzw. -) sind die Einheiten normiert und dimensionslos und die Effekte (positiv oder negativ) können direkt miteinander verglichen werden.

Der Peroxideinsatz wirkt sich, wie erwartet, am stärksten positiv auf den Weißgrad und Restperoxidgehalt aus. In beiden Fällen weisen die Werte eine hohe Signifikanz mit $P < 0,0001$ auf.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Tabelle 3.33: Teilfraktionelles Versuchsdesign der P-Stufe für CaPa 5

Faserstoff CaPa 5				
Anzahl der Versuche: n = 16 + 3 Mittelpunktsversuche				
Faktoreinstellungen				
Peroxid	[%]	3,0	-	5,0
Silikat	[%]	1,5	-	3,0
CaO	[%]	2,0	-	3,0
Zeit	[min]	60	-	120
Temp.	[°C]	70	-	80
Konstante Parameter P-Stufe: SD = 20 %				

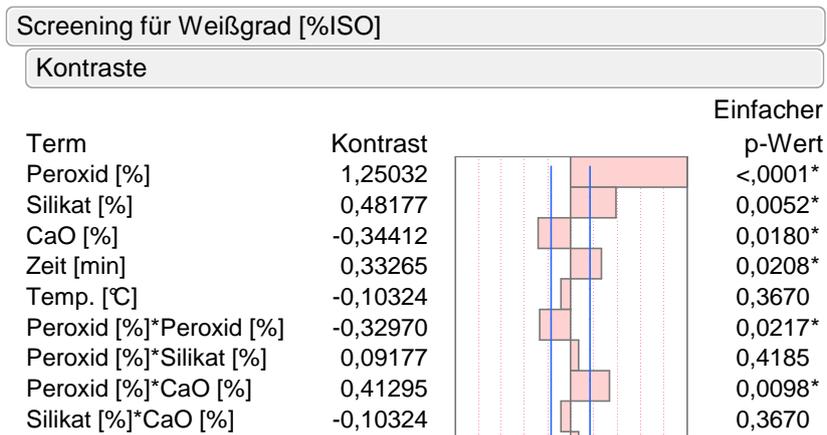


Abbildung 3.53: Einfluss der verschiedenen Faktoren für das Qualitätsmerkmal Weißgrad

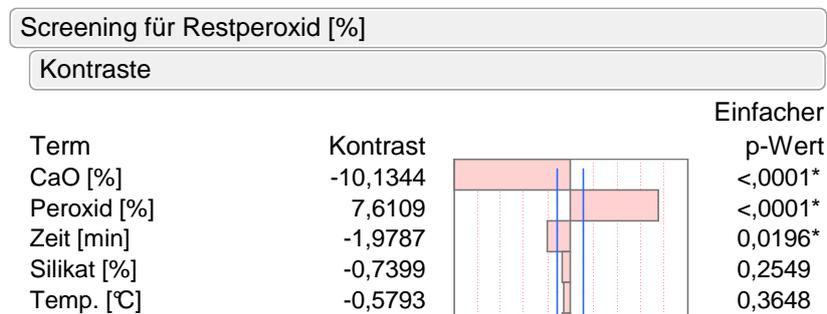


Abbildung 3.54: Einfluss der verschiedenen Faktoren für das Qualitätsmerkmal Restperoxidgehalt

Silikat und Zeit sind der Weißgradentwicklung zuträglich, während ein hoher Alkalieinsatz bei beiden Qualitätsmerkmalen zu einer Verschlechterung der Ergebnisse führt. Die Temperatur hat keinen signifikanten Einfluss und wurde daher bei weiteren Bleichuntersuchungen in Kapitel 3.2.7.2 auf 60 °C gesenkt. Aus Abbildung 3.55 gehen die Versuchsergebnisse bezogen auf den Weißgrad hervor, wobei die Temperatur nicht mitaufgeführt ist.

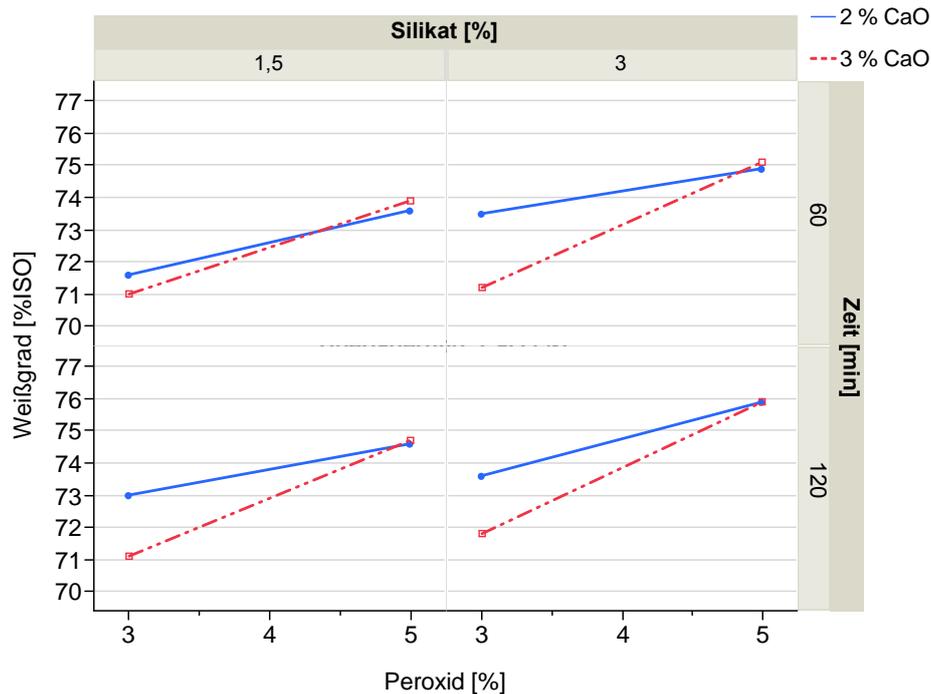


Abbildung 3.55: Weißgrad nach der P-Stufe in Abhängigkeit vom Peroxid-, Silikat- und CaO-Einsatz sowie der Zeit

Der Weißgradgewinn in der P-Stufe fällt äußerst gering aus. Bei niedrigen Peroxid- und Silikateinsatzmengen wird gerade einmal der Weißgradabfall der vorangegangenen Q-Stufe kompensiert. Der maximal erzielbare Weißgrad liegt nur bei ca. 76 %ISO. Je nach Parametereinstellungen bewegt sich der Restperoxidgehalt zwischen 4 % und 50 % (siehe Anhang Tabelle 5.48).

3.2.7.2 Untersuchungen zur Peroxidbleiche mit CaO als Bleichalkali am Faserstoff CaPa 5

Da der Calcium- und Silikateinsatz den größten Effekteinfluss auf das Bleichergebnis hat, wurden mit einem vollfaktoriellen Versuchsdesign die beiden Parameter aufeinander abgestimmt (siehe Tabelle 3.34). Um die Bleichkosten

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

in einem wirtschaftlichen Rahmen zu halten, wurde der Peroxideinsatz auf 5 % begrenzt. In Tabelle 3.34 und Abbildung 3.56 sind die Versuchsbedingungen und Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 3.34: Vollfaktorielles Versuchsdesign CaPa 5

Faserstoff CaPa 5								
Weißgrad n. Refiner = 71,3 %ISO, Ausbeute = 84,1 %								
Anzahl der Versuche: n = 16 + 3 Mittelpunktversuche								
Faktoreinstellungen								
Silikat	[%]	2,0	-	3,0	-	4,0	-	5,0
CaO	[%]	1,0	-	1,5	-	2,0	-	2,5
Konstante Parameter P-Stufe: H ₂ O ₂ = 5 %; Temp. = 60 °C;								
Zeit = 240 min; SD = 20 %								

In den untersuchten Systemgrenzen ist der Silikateinsatz für die Weißgradentwicklung als alleiniger Faktor bestimmend. Durch Anhebung der Silikatemenge von 2 % auf 5 % lässt sich der Weißgrad um etwas mehr als 2 Prozentpunkte verbessern. CaO wirkt sich mit steigender Einsatzmenge nachteilig auf den Restperoxidgehalt im Bleichfiltrat aus, weshalb möglichst geringe CaO-Dosierungen gewählt werden sollten. Bei Entfernung nicht signifikanter Terme ($P > 0,1$) durch eine rückwärtsgerichtete schrittweise durchgeführte Regression, ist beim Weißgrad eine lineare Abhängigkeit zur Silikateinsatzmenge zu beobachten (siehe Tabelle 3.35). Beim Restperoxidgehalt hat CaO gegenüber Silikat ein deutlich höheres Peroxidumsetzungspotenzial, allerdings ohne bleichwirksamen Effekt.

Tabelle 3.35: Korrelationskoeffizienten und P-Werte der Vorhersageformeln für den Weißgrad und Restperoxidgehalt bei der Peroxidbleiche von CaPa 5

Skalierte Faktoren	Weißgrad P		Restperoxid	
	Schätzer	P-Wert	Schätzer	P-Wert
Achsenabschn.	73,99	<0,0001	86,85	<0,0001
Silikat	0,58	<0,0001	-3,55	<0,0001
CaO	-	-	-13,52	<0,0001
R ²	0,908		0,965	
R ² _{korrigiert}	0,903		0,961	

Um die Bleichkosten und mögliche Problematiken durch zu hohe Chemikalieneinsatzmengen zu begrenzen, wurden die Bleichgroßchargen mit 2,5 % Sili-

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

kat und 1 % CaO durchgeführt. Der bei diesen Bleichbedingungen vorausgesagte Weißgrad von 75,4 %ISO und Restperoxidgehalt von 64,5 % bestätigte sich bei der Bleiche der Großchargen in Kapitel 3.2.7.3.

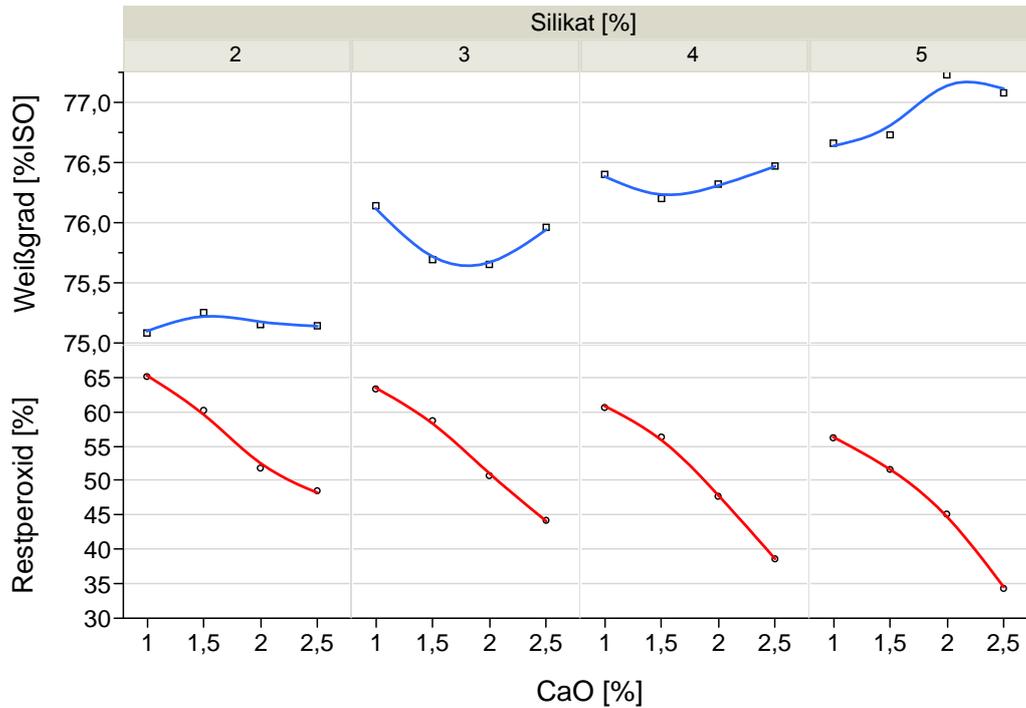


Abbildung 3.56: Weißgrad und Restperoxidgehalt in Abhängigkeit vom Silikat- und CaO-Einsatz

Neben CaO wurden zudem umfangreiche Bleichversuche mit NaOH und MgO als Bleichalkali durchgeführt. Es zeigte sich, dass gerade mit NaOH deutlich höhere Weißgrade nach der P-Stufe erzielt werden konnten (siehe Anhang Tabelle 5.50). Mit 5 % Peroxid, 4 % Silikat und 3,5 % NaOH ließ sich Faserstoff CaPa 6 auf 80,2 %ISO bleichen. Der Restperoxidgehalt lag bei über 40 %. Eine abschließende FAS-Stufe wurde nicht durchgeführt.

Interessante Ergebnisse lieferte auch die Bleiche mit MgO als Bleichalkali. Mit nur 3 % Peroxid und 3 % MgO wurden ohne Silikatzugabe zwar ähnliche Weißgrade wie nach der P_{CaO} -Bleiche erhalten, jedoch war die Wirksamkeit der abschließenden FAS_{MgO} -Stufe mit fast 10 Weißgradpunkten außerordentlich hoch. Faserstoff CaPa 2 erreichte in der magnesiumbasierten Q-P-FAS-Bleichsequenz einen Weißgrad von 84,0 %ISO.

3.2.7.3 Bleiche der Pappelfaserstoffe in großer Charge

Die sauren Calciumbisulfitfaserstoffe wurden nach den Erkenntnissen der Voruntersuchungen gebleicht. Aus Tabelle 3.36 gehen die Bleichbedingungen hervor. Der durch die Vorhersageformel ermittelte Weißgrad und Restperoxidgehalt nach der P-Stufe trifft für alle Faserstoffe mit geringen Schwankungen zu. Bei Berücksichtigung der hohen Weißgrade nach der Kochung ist die Wirksamkeit der calciumbasierten Q-P-FAS-Bleichsequenz begrenzt und die finalen Weißgrade liegen bei ca. 80%ISO. Dabei ist die FAS-Stufe der P-Stufe von der Bleichwirkung nahezu ebenbürtig (Abbildung 3.57). Der veränderte Chemikalieneinsatz in der Kochung beeinflusst das Bleichverhalten der calciumbasierten Faserstoffe nicht.

Tabelle 3.36: Parametereinstellungen für die Bleiche der calciumbasierten Pappelfaserstoffe in großer Charge

Behandlungs- stufe	DTPA [%]	H ₂ O ₂ [%]	FAS [%]	CaO [%]	Silikat [%]	Temp. [°C]	Zeit [min]	SD [%]
Q	0,2	-	-	-	-	60	30	3
P	-	5,0	-	1,0	2,5	60	240	20
FAS	-	-	1,0	0,5	0,5	99,5	30	10

Die Ausbeuteverluste sind mit 4–5 % sehr moderat und zum großen Teil auf die milden Bleichbedingungen der Peroxidstufe zurückzuführen.

Wesentliche Unterschiede in der Bleichbarkeit ergeben sich bei verändertem Baseneinsatz in Aufschluss und Bleiche. Die Bleichbedingungen und Ergebnisse der Natrium- und Magnesiumbisulfitfaserstoffe sind im Anhang in Tabelle 5.52 aufgeführt. Aus Abbildung 3.58 geht die im Vergleich zu den Calciumbisulfitstoffen verbesserte Bleichbarkeit hervor. MgSPa 3 erreicht nach der Q-P-FAS-Bleiche einen Weißgrad von 87,0%ISO, gefolgt von NaPa 2 mit 83,8%ISO. Bereits nach der Peroxidstufe erreichen beide Stoffe das Weißgradniveau von CaPa 4. Beim Restperoxidgehalt weist MgSPa 3 mit 36,4 % die niedrigsten Werte auf und liegt damit deutlich unter NaPa 2 und CaPa 4 mit jeweils 56 %. Die schärferen Bleichbedingungen in der P-Stufe bewirken bei MgSPa 3 und NaPa 2 keine höheren Bleichverluste. Die Werte liegen zwischen 5 % und 6 %.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

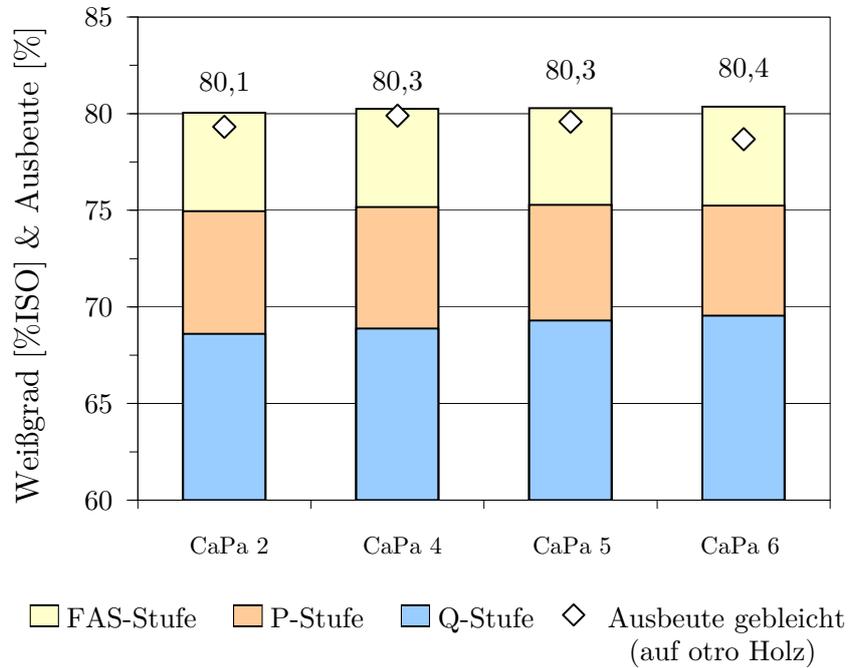


Abbildung 3.57: Weißgradentwicklung der calciumbasierten Pappelfaserstoffe über die verschiedenen Bleichstufen

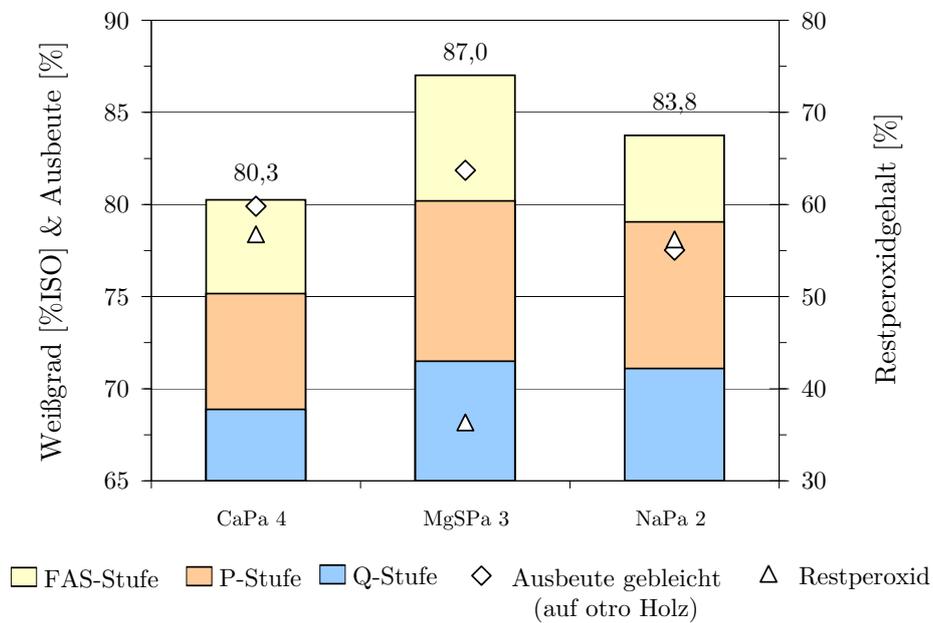


Abbildung 3.58: Weißgradentwicklung unterschiedlicher Pappelfaserstoffe über die verschiedenen Bleichstufen

3.2.7.4 Festigkeitseigenschaften der Pappelfaserstoffe

Die Reißfestigkeiten der gebleichten und ungebleichten Pappel-Calciumbisulfidfaserstoffe sind in Abhängigkeit vom Mahlgrad in Abbildung 3.59 aufgetragen. Faserstoff CaPa 5 wird aufgrund stark schwankender Werte im ungebleichten Zustand, was auf eine fehlerhafte Prüfblattbildung zurückzuführen ist, nicht mit aufgeführt. Die detaillierten Prüfprotokolle sind dem Anhang zu entnehmen (Tabellen 5.53 –5.56). Die Eigenschaftsprüfung der gebleichten Faserstoffe erfolgte bei einheitlichen Mahldauern in der Jokromühle (0, 5, 10, 20 min), während bei den ungebleichten Stoffen diesbezüglich Abweichungen bestanden.

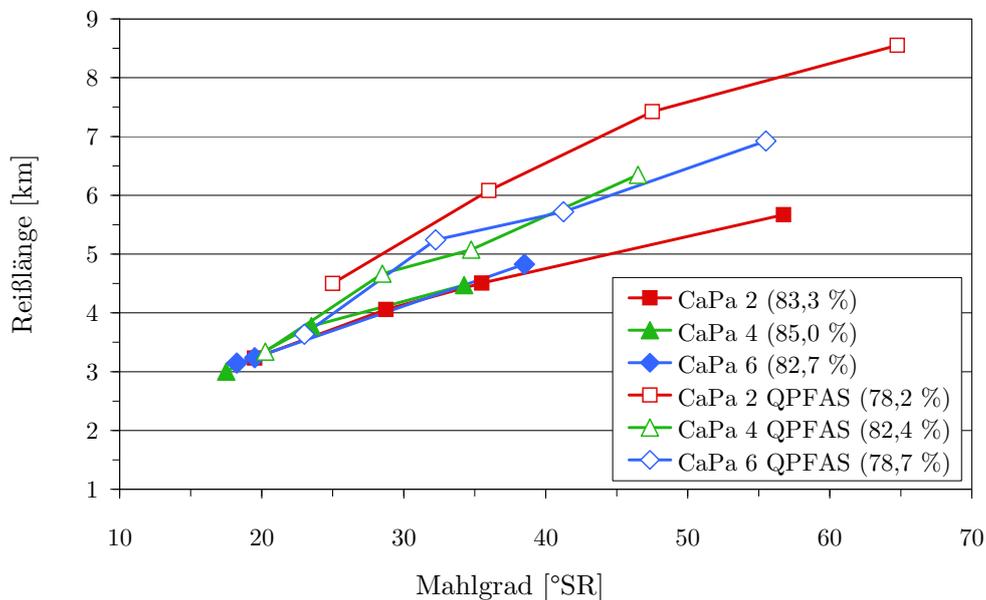


Abbildung 3.59: Reißlänge der ungebleichten und gebleichten Pappelfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Wie schon bei den Buchen- und Birkenfaserstoffen verbesserte die Bleichbehandlung die Reißfestigkeit der Pappelfaserstoffe. Bei CaPa 2 resultiert die Bleichbehandlung in einer bis zu 3 km höheren Reißlänge im Vergleich zur ungemahlten Stoffprobe (Mahldauer 20 min). Die Reißlängensteigerung der anderen Faserstoffe fällt moderater aus.

Der Chemikalieneinsatz in der Kochung wirkt sich auf das Mahlverhalten der Faserstoffe aus. Mit zunehmender SO_2 -Einsatzmenge nehmen die Stoffe bei gleicher Mahldauer höhere Mahlgrade und Reißlängen ein. CaPa 2 QPFAS weist mit 8,6 km bei einem Mahlgrad von 64,8 °SR die höchste Reißlänge auf. Es ist davon auszugehen, dass ein gesteigerter Chemikalieneinsatz eine

stärkere Sulfonierung bewirkt und die Zwischenfaserbindungen verbessert, was wiederum das unterschiedliche Entwässerungsverhalten der Faserstoffe erklärt.

Im Vergleich zu im Labor hergestellten Pappelsulfitzellstoffen erreichen die Hochausbeutefaserstoffe gleichwertige bzw. höhere Reißlängen. Je nach Aufschlussgrad (Kappazahlen zwischen 21,5 und 37,1) haben die gebleichten Zellstoffe Reißlängen von 5,6 km bis 7,4 km bei Mahlgraden zwischen 50 °SR und 60 °SR (Kordsachia, 2011).

Bei der Durchreißfestigkeit schwanken die Werte der Hochausbeutefaserstoffe zwischen 32 cN und 53 cN (Abbildung 3.60). Mit der Bleiche verbessern sich die Festigkeitswerte und liegen zum Teil deutlich über denen der ungebleichten Faserstoffe. CaPa 2 QPFAS erreicht mit durchschnittlich 49 cN die höchste Durchreißfestigkeit. Damit liegen die Pappelfaserstoffe auf bzw. über dem Niveau vergleichbarer Birken- und Buchenfaserstoffe (vgl. Abbildung 3.27, 3.51, 3.60).

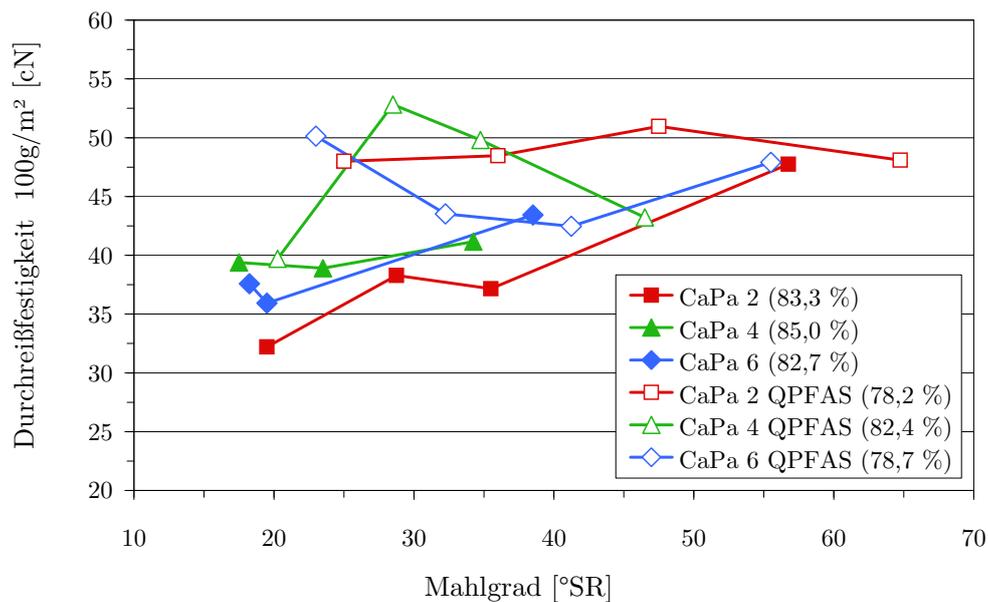


Abbildung 3.60: Durchreißfestigkeit der ungebleichten und gebleichten Pappelfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

In Abbildung 3.61 wird die Staffelung der Reißlänge bei unterschiedlichem Baseneinsatz ersichtlich. Bei gleichem SO_2 -Einsatz im Aufschluss (10 % auf otro Holz) hat NaPa 2 gefolgt von MgSPa 3 deutlich höhere Reißlängen als CaPa 4. Vergleicht man die gebleichten Faserstoffe bei einem Mahlgrad von 25 °SR besteht zwischen CaPa 4 und NaPa 2 eine Reißlängendifferenz von fast

5 km. Auffällig ist die unterschiedliche Mahlgradientwicklung der verschiedenen Faserstoffe.

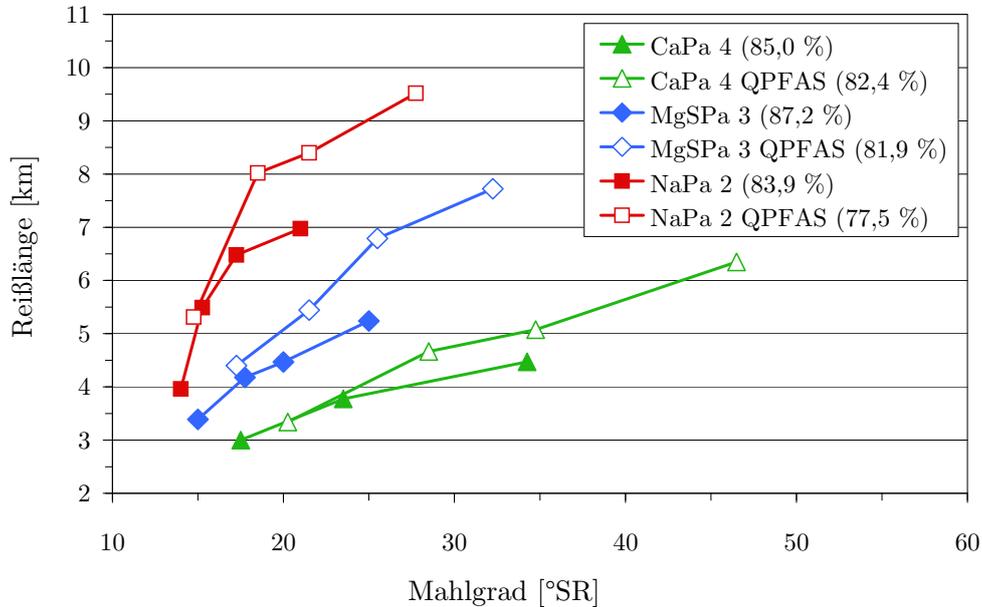


Abbildung 3.61: Reißlänge verschiedener Pappelfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Bei der Durchreißfestigkeit ergibt sich ein heterogener Verlauf und die Werte schwanken zwischen 37 cN und 55 cN (Abbildung 3.62). NaPa 2 QPFAS hat mit 55 cN bei einem Mahlgrad von 27,8 °SR die höchste Durchreißfestigkeit. Mit zunehmender Mahldauer sinken die Festigkeitswerte bei den gebleichten Faserstoffen CaPa 4 und MgSPa 3, was auf eine einsetzende Faserschädigung schließen lässt. Über die Mahlung werden die dünnwandigen Pappelfasern in schnellerem Maße mechanisch abgebaut als vergleichbare Buchen- oder Birkenfasern. Dennoch überraschen die hohen Durchreißfestigkeitswerte, da die nativen Pappelfasern laut Literatur (Patt et al., 2006) nur einen halb so hohen Runkelfaktor ($2 \times \text{Wandstärke} / \text{Durchmesser Faserlumen}$) aufweisen wie native Birkenfasern (0,3 vs. 0,6). Es ist anzunehmen, dass sich die Durchreißfestigkeit auch bei den Pappelfaserstoffen aus der Einzelfaserfestigkeit und der Einbettung und Vernetzung im Blattgefüge zusammensetzt.

In Abbildung 3.63 wird das spezifische Volumen in Abhängigkeit zur Reißlänge für verschiedene gebleichte Pappelfaserstoffe dargestellt. Zum Vergleich werden zwei gebleichte Pappelzellstoffe mitaufgeführt, deren Daten der Arbeit von Kordsachia (2011) entnommen wurden.

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

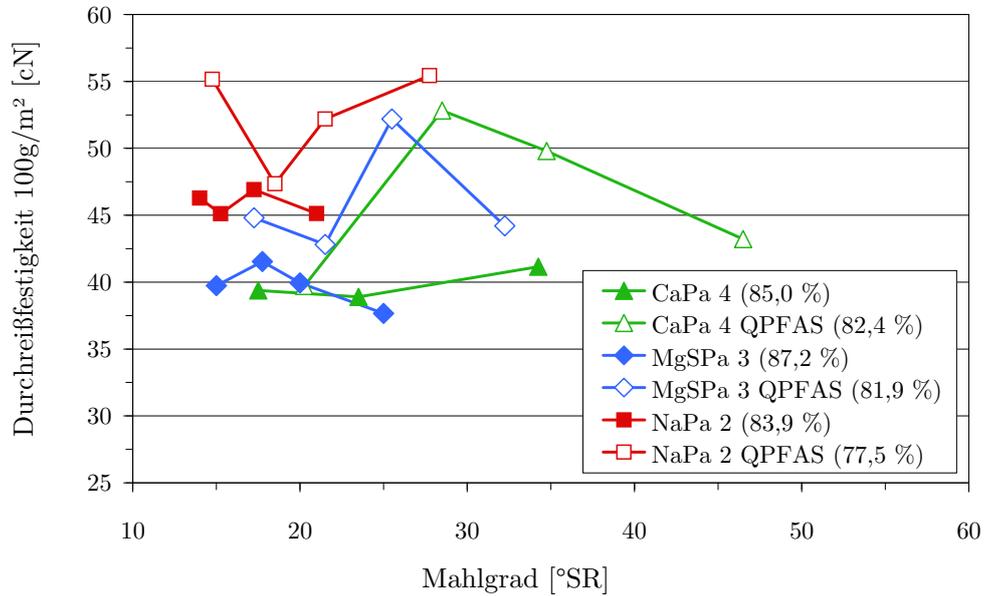


Abbildung 3.62: Durchreißfestigkeit verschiedener Pappelfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

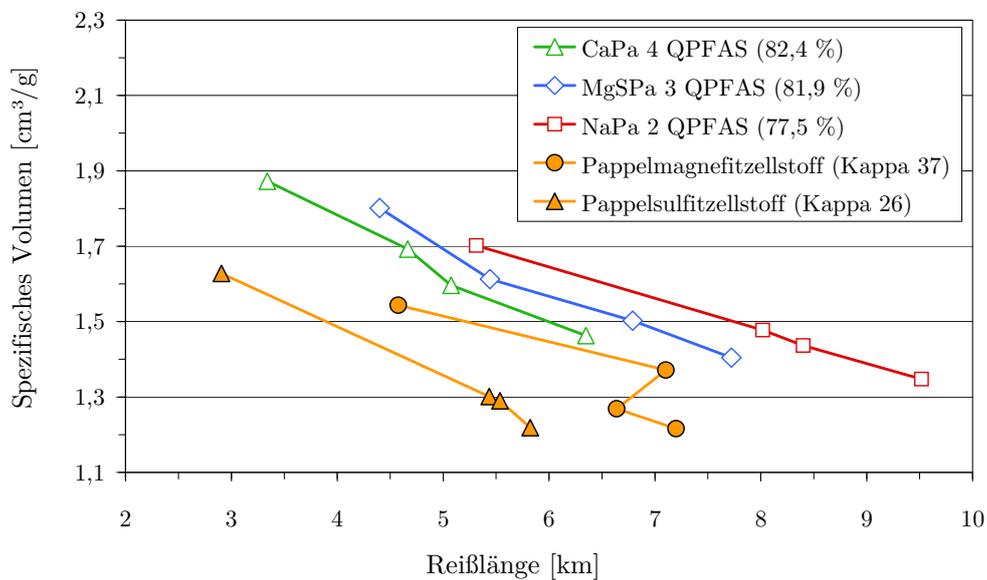


Abbildung 3.63: Spezifisches Volumen für verschiedene aus Pappelholz hergestellte gebleichte Faserstoffe in Abhängigkeit von der Reißlänge

Bei den Zellstoffen handelt es sich um einen bei pH 1,6 sauer erkochten Magnesiumsulfitzellstoff und einen Magnefitzellstoff, der mit einer reinen Magnesiumbisulfitlösung bei pH 4,0 aufgeschlossen wurde. Als Merkmal für den Aufschlussgrad sind die Kappazahlen der beiden Stoffe nach der Kochung in Abbildung 3.63 in Klammern angegeben. Die Faserausbeute nach der Kochung betrug beim Sulfitzellstoff 56,8 % und beim Magnefitzellstoff 58,3 %. Bei den Hochausbeutefaserstoffen weist NaPa 2 QPFAS die höchsten Werte aus spezifischem Volumen und Reißlänge auf. Darunter gestaffelt liegen MgSPa 3 QPFAS und CaPa 4 QPFAS gefolgt von den beiden gebleichten Vollzellstoffen, wobei der Magnefitzellstoff gegenüber dem sauren Sulfitzellstoff eindeutige Festigkeitsvorteile besitzt.

Vergleicht man die verschiedenen Faserstoffe bei vorgegebenen spezifischem Volumen, werden die Reißlängenvorteile der Hochausbeutefaserstoffe mehr als deutlich. Bei einem spezifischen Volumen von $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ hat NaPa 2 QPFAS gegenüber dem Magnefitzellstoff mit 8,9 km eine 2,4 km höhere Reißlänge bei gleichem Mahlgrad von 24°SR . Im Vergleich zum sauren Sulfitzellstoff ist die Reißlängendifferenz von 4,3 km wesentlich ausgeprägter.

3.2.8 Untersuchungen zum Aufschluss von Eukalyptusholz

Die Bedeutung von Eukalyptusholz als Rohstoff für die Zellstoff- und Papiererzeugung ist in den letzten Jahrzehnten enorm gestiegen. Es ist bekannt, dass die aus Eukalyptusholz hergestellten Sulfatzellstoffe gute Festigkeiten und optische Eigenschaften aufweisen. Inwieweit sich Eukalyptusholz als Rohstoff für das Sulfit-Hochausbeuteverfahren eignet, wurde anhand mehrerer HF- und Magnefitaufschlüsse untersucht.

Als Ausgangsmaterial dienten zwei Eukalyptus-Hackschnitzelchargen unterschiedlicher Herkunft. Ein Großteil der Untersuchungen wurde mit Hackschnitzeln aus Portugal (*E. globulus*) durchgeführt. Daneben fanden in geringerem Umfang Aufschluss- und Bleichuntersuchungen mit Hackschnitzeln aus Brasilien (*E. grandis*) statt. Da aber von diesem Rohstoff nur eine begrenzte Menge zur Verfügung stand und eine Umsetzung dieses Verfahrens in Kombination mit einer Sulfatzellstoffgewinnung wahrscheinlicher erscheint, wurden ausschließlich HF-Kochungen durchgeführt.

Bereits von Pereira (2008) wurden Aufschlussuntersuchungen im Neutralsulfitbereich mit *E. globulus* und *E. nitens* aus Chile unternommen. Die hergestellten Faserstoffe hatten sehr gute Festigkeitseigenschaften (Reißlängen bis zu 9,5 km bei 30 °SR) und ließen sich auf hohe Weißgrade bleichen (bis zu 87 %ISO). Die Verfahrensausbeute lag bei ca. 82 %.

Lorbach (2010) untersuchte den HF-Aufschluss in einem Ausbeutebereich von 75–85 %. Als Rohstoff wurden Hackschnitzel aus Portugal eingesetzt (*E. globulus*). Die gebleichten Faserstoffe erreichten je nach Ausbeuteniveau nach der Kochung Reißlängen von maximal 8,6 km bei 38 °SR. Die Faserstoffe ließen sich auf Weißgrade von bis zu 83,7 %ISO bleichen, wobei ein eindeutiger ausbeuteabhängiger Zusammenhang bestand.

In eigenen Untersuchungen wurden die Hackschnitzel aus Portugal mit einer Magnesiumbisulfitlösung bei pH 4 aufgeschlossen. Die Zielausbeute nach Kochung und Zerfaserung lag bei >80 %. Aus Tabelle 3.37 gehen die Untersuchungsergebnisse hervor. Eine erste Orientierungskochung (MagEu 1) führte zu einem Faserstoff mit niedrigem Weißgrad (40,3 %ISO). Die Verfahrensausbeute lag unter dem gewünschten Zielbereich, weshalb in den darauffolgenden Kochungen die Aufschlusstemperatur auf 140 °C gesenkt und die Hackschnitzel in unterschiedlicher Intensität vorbehandelt wurden.

Optisch und geruchlich deutete die Rohstoffcharge aus Portugal auf eine Überlagerung des Holzes hin. Zudem war der Rindenanteil außerordentlich hoch, weshalb vermutet wurde, dass Inhaltsstoffe aus der Rinde in die Hackschnitzel diffundierten. Ziel der Vorbehandlungsstufe war es, zum einen an

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

der Hackschnitzeloberfläche befindliche Extraktstoffe zu entfernen und zum anderen durch Einstellen einer homogenen Holzfeuchte eine gleichmäßige Chemikalienimprägnierung zu erreichen.

Die Heisswasserbehandlung wurde pro Durchgang mit 8l kochendem deionisiertem Wasser durchgeführt. Im Versuch MagEu 5 wurden die Hackschnitzel im Anschluss an die Heisswasserextraktion zusätzlich in einer Komplexierungsstufe mit EDTA vorbehandelt. Bei gleichen Aufschlussbedingungen konnte durch eine Intensivierung der Vorbehandlung der Weißgrad der hergestellten Faserstoffe um 6 Prozentpunkte auf 48,6 %ISO (MagEu 5) verbessert werden und lag damit nur geringfügig unter dem Niveau der HF-Stoffe von Lorbach (2010) (vgl. Tabelle 3.39).

Tabelle 3.37: Magnefitaufschlüsse von Eukalyptusholz

Aufschluss		MagEu				
		1	2	3	4	5
Nr.						
Vorbehandlung		-	*1	*2	*3	*4
Dämpfung	[min]	30	30	30	30	30
Flottenverhältnis	[ml/g]	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Gesamt-SO ₂ /otro Holz	[%]	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
SO ₂ /MgO _{aktiv}		3,04	3,05	3,05	3,06	3,08
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	120	150	150	150	150
T _{max}	[°C]	150	140	140	140	140
Kochdauer bei T _{max}	[min]	60	70	70	70	70
pH _{Anfang}		4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
pH _{Ende}		2,8	3,0	3,0	3,0	2,9
Ausbeute n. Refiner	[%]	74,1	82,8	83,5	81,8	84,1
Weißgrad	[%ISO]	40,3	42,5	44,6	44,7	48,6
Kappazahl		-	129,6	130,2	128,4	125,7
DCM-Extrakt	[%]	-	0,30	0,30	-	0,26
SO ₂ -Verbrauch	[%]	78,3	73,3	73,3	73,8	73,7
SO ₂ -Verbrauch/otro Fasern	[g/kg]	101,8	95,3	95,3	95,9	95,8

Holzeinsatz pro Kochung 1000 g otro, Trockengehalt HS 59,1 %

*1 = Wasserlagerung (24 h)

*2 = Heisswasserbehandlung (1x), *3 = Heisswasserbehandlung (2x)

*4 = Heisswasserbehandlung (4x) + Q-Stufe (0,2 % EDTA, 60 °C, 30 min)

Die DCM-Extraktionswerte der Faserstoffe sind nicht besonders hoch. Vergleichbare Birkenfaserstoffe weisen fast doppelt so hohe Werte auf (vgl. Tabel-

le 3.28). Die besonders an Gerbstoffen und phenolischen Inhaltsstoffen reiche Rinde erweist sich im sauren Sulfitaufschluss als problematisch. Kondensationsreaktionen mit dem Lignin führen zu schwer bleichbaren Strukturen. Bereits mit dem Lignin kondensierte Inhaltsstoffe lassen sich im DCM-Extrakt der Faserstoffe nicht nachweisen, was wiederum die ähnlichen Extraktionsmengen unabhängig von den Vorbehandlungsbedingungen erklärt.

Tabelle 3.38 gibt Auskunft über den Extraktstoff- und Ligningehalt der beiden unbehandelten Rohstoffchargen aus Portugal und Brasilien. Das Material aus Portugal weist deutlich höhere Extraktionswerte auf. Beim Heißwasserextrakt besteht eine Differenz von über einem Prozentpunkt zum brasilianischen Rohstoff. Auf der anderen Seite hat dieser mit 25,8 % einen 2,2 Prozentpunkte höheren Ligningehalt.

Tabelle 3.38: Extraktstoff- und Ligningehalt von Eukalyptusholz unterschiedlicher Spezies und Herkunft

	Extraktion		Ligninbestimmung		
	Cyclohexan/ Ethanol [%]	Heißwasser [%]	Klason- Lignin [%]	säurelösl. Lignin [%]	\sum Lignin [%]
Portugal					
<i>(E. globulus)</i>	1,21	2,95	18,9	4,7	23,6
Brasilien					
<i>(E. grandis)</i>	0,93	1,91	21,8	4,0	25,8

Die Weißgradsteigerungen lassen sich mit Herauswascheffekten von Holzinhaltstoffen erklären. EDTA sollte bei MagBu 5 zusätzlich Eisenionen komplexieren, um mögliche Eisen-Gerbstoffreaktionen zu unterbinden.

Der Chemikalienverbrauch der Kochungen MagEu 2 bis MagEu 5 lag mit ca. 96 g SO₂/kg Holz auf vergleichbarem Niveau.

In Anlehnung an die Buchen- und Birkenaufschlüsse in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.4 wurden mit Eukalyptusholz Hybrid-Fiber-Kochungen bei einer Maximaltemperatur von 165 °C mit unterschiedlichen Aufschlusszeiten durchgeführt. Eine Vorbehandlung der Hackschnitzel wurde nicht vorgenommen. Aus Tabelle 3.39 gehen die aufschluss- und rohstoffbedingten Unterschiede hervor. Mit dem brasilianischen Rohstoff lassen sich bei vergleichbarer Ausbeute Faserstoffe mit 3,7–9,3 Prozentpunkten höherer Weiße herstellen. Durch sukzessive Verlängerung der Aufschlusszeit nimmt der Weißgrad in stärkerem Maße ab als die Ausbeute. Neben dem höheren Weißgrad ist ein gesteiger-

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

ter Chemikalienverbrauch zu verzeichnen. Zwischen HFEu 5 und HFEu 9 ergibt sich bei gleicher Faserstoffausbeute eine Differenz von 9,3 Weißgradpunkten und ein Mehrverbrauch an Aufschlusschemikalien von 29,3 g/kg. Ein vergleichbarer HF-Buchenaufschluss benötigt 58,8 g Na₂SO₃ pro Kilogramm hergestelltem Faserstoff und liegt damit vom Chemikalienverbrauch her zwischen den beiden genannten HF-Eukalyptusaufschlüssen.

Tabelle 3.39: Hybrid-Fiber-Aufschluss von Eukalyptusholz

Aufschluss		HFEu				
Nr.		3*	5*	7	8	9
Rohstoff		POR	POR	BRA	BRA	BRA
Trockengehalt HS	[%]	59,0	59,0	67,5	67,5	67,5
Dämpfung	[min]	30	30	30	30	30
Flottenverhältnis	[ml/g]	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Na ₂ SO ₃	[%]	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Aufheizdauer bis T _{max}	[min]	120	120	120	120	120
T _{max}	[°C]	165	165	165	165	165
Kochdauer bei T _{max}	[min]	0	30	20	40	60
pH _{Anfang}		9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
pH _{Ende}		6,6	6,4	6,3	6,2	6,2
Ausbeute n. Refiner	[%]	85,0	83,0	86,9	85,0	82,9
Weißgrad	[%ISO]	56,7	49,3	60,4	59,2	58,6
Kappazahl		125,3	123,1	142,9	141,9	138,5
Na ₂ SO ₃ -Verbrauch	[%]	15,8	27,9	31,4	38,5	46,2
Na ₂ SO ₃ /otro Fasern	[g/kg]	25,3	44,6	50,3	61,6	73,9

* Daten entnommen aus der Arbeit von Lorbach (2010)

Eine Gegenüberstellung der Festigkeitseigenschaften der ungebleichten und gebleichten Faserstoffe findet in Kapitel 3.2.9.1 statt.

3.2.9 Untersuchungen zur Bleiche der Eukalyptusfaserstoffe

Aufbauend auf den Untersuchungsergebnissen von Pereira (2008) und Lorbach (2010) wurden am Faserstoff HFEu 9 Bleichuntersuchungen zum Einfluss der Silikat- und FAS-Einsatzmenge durchgeführt. Es sollte untersucht werden, inwieweit eine Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge das Bleichergebnis beeinflusst. Durch Kombination der Faktoreinstellungen ergab sich eine Anzahl von acht Versuchen, wobei jeweils vier Versuche in der P-Stufe unter den gleichen Bedingungen stattfanden. Aus Tabelle 3.40 gehen die Versuchseinstellungen hervor. Die Q-Stufe wurde nach der bereits beschriebenen standardisierten Behandlungsweise durchgeführt.

Tabelle 3.40: Bleichversuche an Faserstoff HFEu 9

Silikat P-Stufe	[%]	1	-	3
Silikat FAS-Stufe	[%]	0,25	-	0,50
FAS	[%]	0,5	-	1,0
Konstante Parameter P-Stufe: H ₂ O ₂ = 3 %; NaOH = 2 %;				
Temp. = 80 °C; Zeit = 180 min; SD = 20 %				
Konstante Parameter FAS-Stufe: NaOH = 0,5 %; Temp. = 99,5 °C;				
Zeit = 30 min; SD = 10 %				

Die Ergebnisse der Bleichuntersuchung werden in Abbildung 3.64 dargestellt. Nach der P-Stufe liegen die Weißgrade zwischen 78,5 %ISO und 79,8 %ISO. Innerhalb der beiden Versuchsreihen mit 1 % bzw. 3 % Silikat ist die Schwankungsbreite der Versuchsergebnisse gering. Durch Anhebung des Silikateinsatzes von 1 % auf 3 % wird das Bleichergebnis im Durchschnitt um 1 Weißgradpunkt verbessert. Beim Restperoxid ist kein eindeutiger Verlauf erkennbar. Die Werte schwanken zwischen 29,9 % und 37,3 %. Höhere Silikateinsatzmengen bewirken ein stärker abgepuffertes Bleichsystem, bei dem die pH-Werte nach der Bleiche von ca. 9,8 auf durchschnittlich 10,4 steigen. Im Gegensatz zum Weißgrad nach der Peroxidstufe wird der Weißgrad nach der FAS-Stufe durch die unterschiedliche Silikateinsatzmenge in dieser Bleichstufe nicht beeinflusst. Bei Steigerung des FAS-Einsatzes von 0,5 % auf 1 % wird das Bleichergebnis um 1–1,5 Weißgradpunkte verbessert und es lassen sich Weißen von über 85 %ISO erzielen. Der gesamte Silikateinsatz kann in der Bleichsequenz ohne nennenswerte Einbußen auf 1,25 % begrenzt werden.

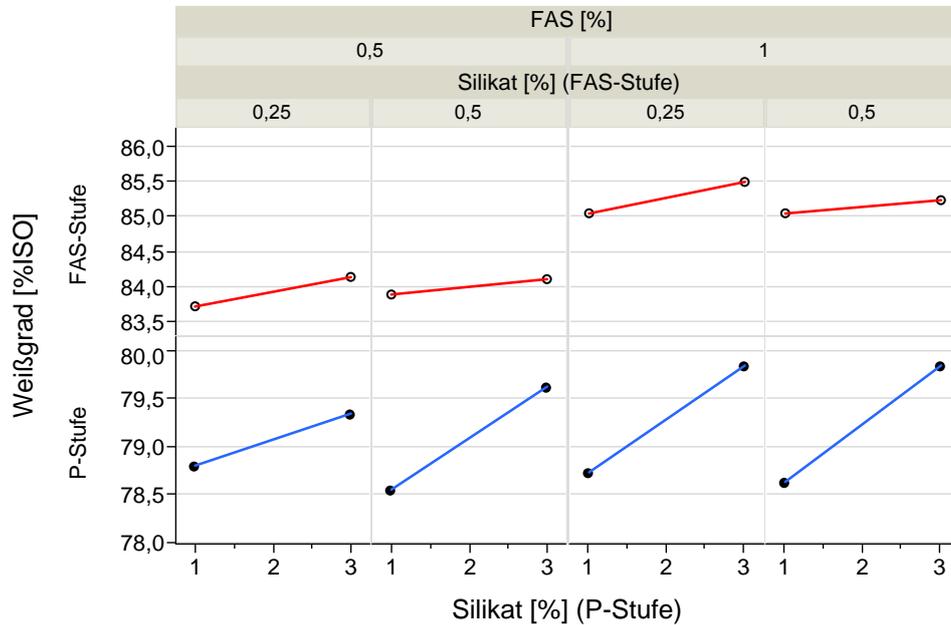


Abbildung 3.64: Bleichvorversuche an Faserstoff HFEu 9 zur Silikat- und FAS-Einsatzmenge

Zur Ermittlung des Festigkeitsverhaltens wurden die Magnefit- und Hybrid-Fiber-Faserstoffe in großer Charge gebleicht. In Tabelle 3.41 und Abbildung 3.65 werden die Versuchsergebnisse zusammengefasst. Die Bleichbedingungen der HF-Stoffe orientierten sich an den vorangegangenen Vorversuchen. Bei den Magnefitfaserstoffen wurde auf die Erfahrungen der Bleiche hinsichtlich der Buchen- und Birkenstoffe zurückgegriffen, wobei die Peroxideinsatzmenge geringfügig erhöht wurde.

Bei beiden Bleichreihen (Magnefit- und HF-Stoffe) traten erhebliche Unterschiede im Weißgrad auf, die auf rohstoff- und verfahrensbedingte Ursachen zurückgeführt werden können. Je nach Vorbehandlungsintensität der Hackschnittzel im Magnefitaufschluss beträgt die Weißgraddifferenz zu den gebleichten HF-Faserstoffen zwischen 8,3 %ISO und 19,4 %ISO. Allem Anschein nach wiegen die verfahrensbedingten Ursachen schwerer als die rohstoffbedingten, da die aus dem portugiesischen Rohstoff hergestellten gebleichten HF-Faserstoffe (Lorbach, 2010) vergleichbare Weißgrade erzielten wie die brasilianischen HF-Stoffe (HFEu 7–9 QPFAS). Lorbach (2010) setzte in seinen Bleichuntersuchungen allerdings geringfügig mehr Peroxid (4 %) und Natronlauge (2,5 %) ein.

Es ist davon auszugehen, dass Holzinhaltstoffe in saurem Holzaufschluss mit Ligninstrukturen kondensieren und in den ligninerhaltenden Bleichstu-

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

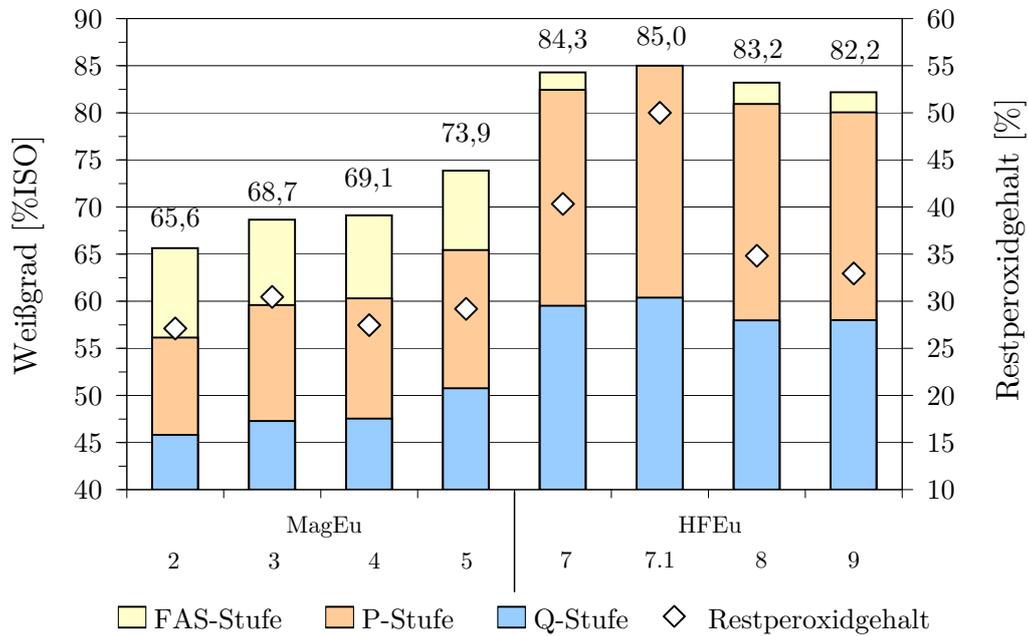


Abbildung 3.65: Weißgrade unterschiedlicher Eukalyptusfaserstoffe über die verschiedenen Bleichstufen

Tabelle 3.41: Wichtige Kenndaten der Bleichgroßchargen unterschiedlicher Eukalyptusfaserstoffe (detailliert im Anhang in Tabelle 5.59)

	MagEu				HFEu				
	2	3	4	5	7	7.1	8	9	
P-Stufe: Temp. = 80 °C, Zeit = 180 min, SD = 20 %									
Silikat	[%]	1	1	1	2	1	1	1	1
MgO	[%]	2	2	2	2	-	-	-	-
NaOH	[%]	-	-	-	-	2	2	2	2
H ₂ O ₂	[%]	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	6,0	3,0	3,0
H ₂ O ₂ -Rest	[%]	27,1	30,5	27,5	29,2	40,3	50,0	34,8	32,9
Weißgrad	[%ISO]	56,2	59,6	60,3	65,4	82,4	85,0	80,9	80,0
FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10 %									
Silikat	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25	
MgO	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	-	
NaOH	[%]	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	
FAS	[%]	1	1	1	1	1	1	1	
Weißgrad	[%ISO]	65,6	68,7	69,1	73,9	84,3	83,2	82,2	

fen nicht hinreichend entfärbt werden können. Als mögliche Holzinhaltsstoffe kommen neben hydrolysierbaren Gerbstoffen auch polyphenolische Substanzen in Betracht, die in größeren Mengen in der Rinde und im Kernholz vorliegen (Barbadillo, 1967, Hillis, 1972, 1991). Bei einigen Eukalyptusarten führten die Holzinhaltsstoffe zu extrem hohen Klasonligningehalten (z. B. bei *E. marginata* bis zu 54 %), was wiederum auf unzureichende Extraktionsbedingungen zurückgeführt werden konnte. Erst die Einführung einer zusätzlichen Extraktionsstufe mit Natronlauge als Lösungsmittel gab Hinweis auf den tatsächlichen Ligningehalt einiger Eukalyptushölzer (Hillis, 1991). Möglicherweise sind die in Tabelle 3.38 angegebenen Klasonligningehalte aus den dargelegten Gründen etwas zu hoch, wobei die angewendeten Extraktionsbedingungen in der Regel zu einer Herauslösung von Gerbstoffen und phenolischen Strukturen führen.

Die Wirksamkeit der Bleichstufen fällt für die verschiedenen Faserstoffe unterschiedlich aus (siehe Abbildung 3.65). Bei den Magnesitstoffen ist die Wirksamkeit der FAS_{MgO} -Stufe mit durchschnittlich 9 Weißgradpunkten hervorzuheben, während bei den HF-Stoffen die P_{NaOH} -Stufe mit über 20 Weißgradpunkten äußerst bleichwirksam ausfällt. Besonders vielversprechend erscheint die Bleichvariante am Faserstoff HFEu 7.1 ohne FAS-Stufe, bei der in der P-Stufe 6 % Peroxid eingesetzt werden. Der Weißgrad des Faserstoffes steigt in dieser einstufigen Bleiche von 60,4 %ISO auf 85,0 %ISO. Ungefähr die Hälfte des eingesetzten Peroxids werden verbraucht.

Die Weißgrade der Großchargen liegen deutlich hinter denen der Vorversuche. Während die P-Stufe bei beiden Versuchsreihen die gleiche Wirksamkeit entfaltet, fällt das Bleichergebnis der FAS-Stufe in großer Charge deutlich schlechter aus. Es wird angenommen, dass die Einmischung des FAS in großer Charge nicht optimal erfolgte. Möglicherweise findet eine partielle Zersetzung des FAS bei den in der FAS_{NaOH} -Stufe vorliegenden hohen pH-Werten statt (siehe im Anhang Tabelle 5.59).

3.2.9.1 Festigkeitseigenschaften der gebleichten und ungebleichten Eukalyptusfaserstoffe

Die Festigkeitseigenschaften verschiedener Eukalyptusfaserstoffe werden in den Abbildungen 3.66–3.68 in gebleichter und ungebleichter Form gegenübergestellt. Eine Darstellung der wichtigsten Festigkeitseigenschaften findet exemplarisch für den Ausbeutebereich nach der Kochung von 83–84 % statt. Die Bleichverluste können aus der Differenz der in Klammern angegebenen Prozentzahlen hinter der Stoffbezeichnung berechnet werden. Es treten Bleichverluste von 2,1–5,8 % auf. Detaillierte Prüfergebnisse sind dem Anhang zu entnehmen (Tabellen 5.60–5.64).

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

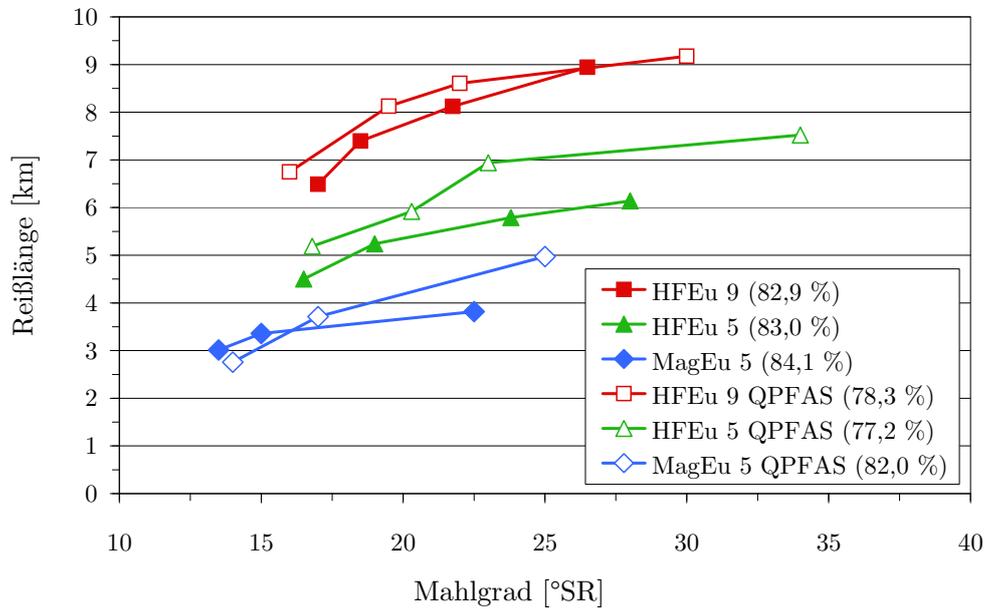


Abbildung 3.66: Reißlänge verschiedener Eukalyptusfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

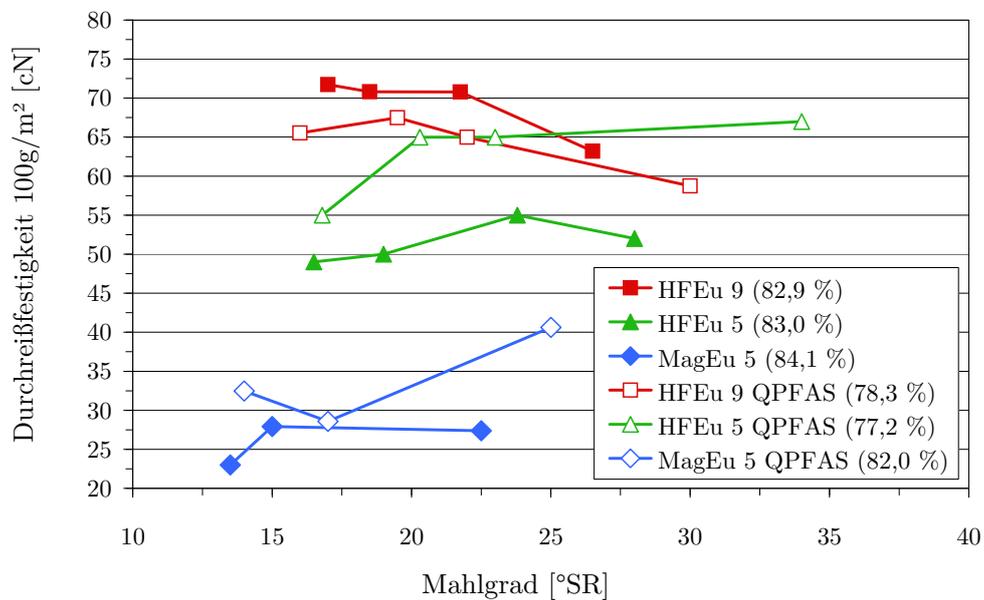


Abbildung 3.67: Durchreißfestigkeit verschiedener Eukalyptusfaserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Bei der Reißlänge (Abbildung 3.66) findet eine klare Staffelung der Werte nach Rohstoffbasis, Aufschlussverfahren und Bleiche statt. Der gebleichte brasilianische HF-Faserstoff (HFEu 9 QPFAS) erzielt die besten Festigkeitswerte. Nach 30 min Mahldauer wird bei einem Mahlgrad von 30 °SR eine Reißlänge von 9,2 km erzielt. Der von Lorbach (2010) hergestellte HF-Stoff (HFEu 5 QPFAS) lässt sich zwar schneller aufmahlen (20 min; 34 °SR), entwickelt aber nicht die Reißfestigkeit von HFEu 9 QPFAS. Im Durchschnitt weist der portugiesische HF-Stoff eine 2 km niedrigere Reißlänge auf. Noch ausgeprägter sind die Reißlängenunterschiede zum Magnefitstoff MagEu 5, die bis zu 4 km betragen.

Eine ähnliche Staffelung ergibt sich auch für die Durchreißfestigkeiten der Faserstoffe (Abbildung 3.67). Während HFEu 9 über die Bleiche an Durchreißfestigkeit einbüßt (ca. 5 cN), verbessern sich die Werte bei HFEu 5 um ca. 10 cN. Bei einem Mahlgrad von 22 °SR weisen beide gebleichten Faserstoffe mit 65 cN vergleichbare Werte auf. MagEu 5 erzielt in der Regel nur halb so hohe Durchreißfestigkeiten.

In Abbildung 3.68 wird das spezifische Volumen in Abhängigkeit zur Reißlänge bei verschiedenen Mahlgraden dargestellt. Der Übergang der Wertekurven, beginnend vom Magnefitstoff mit hohem Volumen und geringer Reißlänge bis hin zum brasilianischen Hybrid-Fiber-Stoff mit entgegengesetzten Eigenschaften, ist nahezu übergangslos und linear.

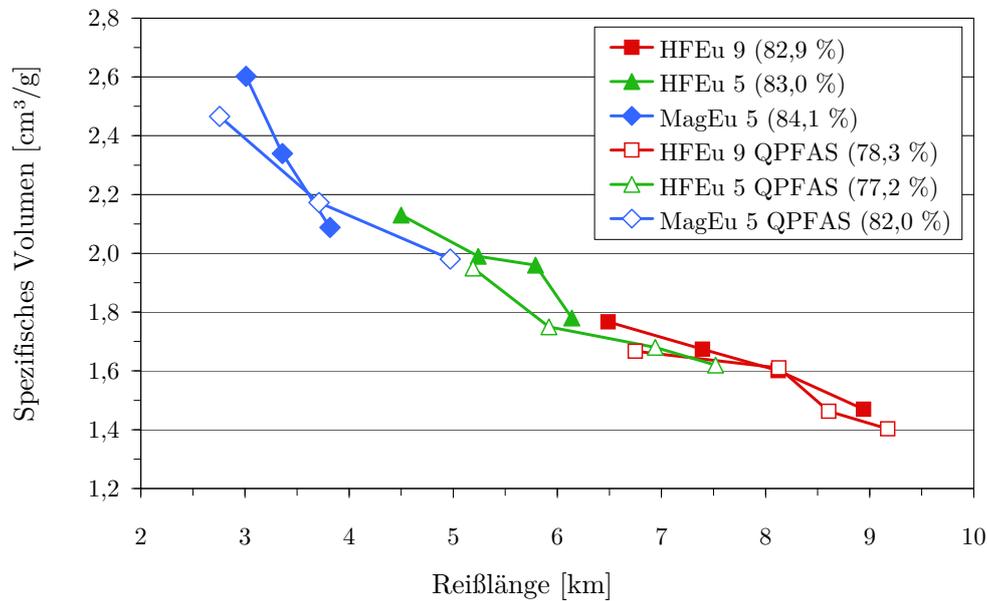


Abbildung 3.68: Spezifisches Volumen verschiedener Eukalyptusfaserstoffe in Abhängigkeit von der Reißlänge

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

Unterschiede in der Fasermorphologie geben zusätzliche Hinweise auf das Festigkeitsverhalten der verschiedenen Faserstoffe. Zum Vergleich wird ein industriell hergestellter BCTMP in Tabelle 3.42 und Abbildung 3.69 mit aufgeführt. Die rohstoffbedingten Unterschiede der beiden Hybrid-Fiber-Stoffe (HFEu 9 und HFEu 5) machen sich bei HFEu 5 in höheren Werten beim Feinstoffanteil, Faser-Curl und Kink-Index bemerkbar. Gerade die Anzahl an Faserknicken (Kinks) generiert Schwachstellen in der Faser, die zu belastungsbedingten Brüchen führen und damit die Festigkeitseigenschaften des Faserstoffes vermindern. Die längengewichtete Faserlänge sowie die Faser- und Zellwanddicke nehmen bei HFEu 5 kleinere Werte ein als bei HFEu 9, was schon aus rein dimensional Gründen auf eine Faser mit geringerem Bindungspotenzial schließen lässt. Für den Magnetitfaserstoff MagEu 5 fallen diese Werte noch einmal geringer aus. Zwar sind der Faser-Curl und der Kink-Index vergleichbar mit den entsprechenden Werten von HFEu 9, jedoch bestehen deutliche Unterschiede in der Fibrillierung und im Feinstoffanteil. Der BCTMP unterstreicht mit dem hohen Feinstoffanteil und der stark gekürzten Faser den ausgeprägten Holzstoffcharakter dieses Stoffes und verdeutlicht die schonende Fasertrennung im Hybrid-Fiber- und Magnetitverfahren.

Die in Abbildung 3.69 dargestellten längengewichteten fraktionierten Faserlängen machen die Unterschiede der Faserstoffe deutlich. Die linke Flanke des Wertebereichs und damit der Anteil an gekürzten Fasern nimmt von den HF- über die Magnetitstoffe bis hin zum BCTMP deutlich zu.

Tabelle 3.42: Morphologische Kenndaten verschiedener Eukalyptusstoffe

		HFEu 9	HFEu 5	MagEu 5	BCTMP
Rohstoff		BRA	POR	POR	BRA
Ausbeute	[%]	82,9	83,0	84,1	>90
Mahlgrad	[°SR]	17,0	16,5	13,5	27,0
Fibrillierung	[%]	16,0	16,5	9,8	15,9
Feinstoff (n)	[%]	6,7	9,1	18,0	33,6
Faser-Curl	[%]	7,6	10,8	7,6	7,6
Kink-Index (n)	[1/m]	494	771	483	508
Faserlänge (l)	[mm]	0,98	0,91	0,85	0,61
Faserdicke	[μ m]	21,6	19,7	18,9	20,5
Zellwanddicke	[μ m]	5,6	4,6	4,6	5,8
Gefäße/Fasern	[1/1000]	70,2	82,5	62,8	81,3

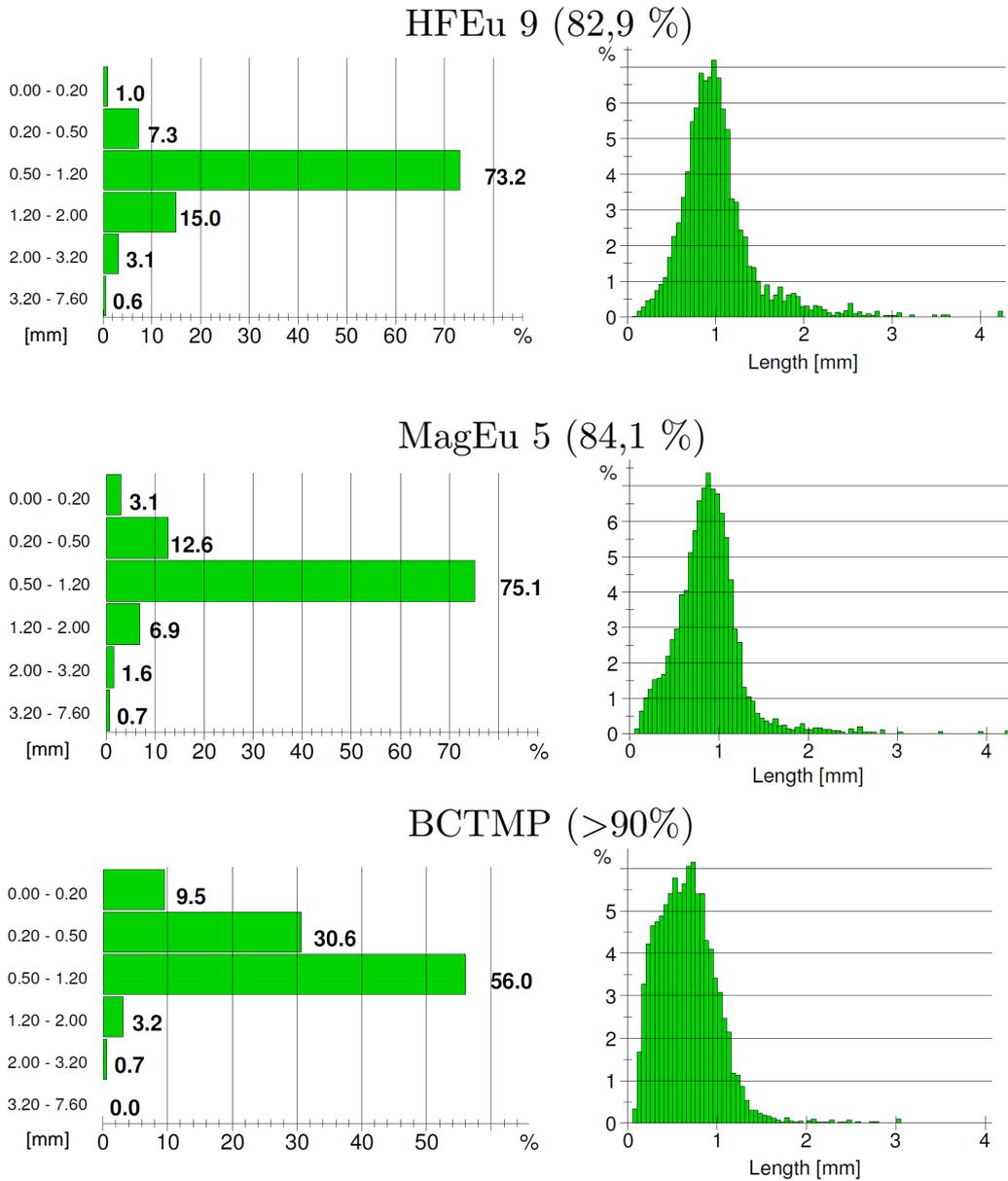


Abbildung 3.69: Faserlängenverteilung verschiedener aus Eukalyptusholz hergestellter Faserstoffe (längengewichtet)

3.2.10 Eigenschaften ausgewählter Hybrid-Fiber- und Magnetitstoffe im Vergleich

Technische Eigenschaften von Hochausbeutefaserstoffen hängen vom eingesetzten Rohstoff, der Fasermorphologie, der Ausbeute sowie den Aufschluss- und Bleichbedingungen ab. Einige aus Buchen-, Birken-, Pappel- und Eukalyptusholz hergestellte gebleichte Faserstoffe werden im Folgenden miteinander verglichen, um die spezifischen verfahrensbedingten und rohstoffabhängigen Unterschiede aufzuzeigen. Die Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Rohmaterial, und die Weißgrade der Q-P-FAS gebleichten Faserstoffe werden in Abbildung 3.70 und 3.71 dargestellt. Die Versuchsbezeichnung ist in den jeweiligen Balkendiagrammen angegeben. Aufschluss- und Bleichparameter gehen aus den vorangegangenen Kapiteln hervor.

Alle Faserstoffe lassen sich auf hohe Weißgrade bleichen (Abbildung 3.71). MagEu 5 stellt mit 73,9%ISO eine Ausnahme dar, was auf die Rohstoffqualität zurückgeführt werden kann. Es ist davon auszugehen, dass bei vergleichbarem Ausgangsmaterial, wie für HFEu 7, höhere Weißgrade zu erzielen sind.

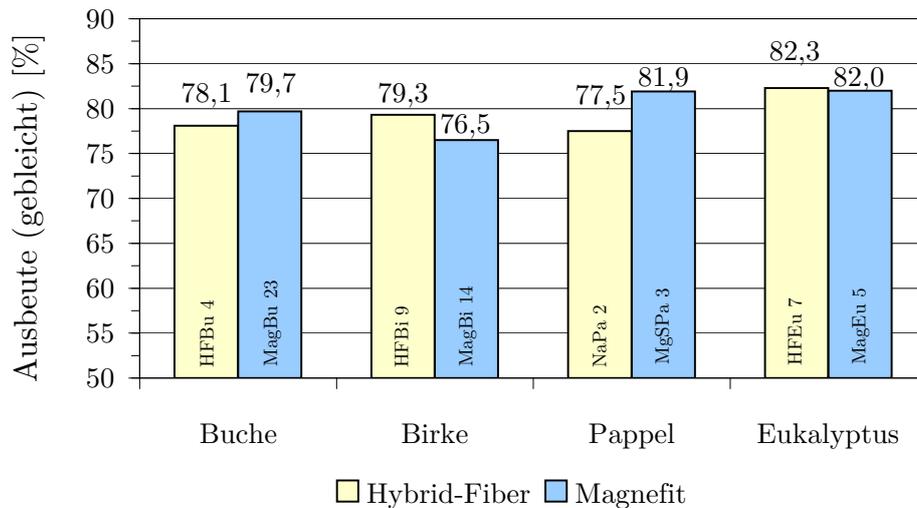


Abbildung 3.70: Ausbeute von gebleichten Hochausbeutefaserstoffen aus verschiedenen Rohstoffen hergestellt in unterschiedlichen Prozessen

Das Mahlverhalten der Faserstoffe in der Jokro-Mühle wird in Abbildung 3.72 dargestellt. Im ungemahlten Zustand weisen die Stoffe Mahlgrade von 11,5°SR (MagBi 14) bis 17,8°SR (HFBu 4) auf. Ein ausbeuteabhängiger Zusammenhang kann nicht unmittelbar hergestellt werden. Es zeigt sich aber, dass die Magnetitstoffe im Vergleich zu den HF-Stoffen etwas schwerer aufmahlbar sind. Eine Ausnahme bilden die Pappelfaserstoffe, bei denen zwei

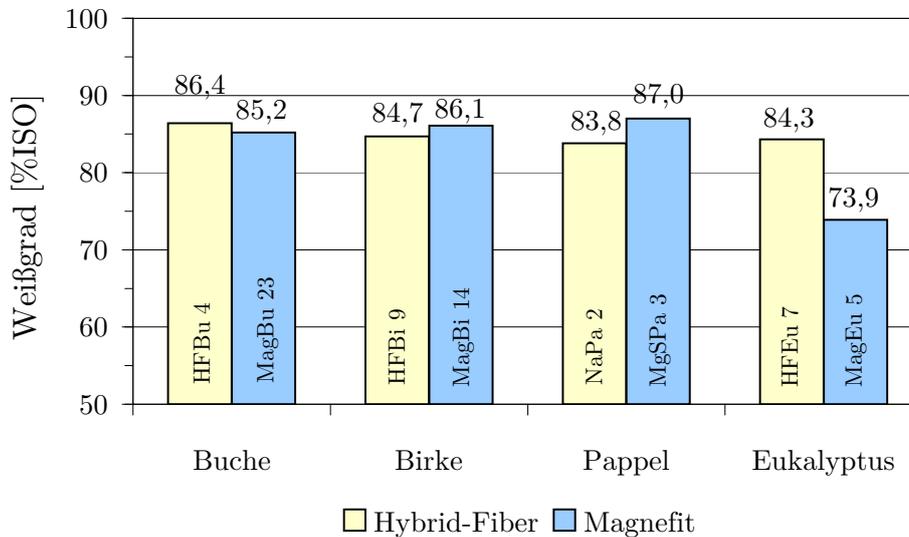


Abbildung 3.71: Weißgrade der Q-P-FAS-gebleichten Faserstoffe

saure Aufschlussverfahren angewendet wurden und die Ausbeutedifferenz von 4,4 % die Mahlung zusätzlich beeinflusst. Bis zu einer Mahldauer von 20 min bleiben die Unterschiede bestehen, wobei sich HFBu 3 mit einem Mahlgrad von 58,8 °SR deutlich von den anderen Stoffen absetzt. Allerdings lässt sich auch bei HFBi 9 eine schnellere Mahlgradentwicklung feststellen, wenn zudem berücksichtigt wird, dass 35 °SR bereits nach einer Mahldauer von 10 min erreicht werden.

Die Fasermorphologie der Rohstoffe kann nur zum Teil das unterschiedliche Mahlverhalten der Faserstoffe erklären. Gefäße, die bei der Buche in größeren Anteilen vorliegen (siehe Tabelle 3.6), sind anfällig gegenüber mechanischer Einwirkung und erhöhen durch die Bildung von Feinstoffen und kompakteren Blattstrukturen das Bindungsvermögen des Fasermaterials, was wiederum zu einer verlangsamten Entwässerung führt. Dem entgegen stehen die relativ dickwandigen Fasern der Buche, die aufgrund des Verhältnisses von Zellwanddicke zu Zellvolumen (hoher Runkelfaktor) eine geringe Neigung zum Kollabieren aufweisen. Ein hoher Hemicellulosegehalt begünstigt eine bessere Mahlbarkeit (Patt et al., 2006) und ist demnach mitverantwortlich für die niedrigeren Mahlgrade der relativ hemicellulosenarmen Pappel- und Eukalyptusstoffe.

Innerhalb der Buchen- und Birkenfaserstoffe sind die verfahrenstechnischen Bedingungen ausschlaggebend. Der Hybrid-Fiber-Aufschluss führt im Fall der Buche zu einem Faserstoff mit höherem Kink-Index sowie Curl und Feinstoffanteil. Aufgrund der gestiegenen Faserflexibilität fällt die Fibrillierung

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

im Vergleich zum Magnefitstoff geringer aus (siehe Tabelle 3.43). Die Magnefitfasern weisen dagegen eine sprödere unflexiblere Beschaffenheit auf, was wiederum zu einem Faserverbund mit geringerem Bindungspotenzial und höheren spezifischem Volumen führt. Diese charakteristischen Eigenschaften verdeutlichen sich bei der Gegenüberstellung des spezifischen Volumens zur Reißlänge in den Abbildungen 3.73 und 3.74.

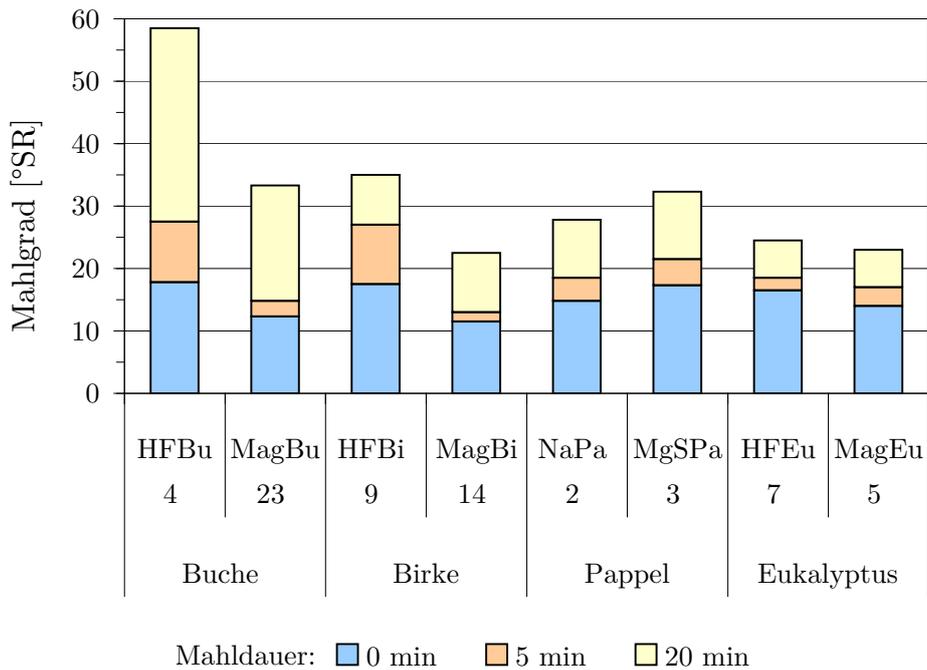


Abbildung 3.72: Mahlgradentwicklung der gebleichten Faserstoffe bei unterschiedlichen Aufmahlzeiten

Tabelle 3.43: Morphologische Kenndaten der gebleichten ungemahlten Buchenfaserstoffe

	Faserlänge (l) [mm]	Feinstoff (l) [%]	Kink-Index (n) [1/m]	Curl [%]	Fibrillierung [%]
HFBu 3 QPFAS	0,82	13,2	406	12,5	11,2
MagBu 23 QPFAS	0,86	11,7	186	6,5	16,5

In beiden Verfahren werden beim Einsatz von Buchenholz sehr voluminöse Faserstoffe hergestellt, die jedoch in ihren Festigkeiten limitiert sind. Erst bei deutlich reduzierter Ausbeute erreicht ein Buchen-Magnefitfaserstoff vergleichbare Festigkeiten wie magnesiumbasierte Pappel- oder Birkenfaserstoffe

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

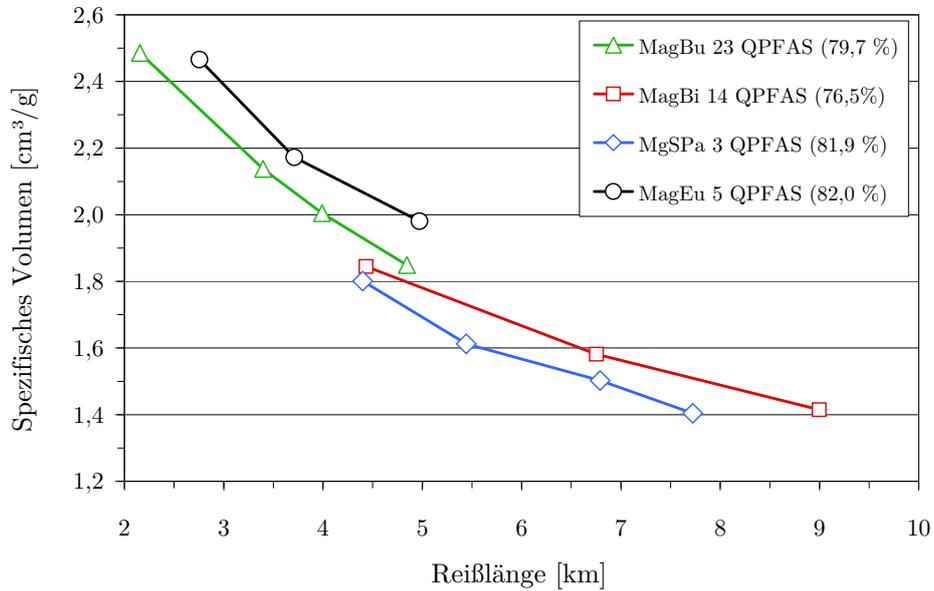


Abbildung 3.73: Spezifisches Volumen unterschiedlicher Magnefit-Hochausbeutefaserstoffe in Abhängigkeit von der Reißlänge

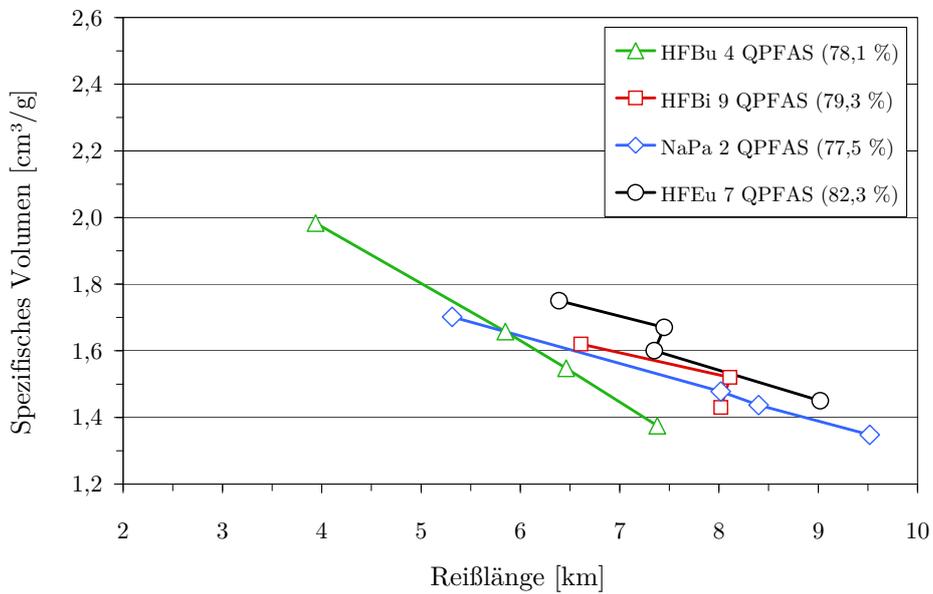


Abbildung 3.74: Spezifisches Volumen unterschiedlicher HF-Hochausbeutefaserstoffe in Abhängigkeit von der Reißlänge

(vgl. MagBu 21 QPFAS in Tabelle 3.37).

Die Festigkeiten der Birken-, Pappel- und Eukalyptus-HF-Stoffe liegen in etwa auf einem Niveau und setzen sich vom Buchenfaserstoff ab. Ungeachtet der deutlich höheren Ausbeute erzielt HFEu 7 die besten Werte aus Volumen und Reißlänge (Abbildung 3.74). Bei längerer Aufmahlung besteht noch Potenzial zur Festigkeitssteigerung.

Die sauren Bisulfitaufschlüsse von Buchen- und Birkenholz haben gezeigt, dass die in diesem pH-Bereich hergestellten Faserstoffe den HF- und Magnefitfaserstoffen von den Festigkeiten unterlegen sind. Bei Verwendung von Pappelholz, welches bisher nur sauer aufgeschlossen wurde, ist daher sowohl bei Anwendung des Magnefit- als auch des HF-Verfahrens mit deutlichen Festigkeitssteigerungen zu rechnen.

In Abbildung 3.75 werden die Durchreißfestigkeiten der verschiedenen Faserstoffe bei einem Mahlgrad von 25 °SR dargestellt.

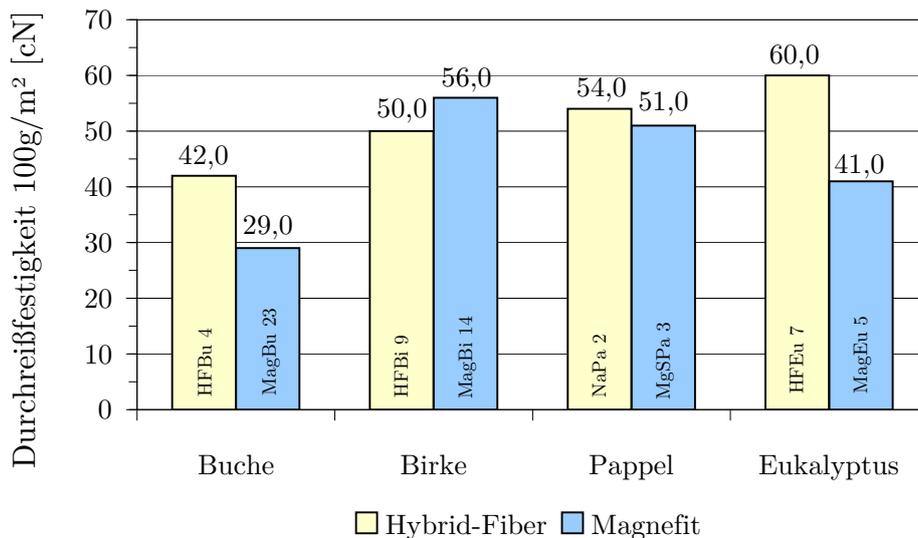


Abbildung 3.75: Durchreißfestigkeiten der gebleichten Faserstoffe bei einem Mahlgrad von 25 °SR

Es erstaunt zunächst, dass die beiden Buchenfaserstoffe den anderen Stoffen von den Durchreißfestigkeiten unterlegen sind, da die dickwandigeren Fasern der Buche einen Bruch quer zur Faserrichtung erschweren sollten. Der Kompromiss aus Fixierung der Fasern im Blattgefüge und Faserfestigkeit bestimmt die Höhe der Durchreißfestigkeit. Zudem muss berücksichtigt werden, dass im Rapid-Köthen Blattbildner ein isotropes Blattgefüge entsteht, bei der keine gezielte Faserausrichtung stattfindet und demzufolge die Reißfestigkeiten in stärkerem Maße in die Prüfergebnisse der Durchreißfestigkeiten

einfließen.

Bei Vollzellstoffen entwickeln sich die Reißlänge und Durchreißfestigkeit oft entgegengesetzt. Um trotzdem eine aussagekräftige und vergleichbare Einordnung von Zellstoffen vornehmen zu können, wird der „Runnability“ Faktor herangezogen, der sich aus der Wurzel des Produktes aus Reißlänge und Tear-Index zusammensetzt. In Abbildung 3.76 wird der Runnability Faktor bei einem Mahlgrad von 25 °SR dargestellt. Die Hybrid-Fiber-Stoffe schneiden besser ab als die Magnefitstoffe, wobei MagBi 14 eine Ausnahme darstellt und von allen Stoffen mit einem Runnability Faktor von 7,1 den besten Wert erzielt. Die Buchenfaserstoffe liegen mit Faktor-Werten von 4,8 und 3,5 zum Teil deutlich unter denen der anderen Faserstoffe.

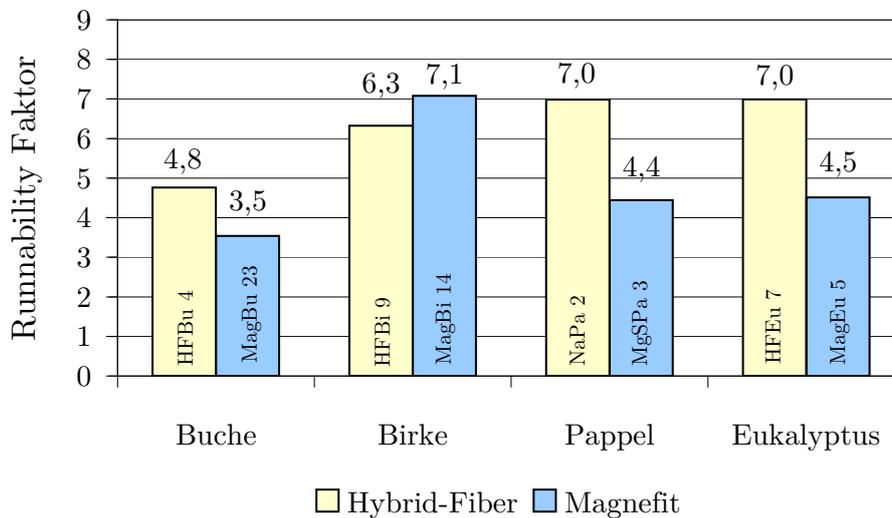


Abbildung 3.76: Runnability Faktor gebleichter Hochausbeutefaserstoffe bei einem Mahlgrad von 25 °SR

Gerade die Verfahrensausbeute wirkt sich auf die Festigkeiten aus, weshalb die Runnability Faktoren von MagBi 14 und MgSPa 3 zu relativieren sind. Bei den optischen Eigenschaften ist neben dem Weißgrad der Lichtstreuungskoeffizient von Bedeutung, da mit dieser Kenngröße eine Aussage über die Opazität getroffen werden kann. Ein hoher Lichtstreuungskoeffizient geht mit einer hohen Opazität einher. Buchen- und Eukalyptusfaserstoffe weisen bei einem Mahlgrad von 25 °SR die höchsten LSK-Werte auf, die in einem Bereich von 28,7–41,7 m²/kg liegen (Abbildung 3.77). Dicke Zellwände, hohes Volumen und zahlreiche Grenzflächen führen zu einer stärkeren Lichtstreuung. Bei der Buche sind die hohen LSK-Werte auf die Dickwandigkeit der Fasern und die heterogene Zellzusammensetzung zurückzuführen. Im Gegensatz da-

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

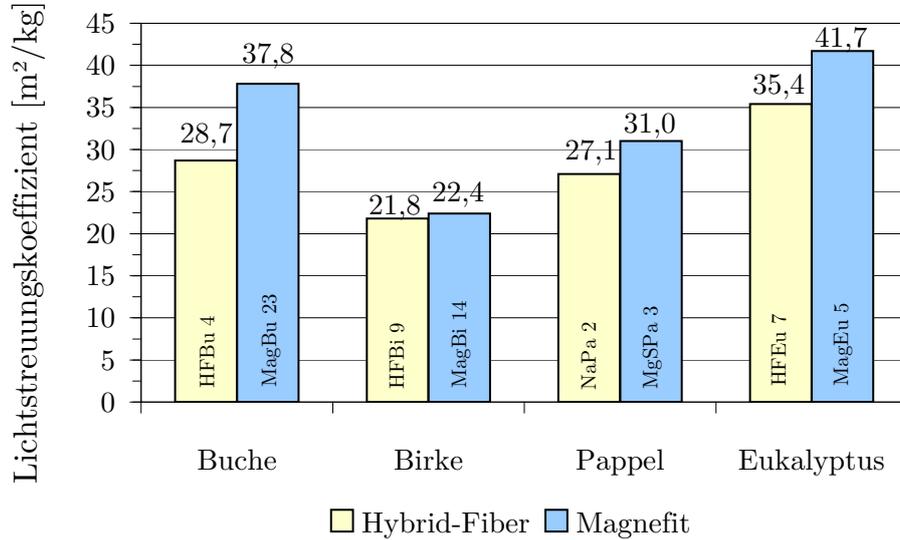


Abbildung 3.77: Lichtstreuungskoeffizient verschiedener Hochoausbeutefaserstoffe bei einem Mahlgrad von 25°SR

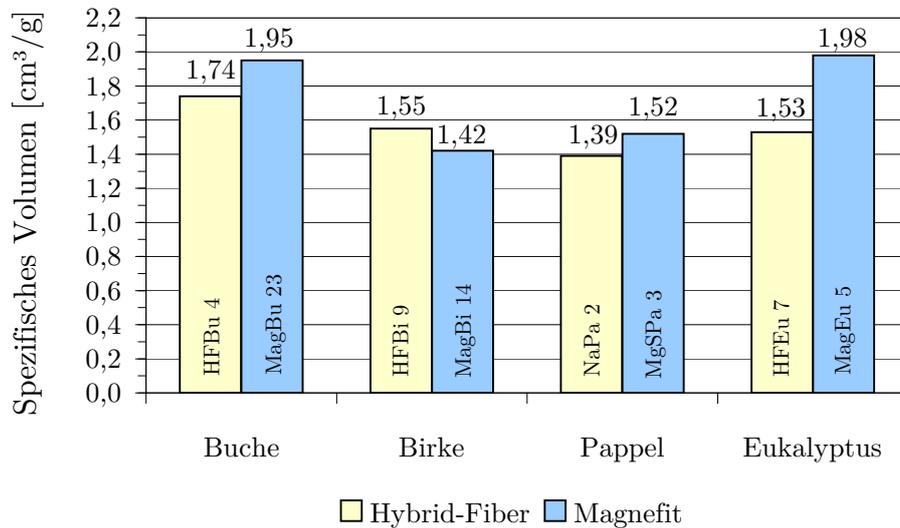


Abbildung 3.78: Spezifisches Volumen verschiedener Hochoausbeutefaserstoffe bei einem Mahlgrad von 25°SR

KAPITEL 3. SPEZIELLER TEIL

zu fallen bei den anderen Faserstoffen, bei ähnlichem spezifischen Volumen und einer vergleichsweise homogenen Zellzusammensetzung, die Anzahl an Grenzflächen stärker ins Gewicht. Spezifisches Volumen und Lichtstreuungskoeffizient weisen tendenziell die gleiche Entwicklung auf (Abbildung 3.78).

Kapitel 4

Zusammenfassung

Die Rohstoffkosten stellen weltweit den Hauptkostenfaktor bei der Erzeugung von Zellstoffen dar. Während in Südamerika die Bereitstellung des Holzes, aufgrund der ausgedehnten Anbauflächen in Plantagen, zu vergleichsweise günstigen Preisen erfolgt, stellt sich die Situation in Europa zunehmend angespannter dar. Es wird erwartet, dass die steigende Nachfrage nach Biomasse bereits in absehbarer Zeit zu einer spürbaren Versorgungslücke beim Rohstoff Holz führen wird (Mantau et al., 2010). Dies wird auch in Zukunft europäische Zellstoffproduzenten vor große Herausforderungen stellen. Neben einem Ausweichen der Zellstoffindustrie auf andere Rohstoffsortimente, z. B. auf Einjahrespflanzen, steht die effiziente stoffliche Nutzung des Rohstoffes Holz im Vordergrund vieler Forschungsvorhaben. In China, einem Land mit ausgeprägtem Holzangel und steigendem Bedarf an Papierprodukten, verzeichnet die Holzstoffproduktion enorme Zuwächse, wobei eine Vielzahl von hochmodernen Anlagen in den letzten Jahren in Betrieb genommen wurde (Grossalber et al., 2011). Die Weiterentwicklung bestehender Holzstoffverfahren ermöglicht es, die Energieeinsätze zur Zerfaserung und Aufmahlung dieser Faserstoffe stetig zu reduzieren. Nichts desto trotz stellen die limitierten Festigkeitseigenschaften, die sich zudem erst nach höheren Energieeinsätzen zur Aufmahlung einstellen, einen entscheidenden Nachteil von Holzstoffen dar.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, aus verschiedenen Laubhölzern Hochausbeutefaserstoffe herzustellen, die die positiven Eigenschaften von Holzstoffen und Zellstoffen miteinander verbinden. Der Prozess zur Herstellung dieser Faserstoffe besteht aus den drei Stufen Aufschluss, mechanische Zerfaserung und Bleiche. In der ersten Stufe werden Hackschnitzel einer milden chemischen Behandlung mit Sulfitlösungen unterzogen. Beim Hybrid-Fiber-Verfahren findet der Aufschluss mit Natrium als Base im neutralen pH-Bereich statt. Magnefit-Hochausbeutefaserstoffe werden dahingegen mit

einer reinen Magnesiumbisulfitlösung bei einem pH-Wert von 4 aufgeschlossen. In allen durchgeführten Verfahrensvarianten, teilweise mit noch niedrigeren pH-Werten (bis zu pH 1,8), werden hohe Ausbeuten von 75–85 % angestrebt. Da die Hackschnitzel nach dem Aufschluss noch weitestgehend intakt vorliegen, werden diese in einem zweiten Verfahrensschritt in einem Refiner zerkleinert. Die Einwirkung der Sulfitlösung auf die Holzmatrix bewirkt eine Plastifizierung der Zellwandschichten und setzt folglich die Zerkleinerungsenergie signifikant herab. Im letzten, optionalen Prozessschritt werden die Hochausbeutefaserstoffe chlorfrei unter Einsatz von Wasserstoffperoxid (P) und Formamidinsulfinsäure (FAS) gebleicht.

Da das Hybrid-Fiber-Verfahren bisher nur bei Langfaserstoffen im Neutralsulfitbereich angewendet wurde, sollte das Rohstoffspektrum auf bedeutende Laubhölzer ausgeweitet werden. Ein weiteres Ziel war es, mit einem Basen- und pH-Wechsel in Aufschluss und Bleiche die Verfahrensflexibilität zu steigern, um prinzipiell einen Einsatz in deutschen Sulfitzellstoffwerken zu ermöglichen. Es wurden zudem umfangreiche Bleichversuche durchgeführt, um Abhängigkeiten und Effekteinflüsse bezüglich der Chemikaliendosierungen auf den Weißgrad nachzuweisen. An allen Faserstoffen wurden die Festigkeitseigenschaften im ungebleichten und gebleichten Zustand ermittelt und miteinander verglichen. Um die charakteristischen Merkmale der verschiedenen Holzarten aufzuzeigen, wurden die unbehandelten Hackschnitzel einer Rohstoffanalyse unterzogen. Dabei wurde der Extraktstoff-, Ligningehalt und Anteil an monomeren Kohlenhydraten bestimmt. Zusätzlich lieferten Untersuchungen zur Fasermorphologie Anhaltspunkte auf das Festigkeitsverhalten der hergestellten Faserstoffe.

Der Untersuchungsschwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Holzart Buche, da Buchenholz einen für den Sulfitaufschluss sehr geschätzten Rohstoff darstellt. Als besonders vorteilhaft sind die hohe Rohdichte, die Verfügbarkeit und die im Vergleich zur Fichte günstigen Preise zu nennen. Allerdings ist die geringe Festigkeit der konventionell hergestellten Buchensulfitzellstoffe ein gravierender Nachteil. Holzstoffe lassen sich aufgrund der Fasermorphologie nicht aus Buche herstellen.

Für die Aufschlussuntersuchungen wurden vier unterschiedliche Kochlösungen eingesetzt, die sich sowohl hinsichtlich des pH-Wertes als auch in Bezug auf die eingesetzte Base unterschieden. Die Zerkleinerung wurde bei allen Stoffen unter gleichen Bedingungen durchgeführt, sodass Unterschiede im Festigkeitsverhalten den Aufschlussbedingungen zugeschrieben werden konnten. Ungeachtet der relativ kurzen, starren und dickwandigen Fasern der Buche ließen sich Faserstoffe mit bemerkenswerten Festigkeitseigenschaften

herstellen. Mit dem Hybrid-Fiber-Verfahren, einer modifizierten Variante des NSSC-Prozesses, konnten bei einer Ausbeute von 77 % Reißlängen von bis zu 7,8 km bei 55 °SR (20 min Mahldauer) erzielt werden. Bei höherer Ausbeute (ca. 83 %), eingestellt über eine Verkürzung der Aufschlussdauer, wurde immerhin noch eine Reißlänge von 5,6 km bei 42 °SR erzielt. Die Buchenfaserstoffe zeichneten sich zudem durch ein hohes Volumen aus und wiesen je nach Ausbeuteniveau und Mahlgrad Werte von 1,4 cm³/g bis 2,2 cm³/g auf. Die Festigkeitseigenschaften der Magnefitfaserstoffe lagen im Ausbeutebereich von 75 % bis 85 % nur unwesentlich unter denen der HF-Stoffe. Eine weitere Absenkung des pH-Wertes der Aufschlusslösung führte zu Faserstoffen mit zum Teil deutlich geringeren Festigkeiten, was mit einer weitergehenden Herauslösung des Lignins aus der Zellwand und der geringeren Faserflexibilität erklärt werden kann. Man kann davon ausgehen, dass die Fasern im alkalischen Milieu stärker quellen. Die Fasern besitzen daher eine höhere Flexibilität als die als spröde geltenden sauren Sulfitfasern. Eine bessere Faserflexibilität ermöglicht mehr Bindungsflächen und Verschlingungen der Fasern untereinander, was wiederum die Festigkeitseigenschaften der Faserstoffe positiv beeinflusst.

Neben den Aufschlussuntersuchungen lag ein weiterer Schwerpunkt auf den Bleichuntersuchungen. Es zeigte sich, dass ein hoher Ausgangsweißgrad nach der Kochung das Bleichergebnis positiv beeinflusst. Sowohl die Hybrid-Fiber- als auch die Magnefitstoffe ließen sich, unabhängig von der Ausbeute nach dem Aufschluss, gleichermaßen gut bleichen. Die erzielten Weißgrade lagen bei 84–86 %ISO. Eine Besonderheit bei der Bleiche der Magnefitfaserstoffe war der Einsatz von Magnesiumoxid als Alkaliquelle, sowohl in der Peroxid- als auch in der FAS-Stufe. Mit dieser Bleichvariante konnte auf den Einsatz von Natriumsilikat als Peroxidstabilisator komplett verzichtet werden. Außerdem war die Wirksamkeit der FAS_(MgO)-Stufe gegenüber der FAS_(NaOH)-Stufe stark erhöht, was vermutlich an dem ausgewogenen pH-Wert-Profil lag. Die sauer aufgeschlossenen Magnesiumsulfitfaserstoffe konnten nach der Q-P-FAS-Bleiche das Weißgradniveau der Hybrid-Fiber- bzw. Magnefitstoffe nicht ganz erreichen. Sie lagen ca. 2–3 Weißgradpunkte niedriger, bei Weißen zwischen 82–83 %ISO. Die unter Einsatz von Calciumsulfitlösungen aufgeschlossenen Faserstoffe zeigten hingegen ein deutlich schlechteres Bleichverhalten. Die maximal erreichbaren Weißgrade lagen bei nur 75 %ISO. Bei allen Buchenfaserstoffen wurde, unabhängig vom Ausbeuteniveau nach der Kochung, über die Bleichbehandlung eine Verbesserung der Festigkeitswerte erzielt. Die Reißlänge verbesserte sich durchschnittlich um 1 km, aber auch die Durchreißfestigkeiten konnten bis zu einer gewissen Aufmahlung gesteigert werden. Die bleichbedingten Faserverluste waren moderat und lagen bei ca. 5 %.

Analog zu den Untersuchungen mit Buchenholz wurden weitere Aufschluss- und Bleichuntersuchungen an Birken, Pappel- und Eukalyptusholz durchgeführt. Der Untersuchungsschwerpunkt bei diesen Hölzern lag im oberen Ausbeutebereich um 85 %, wobei wiederum mit unterschiedlichen Aufschlusslösungen gearbeitet wurde. Nach Aufschluss und Zerkleinerung wurden alle Faserstoffe erst oxidativ und dann reduktiv gebleicht, wobei auch bei diesen Faserstoffen die Bleichbehandlung zu einer signifikanten Festigkeitssteigerung führte. Die Bleichverluste waren moderat und lagen in einem Bereich von 4–9 Prozentpunkten.

Ungeachtet der hohen Ausbeute und der sauren Aufschlussbedingungen (pH 1,8) erzielten die Pappelfaserstoffe Reißlängen von 7,8–9,5 km bei Mahlgraden von 26–32 °SR. Es ist zu erwarten, dass bei niedrigerer Ausbeute und bei Anwendung des Hybrid-Fiber- bzw. des Magnefitverfahrens die Festigkeiten noch einmal deutlich gesteigert werden können. Diesen Zusammenhang lassen zumindest die mit Buche als Rohstoff erzielten Untersuchungsergebnisse erwarten.

Vergleichbare Festigkeiten wurden an den gebleichten Hybrid-Fiber-Faserstoffen aus Eukalyptusholz gemessen. Diese erzielten Reißlängen von 9,2 km bei Mahlgraden von 30 °SR. Die Durchreißfestigkeiten betragen 60 cN. Die Eukalyptus-Magnefitstoffe erreichten bei weitem nicht die hohen Festigkeitseigenschaften der Hybrid-Fiber-Stoffe, was möglicherweise auch auf den Einsatz einer unterschiedlichen Holzart und Rohstoffqualität zurückzuführen war.

Die gebleichten Birkenfaserstoffe lieferten mit Weißgraden von 87 %ISO ein sehr hohes Niveau und auch die Festigkeiten von 8 km bei einem Mahlgrad von 25 °SR unterstrichen das gute Festigkeitspotenzial der Birke. Über eine Absenkung der Ausbeute auf 75 % erzielte der gebleichte Birken-Magnefitfaserstoff eine Reißlänge von 11 km bei 50 °SR, wohingegen das spezifische Volumen erwartungsgemäß geringer ausfiel (1,2 cm³/g). Über eine Ausbeuteverschiebung ergab sich somit eine sehr breite Variationsmöglichkeit zur Einstellung der gewünschten Faserstoffeigenschaften.

Die Untersuchungen haben bestätigt, dass sich Laubhölzer sehr gut mit den beschriebenen Hochausbeuteverfahren aufschließen lassen. Im Gegensatz zu den Nadelhölzern ist die Bleichbarkeit deutlich verbessert. Grundsätzlich lassen sich Weißgrade von über 85 %ISO mit verhältnismäßig geringem Chemikalien- und Prozessaufwand erzielen. Gegenüber dem konventionellen Sulfitverfahren liefern die Hochausbeuteverfahren, bei gleichem Holzeinsatz, rund das 1,7-fache an Faserstoff und weisen zudem bessere Festigkeitseigenschaften auf. Ein niedrigeres Ausbeuteniveau verbessert das Festigkeitsverhalten der Hochausbeutestoffe merklich. Bei den in Zukunft voraussichtlich

weiter steigenden Rohstoffpreisen besteht für die Zellstoffwerke hier ein beachtlicher Ansatz zur Kosteneinsparung.

Beim Vergleich der Hochausbeutesulfitverfahren schneidet das Hybrid-Fiber-Verfahren etwas besser ab als das Magnefitverfahren. Andererseits bietet das Magnefitverfahren den großen Vorteil, dass die Chemikalienrückgewinnung unkompliziert ist und ohne Probleme in den bestehenden deutschen Sulfitzellstoffwerken umgesetzt werden könnte. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Faserstoffbleiche durchgängig mit Magnesiumhydroxid als Alkaliquelle durchgeführt werden kann, sodass alle anfallenden Bleichfiltrate über den Kochsäurekreislauf belastungsfrei entsorgt werden können. Wie die Ergebnisse zum Aufschluss von Eukalyptusholz gezeigt haben, ist allerdings die Rohstoffqualität, wie bei allen bekannten Holzstoff- und Hochausbeuteverfahren, von entscheidender Bedeutung für die erzielbaren Festigkeiten und Weißen. In Hinblick auf den Altpapiereinsatz in der Papiererzeugung, der in Deutschland einen enorm hohen Stellenwert hat, bieten die Sulfit-Hochausbeuteverfahren ein hohes Potenzial, weil die Fasern bei diesen Verfahren kaum geschädigt werden und daher eine gute Recyclingfähigkeit aufweisen sollten.

Literaturverzeichnis

- AHAVA, T., ROMANTSCHUK, H. und SAIHA, E.; 1970; Combined kraft and sulfite recovery with the Tampella process; Paper Trade Journal; 3: 22–24.
- AKHTARUZZAMAN, A. und VIRKOLA, N.; 1979; Influence of chip dimensions in kraft pulping. Part 1: Mechanism of movement of chemicals into chips; Paperi Ja Puu; 61: 578–580.
- ALI, T., FAIRBANK, M., MCARTHUR, D., EVANS, T. und WHITING, P.; 1988; The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp. Part II: The effects of retention time and temperature; J. Pulp Pap. Sci.; 14(2): J23–J28.
- ALI, T., MCARTHUR, D., STOTT, D., FAIRBANK, M. und WHITING, P.; 1986; The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp. Part I: The effects of alkalinity, pH, pre-treatment with chelating agent and consistency; J. Pulp Pap. Sci.; 12(6): J166–J172.
- ATAK, D. und HEITNER, C.; 1982; Gegenwärtiger Stand der Technik von chemisch-mechanischen Holzstoffaufschlußverfahren in Bezug auf die Herstellung von Druckpapier; Das Papier; 36(10): V115–127.
- ATAK, D., HEITNER, C. und KARNIS, A.; 1980; Ultra-high yield pulping of eastern black spruce, Part 2; Svensk Papperstidning; 83(5): 133–141.
- ATAK, D., HEITNER, C. und STATIONWALA, M. I.; 1978; Ultra high yield pulping of eastern black spruce; Svensk Papperstidning; 81(5): 164–176.
- AYROUD, A.; 1985; High yield and very high yield pulping; in: Ingruber, O.V., Kocurek, M. J. and Wong, A. (Eds.), Pulp and Paper Manufacture Vol. 4: Sulfite Science & Technology; 159-212; Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI/CPPIA).
- BARBADILLO, P.; 1967; Summary of spanish experiments on the pulping of eucalypts; Appita Journal; 21(2): 27–40.

LITERATURVERZEICHNIS

- BASCIANO, C. R. und HEIMBURGER, S. A.; 1990; Importance of chemical pretreatment on the hydrogen peroxide brightening of mechanical pulps; in: Annual Meeting of the Pulp and Paper Technical Association of Technical Section, Montreal (CPPA).
- BEATSON, R. P., GANCET, C. und HEITNER, C.; 1984a; The topochemistry of black spruce sulfonation; TAPPI Journal; 67(3): 82–85.
- BEATSON, R. P., HEITNER, C. und ATACK, D.; 1984b; Sulfonation of eastern black spruce chips, Part II; J. Wood Chem. Technol.; 4(4): 439–457.
- BEYER, M., GERDS, A., BÄURICH, C. und FISCHER, K.; 2006; Stabilisierung von holzhaltigem Papier gegen lichtinduzierte Vergilbung durch Zusätze in Streichfarbe und Oberflächenleimung; Wochenblatt für Papierfabrikation; 7: 371–375.
- BIERMANN, C.; 1996; Wood and fiber-growth and anatomy; in: Biermann, C.J. (Ed.) Handbook of Pulping and Papermaking; 516-540; Elsevier Science & Technology Books.
- BLECHSCHMIDT, J., WURDINGER, S. und ZIESENIS, G.; 1991; Ein- und mehrstufige Bleiche von Hochausbeutefaserstoffen mit Wasserstoffperoxid und Formamidinsulfinsäure; Das Papier; 45(5)(5): 221–225.
- BMELV; 2003; Pappeln, Aspen und Weiden in Deutschland: Nutzung, Erhaltung, Forschung (2000-2003); Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.
- BMELV; 2009; Waldbericht der Bundesregierung 2009; Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.
- BRECHT, W.; 1947; Das Papier; 7/8: 145–151.
- BURTON, J. T.; 1986; An investigation into the roles of sodium silicate and epsom salt in hydrogen peroxide bleaching; J. Pulp Pap. Sci.; 12(4): J95–J99.
- BURTON, J. T., CAMPBELL, L. L. und DONNINI, G. P.; 1987; Improving hydrogen-peroxide bleaching of mechanical pulp - The effect of silicate dose and other additives; Pulp Pap. Mag. Can.; 88(6): 144–147.
- CHIRAT, C. und LACHENAL, D.; 1994; Beneficial and adverse effect of metal ions in ZP bleaching sequences; Proceedings TAPPI Pulping Conference; 1239–1244.

LITERATURVERZEICHNIS

- CHOUDHURY, H., COLLINS, S. und DAVIDSON, R. S.; 1992; The colour reversion of papers made from high yield pulp - A photochromic process?; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 62: 109–119.
- CHUNG, S. K.; 1981; Mechanism of sodium dithionite reduction of aldehydes and ketones; *J. Org. Chem.*; 46(26): 5457–5458.
- COLODETTE, J. L., ROTHENBERG, S. und DENCE, C. W.; 1988; Factors affecting hydrogen-peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps, (1) Hydrogen-peroxide stability in the absence of stabilizing systems; *J. Pulp Pap. Sci.*; 14(6): J126–J132.
- COLODETTE, J. L., ROTHENBERG, S. und DENCE, C. W.; 1989a; Factors affecting hydrogen-peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps, (2) Hydrogen-peroxide stability in the presence of sodium-silicate; *J. Pulp Pap. Sci.*; 15(1): J3–J10.
- COLODETTE, J. L., ROTHENBERG, S. und DENCE, C. W.; 1989b; Factors affecting hydrogen-peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps, (3) Hydrogen-peroxide stability in the presence of magnesium and combinations of stabilizers; *J. Pulp Pap. Sci.*; 15(2): J45–J51.
- DAHM, H.; 1966; Chemimechanical pulp from spruce; *Paperi Ja Puu*; 48(10): 591–594.
- DANEULT, C. und LEDUC, C.; 1994; Bleaching of mechanical pulp with formamidine sulfinic acid; *Cellulose Chemistry and Technology*; 28(2): 205–217.
- DANEULT, C. und LEDUC, C.; 1995; Bleaching efficiency of formamidine sulfinic acid (FAS) in comparison to hydrosulfite, borohydride, and peroxide in one and two stages; *TAPPI Journal*; 78(7)(7): 153–160.
- DENCE, C. W. und REEVE, D. W.; 1996; Pulp bleaching - Principles and practice; Tappi Press.
- DIETZ, T., K.SCHMIDT und SÜSS, H. U.; 2008; Aspects of optimization of mechanical pulp bleaching - A comparison of alternative alkali sources for hydrogen peroxide bleaching; *IPW/ Das Papier*; 12/2008: T150–154.
- EAGLE, A. J. und MCDONOUGH, T. J.; 1988; A kinetic study of high-yield AQ-sulphite pulping of Loblolly Pine; *Appita Journal*; 41(2): 141–145.

LITERATURVERZEICHNIS

- ENGSTRAND, P., HAMMAR, L. und HTUN, M.; 1989; The kinetics of sulphonation and chromophore elimination during short reaction times - pH optimization; Proceedings of the TAPPI Conference on Wood and Pulping Chemistry; 99–105.
- ENGSTRAND, P., HAMMAR, L.-A. und HTUN, M.; 1985; The kinetics of sulphonation reactions on norwegian spruce; in: 3rd ISWPC, Vancouver.
- FAIRBANK, M. G., COLODETTE, J. L., ALI, T., MCLELLAN, F. und WHITING, P.; 1989; The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp, (4) The role of silicate as a buffer during peroxide brightening; J. Pulp Pap. Sci.; 15(4): J132–J135.
- FAIX, O.; 2004; Grundlagen der Holzchemie Teil 1, Volesungsskript, Universität Hamburg.
- FAO; 2004; Synthesis of country progress reports received prepared for the 22nd session of the international poplar commission; International Poplar Commission Working Paper; ICP/3, Forest Resources Division (FAO).
- FAO; 2005; Global forest resources assessment 2005 - Progress towards sustainable forest management; FAO Forestry Paper 147.
- FENGEL, D. und WEGENER, G.; 1984; Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions; Walter De Gruyter GmbH & Co.KG, Berlin/New York.
- FISCHER, K.; 1990; Vergilbung von Hochausbeutezellstoff; Das Papier; 44(10A): V11–17.
- FJELLSTRÖM, H., HÖGLUND, H. und PAULSSON, M.; 2007; Light-induced yellowing of mechanical and chemimechanical pulp sheets – influence of wood raw material, process and aging method; Nordic Pulp and Paper Research Journal; Vol 22 (1): 117–123.
- FLEURY, R. und RAPSON, W.; 1969; The contribution of alpha-carbonyl compounds to the colour of groundwood; Pulp Paper Canada; 70 (12): T517–524.
- FORD, M. J. und GARDNER, P. E.; 1978; Method of producing high yield chemimechanical pulps; US Patent No. 4,116,758.
- FRANZEN, R.; 1985; General and selective upgrading of mechanical pulps; International Mechanical Pulping Conference, Stockholm; Preprints: 19–34.

LITERATURVERZEICHNIS

- GARDNER, P. E. und TYMINSKI, A.; 1982; The SCMP chemimechanical pulping process. Part II: Chip sulfonation studies; in: Canadian Wood Chemistry Symposium, Niagara Falls; 85–92.
- GEHR, V.; 1994; Untersuchungen zur Bleiche unterschiedlicher Altpapierstoffe für die Herstellung hochwertiger Druck- und Pressepapiere; Dissertation; Universität Hamburg.
- GELLERSTEDT, G.; 1976; Reactions of lignin during sulfite pulping; Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa; 79(16): 537–543.
- GELLERSTEDT, G.; 2001; Pulping chemistry; in: Hon, D.S.-N. and Shirahishi, N. (Eds.), Wood and Cellulosic Chemistry (2nd Edition); 859-889; M.Dekker, New York, Basel.
- GELLERSTEDT, G.; 2009; Mechanical pulping chemistry; in: Ek, M., Gellerstedt, G. and Henriksson, G. (Eds.), Pulping Chemistry and Technology; 35-56; Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin.
- GELLERSTEDT, G. und GIERER, J.; 1968; Reactions of lignin during neutral sulphite cooking, I, Behaviour of beta-arylether structures; Acta Chemica Scandinavica; 22(8): 2510–&.
- GELLERSTEDT, G. und GIERER, J.; 1975; Reactions of lignin during neutral sulfite pulping, V, Reactions of alpha-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-glycerol-beta-guaiacyl-ether with sulfite and their dependence on pH; Acta Chemica Scandinavica, B.; 29(5): 561–570.
- GELLERSTEDT, G., PETTERSSON, I. und SUNDIN, S.; 1983; Improved brightness of CTMP by defibration in the presence of sodium sulfite and DTPA; Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa; 86(18): R204–211.
- GELLERSTEDT, G., SUNDIN, S. und PETTERSSON, I.; 1982; Factors influencing the brightness stability of high yield pulps; in: TAPPI Research and Development Division Conference.
- GHOSH, A. und NI, Y.; 1997; Metal ion complexes and their relationship to pulp brightness; in: 9th ISWPC, Montreal. Book M6.
- GIERER, J.; 1970; Reactions of lignin during pulping - a description and comparison of conventional pulping processes; Svensk Papperstidning; 73(18): 571–596.
- GIERER, J.; 1982; The chemistry of delignification - A general concept - II; Holzforschung; 36(2): 55–64.

LITERATURVERZEICHNIS

- GIERER, J.; 1986; Chemistry of delignification; Part 2: Reactions of lignins during bleaching; Wood Sci. Technol.; 20(1): 1–33.
- GIERER, J.; 1990; Basic principles of bleaching; Part 2: Anionic processes; Holzforschung; 44(6): 395–400.
- GIERER, J. und IMSGARD, F.; 1977; Reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media; Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa; 80(16): 510–518.
- GIERER, J., YANG, E. und REITBERGER, T.; 1996; The reactions of chromophores of the stilbene type with hydroxyl radical (HO \cdot) and superoxide radical (O $_2^{\cdot-}$ /H $_2$ O $_2$). Part I. The cleavage of the conjugated double bond; Holzforschung; 50(4): 342–352.
- GIERTZ, H.; 1974; Neue Holzstoff-Varianten; Das Papier; 28(10a): V137–144.
- GIUST, W., MCLELLAN, F. und WHITING, P.; 1991; Alkali darkening and its similarities to thermal reversion; J. Pulp Pap. Sci.; 17(3): J73–J79.
- GRATZL, J.; 1985; Lichtinduzierte Vergilbung von Zellstoffen - Ursachen und Verhütung; Das Papier; 39(10A): V14–23.
- GRATZL, J.; 1987; Abbaureaktionen von Kohlenhydraten und Lignin durch chlorfreie Bleichmittel; Das Papier; 41(3): 120–130.
- GROSSALBER, J., BRÄUER, P. und MÜNSTER, H.; 2011; China setzt auf moderne Holzstoffe - kann Europa daraus lernen?; PTS Faserstoff Symposium; 31–48.
- GUPTA, V. N.; 1970; Effect of metal ions on brightness, bleachability and colour reversion of groundwood; Pulp and Paper Magazine of Canada; 71(18): 69–77.
- HANCHETT, G. D.; 1994; Bleaching and color-stripping recycled fibers: An overview; Progress in Paper Recycling; 3(2): 24–32.
- HARRISON, R., PARRISH, T., GIBSON, A., KNAPP, C., WAJER, M. und JOHNSON, D.; 2008; Refiner bleaching with magnesium hydroxide (Mg(OH) $_2$) and hydrogen peroxide; TAPPI Journal; September: 16–20.
- HARTLER, N. und ONISKO, W.; 1962; The interdependence of chip thickness, cooking temperature and screenings in Kraft cooking of pine; Svensk Papperstidning; 65: 905–910.

LITERATURVERZEICHNIS

- HE, Z. B., NI, Y. H. und ZHANG, E.; 2004; Alkaline darkening and its relationship to peroxide bleaching of mechanical pulp; *Journal of Wood Chemistry and Technology*; 24(1): 1–12.
- HEITNER, C., BEATSON, R. P. und ATACK, D.; 1985; Ultra-high yield pulping, Part V, High compression impregnation of softwood chips with sodium sulfite - a method of producing CMP with high wet and dry strength; *Paperi Ja Puu*; 67(8): 417–426.
- HEITNER, C. und HATTULA, T.; 1988; Ultra-High-Yield Pulping VI, The effect of sulfonation on the development of fiber properties; *J. Pulp Pap. Sci.*; 14(1): J6–J11.
- HILLIS, W.; 1972; Properties of eucalypt woods of importance to the pulp and paper industry; *Appita Journal*; 26(2): 113–121.
- HILLIS, W.; 1991; *Eucalyptus: Chemistry, Uses*; 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (ISWPC, Melbourne).
- INGRUBER, O. V. und AYROUD, A.; 1985; Descriptions of modernized sulfite pulping operations; in: Ingruber, O.V., Kocurek, M. J. and Wong, A. (Eds.), *Pulp and Paper Manufacture Vol. 4: Sulfite Science & Technology*; 301-331; Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI/CP-PA).
- IWAMIDA, T. und SUMI, Y.; 1980; Mechanisms of softening and refining in high yield sulfite pulping processes; *Cellulose Chemistry and Technology*; 14: 253–268.
- JANSON, J.; 1970; Calculation of the polysaccharide composition of wood and pulp; *Paperi Ja Puu*; 5: 323–329.
- JOHNSON, D., PARK, S., GENCO, J., GIBSON, A., WAJER, M. und BRANCH, B.; 2002; Hydrogen peroxide bleaching of TMP pulps using Mg(OH)₂; *Proceedings of the TAPPI Pulping Conference*.
- JULLANDER, I. und BRUNE, K.; 1959; Borohydride reduction of pulps; *Svensk Papperstidning*; 62(20): 728–736.
- KARHOLA, A., KEJO, R., HEIKI, A. und SAIHA, E.; 1967; Tampella reveals new recovery process for sodium base liquors; *Paper Trade Journal*; 151: 65–67.

LITERATURVERZEICHNIS

- KESKIN, A. und KUBES, G. J.; 1990; Kinetics of neutral sulfite and neutral sulfite-anthraquinone pulping; *Journal of Pulp and Paper Science*; 16(5): J162–J168.
- KINDRON, R. R.; 1985; The bleaching of mechanical pulps. Part 1. Bleaching theory; in: CPPA Mechanical Pulping Course.
- KNUST, C.; 2009; Kurzumtriebsplantagen - Stand des Wissens, in: Reeg, T. and Bemann, A. and Konold, W. and Murach, D. and Spiecker, H. (Eds.), *Anbau und Nutzung von Bäumen auf landwirtschaftlichen Flächen*; 3-9; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- KOCH, G. und KLEIST, G.; 2001; Application of scanning UV microspectrophotometry to localise lignins and phenolic extractives in plant cell walls; *Holzforschung*; 55: 563–567.
- KOCH, G., ROSE, B., PATT, R. und KORDSACHIA, O.; 2003; Topochemical investigations on delignification of *Pinus abies* [L.] karst. during alkaline sulfite (ASA) and bisulfite pulping by scanning UV microspectrophotometry; *Holzforschung*; 57(6): 611–618.
- KORDSACHIA, O.; 2001; Die Zellstoffindustrie in Mitteleuropa - Entwicklungsmöglichkeiten und Alternativen; *IPW/ Das Papier*; 55 (4): 73–79.
- KORDSACHIA, O.; 2002; Stand und Perspektiven der Schwarzlaugenvergasung; *IPW/ Das Papier*; 56(10): 46–49.
- KORDSACHIA, O.; 2009; Persönliche Mitteilung; Institut für Holztechnologie und Holzbiologie (vTI).
- KORDSACHIA, O.; 2010; Vorlesungsunterlagen Chemische Holztechnologie: Bleiche von Faserstoffen; Universität Hamburg.
- KORDSACHIA, O.; 2011; Untersuchung alternativer Holzarten für den sauren Sulfit- und den Bisulfitaufschluss - Abschlussbericht Infor-Projekt 123; Johann Heinrich von Thünen Institut und Universität Hamburg.
- KORDSACHIA, O. und PATT, R.; 2002; Buche als Rohstoff für die Zellstoffherzeugung; *Holz-Zentralblatt*; 107: 1271–1272.
- KORDSACHIA, O., SEEMANN, A. und PATT, R.; 1993; Fast growing poplar and miscanthus sinensis - future raw materials for pulping in central europe; *Biomass and Bioenergy*; 137–143.

LITERATURVERZEICHNIS

- KRONIS, J. D.; 1992; Adding some color to your wastepaper furnish; Proceedings of the TAPPI Pulping Conference, Boston; Vol. 1: 223–231.
- KRONIS, J. D. und NIMMERFROH, N.; 1994; Opportunities for FAS in secondary fiber processing; in: TAPPI Proceedings, Recycling Symposium (Boston).
- KUTNEY, G. W. und EVANS, T. D.; 1985a; Peroxide bleaching of mechanical pulps, Part 1, Alkali darkening - the effect of caustic soda; Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa; 88(6): R78–R82.
- KUTNEY, G. W. und EVANS, T. D.; 1985b; Peroxide bleaching of mechanical pulps, Part 2, Alkali darkening - hydrogen peroxide decomposition, (Reprinted from proceedings of TAPPI, 1983); Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa; 88(9): R84–R89.
- LACHENAL, D., NGUYEN, T., CHIRAT, C. und SORIA, L.; 1997; Optimum use of H₂O₂ in kraft pulp delignification; Paperi Ja Puu; 79(4): 252–256.
- LANGE, H., BICK, M., MCILROY, R. und FOSTER, E.; 1975; Chemical recovery and sulfur control using the Tampella recovery process; TAPPI Journal; 58: 122–126.
- LANGI, A., PRIHA, M., TAPANILA, T. und TALKKA, E.; 1998; Die Umweltauswirkungen der in der Zellstoff- und Papierindustrie eingesetzten Komplexbildner; Das Papier; 52: V28–V34.
- LE, P.-C., GRENZ, R., SCHNEITER, J., MORAN, N. und VÖLKEL, H.-G.; 2002; Untersuchungen zum Einsatz alternativer Komplexbildner bei der Holzstoffbleiche; Das Papier; (12): T192–T197.
- LEFEVRE, G. und MORAN, J. R.; 1996; Silicate chemistry key to solving mill scale problems; TAPPI Journal; 79(11): 77–81.
- LÖF, S.; 1984; The future role of CTMP; Presentation, Nice (May).
- LIEBERGOTT, N., VANLIEROP, B. und HEITNER, C.; 1987; Rapid high-temperature peroxide brightening of high-yield pulps - silicate-free hydrogen peroxide treatment; in: Tappi International Mechanical Pulping Conference, Vancouver; 75–80.
- LINDGREN, B.; 1952; The sulphonatable groups of lignin; Svensk Papperstidn; 55: 78–89.

LITERATURVERZEICHNIS

- LINDHOLM, C.-A. und KURDIN, J.; 1999; Chapter 8, Chemimechanical pulping; in: Sundholm, J (Ed.), Mechanical Pulping; Papermaking Science and Technology; Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, Finland.
- LINHART, F.; 2005; Überlegungen zum Wirkungsmechanismus der Papierverfestigung; Wochenblatt für Papierfabrikation; 11/12: 662–672.
- LORBACH, C.; 2010; Eignung von HF-Fasern zur Herstellung von grafischen Papieren (Kopierp.); Diplomarbeit; Universität Hamburg.
- MANTAU, U., SAAL, U., PRINS, K., STEIERER, F., LINDNER, M., VERKERK, H., EGGERS, J., LEEK, N., OLDENBURGER, J., ASIKAINEN, A. und ANTTILA, P.; 2010; EUwood - Real potential for changes in growth and use of EU forests; Final report (30 June 2010); Hamburg/Germany.
- MANTAU, U. und SÖRGEL, C.; 2006; Energieholzverwendung in privaten Haushalten; Präsentation; Zentrum Holzwirtschaft Hamburg.
- MARTIN, M.; 1957; The bleaching of eastern spruce groundwood with alkaline peroxide; Part I: Reaction kinetics, Part II: Brightness and color change; TAPPI Journal; 40 (2): 65–75.
- MINOR, J.; 1992; Recycling bleach technologies; MRS Proceedings Volume 266; Materials Research Society; 269–275.
- M/K-SYSTEMS; 2003; Bulletin M/K 601A Laboratory Digester; M/K Systems Inc.
- MOLDENIUS, S.; 1982; The stoichiometry of peroxide bleaching of mechanical pulps; Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa; 85(15): R116–R120.
- MOOI, J. und SELWOOD, P.; 1952; Catalytic activity of supported manganese oxides for the hydrogen peroxide decomposition; Journal of the American Chemical Society; 74(7): 1750–1754.
- NEUMANN, J.; 1994; Energiereduzierung bei der Holzstoffherstellung durch die Einwirkung saurer Bisulfitlösungen; Dissertation; Universität Hamburg.
- NIMMERFROH, N., SÜSS, H., BÖTTCHER, H.-P., LÜTTGEN, W. und GEISENHEIMER, A.; 1995; The german approach to the closed-cycle sulphite mill development and implementation; Pulp & Paper Canada; 96(12): 120–126.

LITERATURVERZEICHNIS

- NYSTROEM, M., PYKALAINEN, J. und LETHO, J.; 1993; Peroxide bleaching of mechanical pulp using different types of alkali; *Paperi Ja Puu*; 75(6): 419–425.
- OBERER, F.; 2011; Alles hängt am Holz - Europas grösstes Faserwerk produziert Zellstoff aus Buche; *Wald und Holz*; 1: 37–39.
- ODERMATT, J., RIPPIN, H. J., KORDSACHIA, O., PATT, R. und WANG, D. K. L.; 1998; The application of NaBH₄ to improve the properties of ozonated softwood kraft pulp; *Cellulose Chem. Technol.*; 32(3-4): 309–325.
- OECD; 2007; Screening information dataset (SIDS) of methansulfinic acid, aminoimino (FAS); Organisation for economic co-operation and development; <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/1758732.pdf>, abgerufen am 11.11.2010.
- OPHERDEN, A., BLECHSCHMIDT, J., ENGLERT, L., HENSCHER, M., KUNZE, J., RAAB, D., RIECHE, K. und SCHWENZON, H.; 1982; *Zellstoff Papier*; VEB Fachbuchverlag Leipzig.
- PAASCH, V.; 2006; Herstellung von Hochausbeutebisulfitzellstoffen aus Buchenholz; Diplomarbeit; Universität Hamburg.
- PARIS, U. und PHILIPP, J.; 1990; Das CTMP-Verfahren - eine Schlüsseltechnologie für Verbesserungen in Betriebswirtschaft und Umweltschutz; *Zellstoff und Papier*; 39(1): 4–8.
- PATT, R.; 1970; Isotopentechnische Untersuchungen über das Eindringen von Bisulfitlösungen in Kiefer (*Pinus silvestris* L.) und Fichte (*Picea abies* L./KARST.) und dessen Bedeutung für den Zellstoffaufschluß; Dissertation; Universität Hamburg.
- PATT, R., GEHR, V., MATZKE, W. und KORDSACHIA, O.; 1996; New approaches in bleaching of recycled fibers; *TAPPI Journal*; 79(12): 143–151.
- PATT, R., KOCKMANN, C., KORDSACHIA, O. und GEISENHEINER, A.; 2004a; Pulping of beech wood using different acid and alkaline pulping processes – a comparison; *Das Papier*; ipw 1/2004: 41–47.
- PATT, R. und KORDSACHIA, O.; 1991; Waste liquor treatment; in: *Paper and Pulp Vol. A18*; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

LITERATURVERZEICHNIS

- PATT, R., KORDSACHIA, O. und FEHR, J.; 2006; European hardwoods versus eucalyptus globulus as a raw material for pulping; *Wood Science And Technology*; 40(1): 39–48.
- PATT, R., KORDSACHIA, O. und KOCKMANN, C.; 2004b; Vergleich von Eukalyptus und Buche für die Zellstoffherstellung; *Wochenblatt für Papierfabrikation*; 16: 934–942.
- PEREIRA, M.; 2008; Herstellung von Halb- und Vollzellstoffen aus Eukalyptus globulus und Eukalyptus nitens aus Chile mit alkalischen Sulfitlösungen; Dissertation; Universität Hamburg.
- POTTHAST, A.; 2006; Chemistry of (acid) sulfite cooking; in: Sixta, H. (Ed.), *Handbook of Pulp*; 405-426; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim.
- PULS, J.; 1982; Chemical analysis of lignocellulosic residues; in: Strub, A., Cartier, P., Schleser, G. (Eds.), *Energy from Biomass*; 863-867; Applied Science Publishers Ltd.
- PUTHSON, P.; 1998; Untersuchungen zur Verbesserung der Peroxidbleiche von Sekundärfaserstoffen durch Einsatz verschiedener Additive; Dissertation; Universität Hamburg.
- RACHOR, G.; 1993; Untersuchungen über den Einfluß chemischer Vorbehandlungen von Holz auf den Mahlenergiebedarf und die Eigenschaften von chemo-thermomechanischen Holzstoffen (CTMP); Dissertation; Universität Hamburg.
- RAGNAR, M.; 2000; On the importance of radical formation in ozone bleaching; Dissertation; KTH Royal Institute of Technology Stockholm.
- REICHERT, J. und PETE, R.; 1949; Peroxide bleaching of groundwood, recent developments and commercial status; *TAPPI Journal*; 31(3): 97.
- ROBERTS, J., MORRISON, M. und SAWYER, D.; 1978; Base-induced generation of superoxide ion and hydroxyl radical from hydrogen peroxide; *J. Am. Chemical Society*; 100: 329–330.
- ROCKWOOD, D. L., RUDIE, A. W., RALPH, S. A., ZHU, J. Y. und WINANDY, J. E.; 2008; Energy product options for eucalyptus species grown as short rotation woody crops; *International Journal of Molecular Sciences*; 9: 1361–1378.

LITERATURVERZEICHNIS

- ROSE, B.; 2003; Modifikation von alkalischen Sulfitverfahren zur Herstellung hochwertiger Zellstoffe; Dissertation; Universität Hamburg.
- ROSENAU, T., POTTHAST, A., KOSMA, P., SUESS, H. und NIMMERFROH, N.; 2007; Isolation and identification of residual chromophores from aged bleached pulp samples; *Holzforschung*; 61: 656–661.
- RYDHOLM, S.; 1965; *Pulping Processes*; Interscience Publishers; John Wiley & Sons, Inc.
- SALEM, I. A., EL-MAAZAWI, M. und ZAKI, A. B.; 2000; Kinetics and mechanisms of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes; *Int. J. Chem. Kinet.*; 32(11): 643–666.
- SCHMIDT, U.; 1967; Kalkfällung der Sulfitablauge - ihre Verwendung und Veredelung; in: Melms, F. und Schwenzon, K. (Hg.), *Verwendungsgebiete für Sulfitablaugen*; 329-347; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- SIEBERTZ, K., HOCHKIRCHEN, T. und v. BEBBER, D.; 2010; *Statistische Versuchsplanung (Design of Experiments)*; VDI-Buch, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- SIXTA, H.; 2006; Process chemistry of acid sulfite pulping; in: Sixta, H. (Ed.), *Handbook of Pulp*; 427-510; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim.
- SIXTA, H., SÜSS, H., POTTHAST, A., SCHWANNINGER, M., und KROTSHECK, A.; 2006; Pulp bleaching, in: Sixta, H. (Ed.) *Handbook of Pulp*, Volume 2; Chapter 7: 609-932; Wiley-VCH, Weinheim.
- SJÖSTRÖM, E.; 1993; *Wood chemistry, fundamentals and applications*; Academic Press, a division of Harcourt Brace & Company; San Diego.
- SOTELAND, N., MAUMERT, F. und ARNEVIK, T.; 1988; Use of MgO or CaO as the only alkaline source in peroxide bleaching of high yield pulps; *Proceedings of the TAPPI International Bleaching Conference*; 231–236.
- STEFFEN, F.; 2009; Laubholz(Buche)hochausbeutezellstoffe nach dem Magnesitverfahren; Bachelorarbeit; Universität Hamburg.
- STORZ, C.; 2009; Herstellung von Hochausbeutefaserstoffen mittels diverser Sulfitverfahrensvarianten; Dissertation; Universität Hamburg.

LITERATURVERZEICHNIS

- STRAND, E., MOLDENIUS, S., KOPONEN, R., VILJAKAINEN, E. und EDWARDS, L. L.; 1988; Optimization of peroxide bleaching systems; TAPPI Journal; 71(7): 130–134.
- STRUNK, W.; 1987; Peroxide bleaching; in: Leask, R. A. (Ed.), Pulp and Paper Manufacture Vol. 2: Mechanical pulping; The Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI/CPPIA); Chapter XX: 238-251.
- SUESS, H.; 1982; Zur Bleiche von Holzstoff auf hohe und höchste Weissgehalte; Wochenblatt für Papierfabrikation; 6: 179–180.
- SUESS, H.; 2010; Pulp Bleaching Today; Walter De Gruyter GmbH & Co.KG, Berlin/New York.
- SUESS, H., DEL GROSSO, M., SCHMIDT, K. und HOPF, B.; 2001; Options for bleaching mechanical pulp with a lower COD load; Proceedings of the 2001 APPITA Conference; 419–425.
- TAYLOR, R. und MORRISON, C.; 1999; The effects of various chelating agents on FAS bleaching efficiency, for brightening of secondary fiber in a flotation deinking process; Proceedings of the TAPPI Recycling Symposium 1999, Atlanta; Vol. 2: 357–372.
- TUOMI, A.; 2011; Millions of cloned eucalyptus seedlings planted every year; Results Pulp & Paper, Metso's Customer Magazine for the Pulp and Paper Industry; 1: 27–28.
- VARSHNEY, M. und LUNER, P.; 1961; Reactions of sodium borohydride as applied to pulp and paper; TAPPI Journal; 44(4): 285–289.
- VINCENT, A. H. D., KHONG, C. und RIZZON, E.; 1996; FAS (thiourea dioxide) bleaching of RCF (recycled fibre) pulp; in: 50th Appita Annual General Conference - Proceedings.
- WATERS, W.; 1964; Mechanisms of oxidation of organic compounds; Wiley, New York.
- WEKESA, M. und NI, Y.; 2001; Further understanding of the chemistry of Mn-induced peroxide decomposition; in: 11th ISWPC, Nizza, Vol. III; 429–434.
- WENIG, F.; 2009; Optimierung der Bleiche von Hybrid Fiber-Stoffen; Diplomarbeit; Universität Hamburg.

LITERATURVERZEICHNIS

- WORSTER, H. E.; 1985; Pulp and Paper Manufacture Vol. 4: Sulfite Science and Technology; Kapitel VI, 130–158; The Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI/CPPIA).
- WUORIMAA, A., JOKELA, R. und AKSELA, R.; 2006; Recent developments in the stabilization of hydrogen peroxide bleaching of pulps: An overview; Nord. Pulp Pap. Res. J.; 21(4): 435–443.
- YU, L., RAE, M. und NI, Y.; 2004; Formation of oxalate from the Mg(OH)₂-based peroxide bleaching of mechanical pulps; Journal of Wood Chemistry and Technology; 24 (4): 341 — 355.
- ZEINALY, F., SHAKHES, J., FIROZABADI, M. D. und SHAKERI, A.; 2009; Hydrogen peroxide bleaching of CMP pulp using magnesium hydroxide; BioResources; 4(4): 1409–1416.
- ZHANG, H., HE, Z., NI, Y., HU, H. und ZHOU, Y.; 2009; Using optical brightening agents (OBA) for improving the optical properties of HYP-containing paper sheets; Pulp & Paper Canada; 110, 3: 18–23.

Kapitel 5

Anhang

5.1 Untersuchungsergebnisse Buche

Tabelle 5.1: Statistischer Versuchsplan: Peroxidbleiche mit reinem MgO, Faserstoff MgSBu 5

Versuch	MgO [%]	H ₂ O ₂ [%]	Zeit [min]	pH Anfang	pH Ende	Rest-H ₂ O ₂ [%]	Weißgrad P-Stufe [%ISO]	Weißgrad FAS-Stufe [%ISO]
11-	1,0	2	90	9,36	6,60	32,1	68,4	78,2
11+	1,0	2	180	9,38	5,76	24,0	68,6	78,5
12-	1,0	3	90	9,38	5,98	42,7	69,9	79,6
12+	1,0	3	180	9,40	5,43	34,1	70,1	79,5
13-	1,0	4	90	9,27	5,60	47,7	70,3	79,2
13+	1,0	4	180	9,26	5,53	41,7	70,7	79,9
14-	1,0	5	90	9,22	5,61	51,1	71,0	80,0
14+	1,0	5	180	9,22	5,15	45,7	71,2	80,2
21-	1,75	2	90	9,60	7,74	9,3	70,1	79,7
21+	1,75	2	180	9,62	7,40	3,2	69,2	79,5
22-	1,75	3	90	9,53	7,38	17,0	73,1	81,3
22+	1,75	3	180	9,60	6,68	10,2	73,1	82,4
23-	1,75	4	90	9,53	7,13	20,0	74,3	82,3
23+	1,75	4	180	9,55	6,62	14,6	74,9	83,0
24-	1,75	5	90	9,48	6,81	23,5	75,1	82,7
24+	1,75	5	180	9,48	6,17	17,5	75,4	83,3
0.1	2,125	3,5	135	9,58	7,55	8,9	74,5	82,6
0.2	2,125	3,5	135	9,61	7,77	7,3	74,5	82,3
0.3	2,125	3,5	135	9,63	7,55	7,2	74,7	82,7
31-	2,5	2	90	9,78	8,54	4,9	66,9	78,7
31+	2,5	2	180	9,76	8,53	0,0	66,4	78,9

... weiter auf nächster Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite ...

Versuch	MgO [%]	H ₂ O ₂ [%]	Zeit [min]	pH Anfang	pH Ende	Rest-H ₂ O ₂ [%]	Weißgrad P-Stufe [%ISO]	Weißgrad FAS-Stufe [%ISO]
32-	2,5	3	90	9,67	8,29	6,5	72,4	82,1
32+	2,5	3	180	9,69	8,15	3,1	72,0	82,0
33-	2,5	4	90	9,64	8,33	8,0	74,7	83,1
33+	2,5	4	180	9,61	7,87	4,1	74,9	82,8
34-	2,5	5	90	9,53	8,03	10,3	74,6	83,0
34+	2,5	5	180	9,50	7,76	3,9	75,6	83,7
41-	3,25	2	90	9,83	8,95	3,2	64,7	76,9
41+	3,25	2	180	9,82	8,91	0,0	62,4	76,4
42-	3,25	3	90	9,70	8,54	6,5	70,5	80,6
42+	3,25	3	180	9,71	8,66	3,3	69,3	79,9
43-	3,25	4	90	9,69	8,50	5,8	73,1	81,2
43+	3,25	4	180	9,61	8,53	3,3	72,4	80,0
44-	3,25	5	90	9,62	8,71	7,6	75,1	82,0
44+	3,25	5	180	9,58	8,27	2,6	73,9	82,0

Q-Stufe: DTPA = 0,2%, Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, Weißgrad nach Q-Stufe = 55,3 %ISO

P-Stufe: Temp. = 80 °C, Konsistenz = 20 %

FAS-Stufe: FAS = 1 %, MgO = 0,5 %, Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, Konsistenz = 10 %

Tabelle 5.3: Statistischer Versuchsplan: FAS-Bleiche mit reinem MgO, Faserstoff MgSBu 5

Versuch	Zeit [min]	Temp. [°C]	FAS [%]	MgO [%]	pH Anfang	pH Ende	Weißgrad [%ISO]
-----	10	89,5	0,5	0,1	8,70	6,70	78,2
----+	10	89,5	0,5	0,5	9,20	9,63	77,1
--+-	10	89,5	1,0	0,1	8,38	6,15	78,2
--++	10	89,5	1,0	0,5	9,18	8,89	82,0
-+--	10	99,5	0,5	0,1	8,64	6,70	78,6
-++-	10	99,5	0,5	0,5	9,36	9,39	78,1
-+++	10	99,5	1,0	0,1	8,45	5,86	78,8
-++++	10	99,5	1,0	0,5	9,01	9,02	82,3
+----	30	89,5	0,5	0,1	8,63	6,60	78,8
+---+	30	89,5	0,5	0,5	9,41	8,53	79,1
+--+-	30	89,5	1,0	0,1	8,45	5,86	79,8
+--++	30	89,5	1,0	0,5	8,93	7,62	81,7
++--	30	99,5	0,5	0,1	8,81	6,30	79,3
++-+	30	99,5	0,5	0,5	9,33	7,78	78,3
+++-	30	99,5	1,0	0,1	8,35	6,20	79,7
++++	30	99,5	1,0	0,5	9,31	7,13	81,7

Q-Stufe: DTPA = 0,2 %, Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min
Weißgrad nach Q-Stufe = 56,7 %ISO
P-Stufe: H₂O₂ = 3 %, MgO = 2,06 %, Temp. = 80 °C, Zeit = 102 min, Konsistenz = 20 %
Weißgrad nach P-Stufe = 72,8 %ISO, Restperoxidgehalt = 8,9 %
FAS-Stufe: Konsistenz = 10 %

Tabelle 5.5: Statistischer Versuchsplan: Peroxidbleiche mit techn. MgO, Faserstoff MgSBu 6

Versuch	Silikat [%]	MgO [%]	H ₂ O ₂ [%]	Temp. [°C]	Zeit [min]	pH Anfang	pH Ende	Rest-H ₂ O ₂ [%]	Weißgrad P-Stufe [%ISO]
111-	0,1	1,0	3	75	90	7,60	6,97	20,0	66,9
111+	0,1	1,0	3	75	180	7,85	6,02	29,4	69,7
121-	0,1	1,75	3	75	90	8,40	8,03	3,8	67,7
121+	0,1	1,75	3	75	180	8,33	7,96	2,6	67,5
131-	0,1	2,5	3	75	90	8,75	8,61	1,3	66,8
131+	0,1	2,5	3	75	180	8,80	8,73	0,0	65,0
211-	0,5	1,0	3	75	90	8,15	6,68	38,2	70,4
211+	0,5	1,0	3	75	180	8,23	6,00	34,6	70,9
221-	0,5	1,75	3	75	90	8,53	7,62	16,6	72,5
221+	0,5	1,75	3	75	180	8,51	7,27	10,1	73,2
231-	0,5	2,5	3	75	90	8,68	8,58	7,7	71,5
231+	0,5	2,5	3	75	180	8,85	8,23	1,3	71,3
311-	0,9	1,0	3	75	90	8,72	6,71	42,3	71,0
311+	0,9	1,0	3	75	180	8,69	6,16	33,1	71,5
321-	0,9	1,75	3	75	90	8,82	7,46	23,0	72,5
321+	0,9	1,75	3	75	180	8,82	7,04	12,7	73,3
331-	0,9	2,5	3	75	90	8,90	8,08	11,4	73,0
331+	0,9	2,5	3	75	180	8,95	7,75	5,2	73,0
112-	0,1	1,0	3	80	90	7,48	6,77	17,9	67,2
112+	0,1	1,0	3	80	180	7,78	5,83	14,0	67,1
122-	0,1	1,75	3	80	90	8,55	8,21	2,6	67,0

... weiter auf nächster Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite ...

Versuch	Silikat [%]	MgO [%]	H ₂ O ₂ [%]	Temp. [°C]	Zeit [min]	pH Anfang	pH Ende	Rest- H ₂ O ₂ [%]	Weißgrad P- Stufe [%ISO]
122+	0,1	1,75	3	80	180	8,66	7,52	1,3	66,7
132-	0,1	2,5	3	80	90	8,85	8,55	0,3	63,4
132+	0,1	2,5	3	80	180	8,98	8,46	0,0	63,6
212-	0,5	1,0	3	80	90	8,41	6,31	38,0	70,1
212+	0,5	1,0	3	80	180	8,35	5,78	29,3	69,9
222-	0,5	1,75	3	80	90	8,68	7,24	15,3	71,8
222+	0,5	1,75	3	80	180	8,61	6,89	7,6	72,6
232-	0,5	2,5	3	80	90	8,78	8,15	8,9	70,5
232+	0,5	2,5	3	80	180	8,82	8,04	0,3	70,1
312-	0,9	1,0	3	80	90	8,70	6,56	40,6	71,2
312+	0,9	1,0	3	80	180	8,85	5,95	30,8	70,8
322-	0,9	1,75	3	80	90	8,81	7,48	19,2	73,7
322+	0,9	1,75	3	80	180	8,80	6,89	10,2	72,8
332-	0,9	2,5	3	80	90	9,00	8,21	5,1	72,7
332+	0,9	2,5	3	80	180	8,83	7,88	2,6	72,0
113-	0,1	1,0	3	85	90	7,72	6,27	15,2	66,9
113+	0,1	1,0	3	85	180	8,08	5,76	10,1	65,9
123-	0,1	1,75	3	85	90	8,76	7,66	3,8	67,1
123+	0,1	1,75	3	85	180	8,62	7,37	0,0	66,1
133-	0,1	2,5	3	85	90	8,99	8,40	0,0	64,3
133+	0,1	2,5	3	85	180	8,71	8,38	0,0	62,9
213-	0,5	1,0	3	85	90	8,40	6,16	35,7	70,3

... weiter auf nächster Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite ...

Versuch	Silikat [%]	MgO [%]	H ₂ O ₂ [%]	Temp. [°C]	Zeit [min]	pH Anfang	pH Ende	Rest- H ₂ O ₂ [%]	Weißgrad P- Stufe [%ISO]
213+	0,5	1,0	3	85	180	8,24	5,62	29,4	68,7
223-	0,5	1,75	3	85	90	8,70	7,18	12,8	72,8
223+	0,5	1,75	3	85	180	8,65	6,88	5,1	71,6
233-	0,5	2,5	3	85	90	8,92	8,13	3,9	70,5
233+	0,5	2,5	3	85	180	8,85	8,00	0,3	69,0
313-	0,9	1,0	3	85	90	8,74	6,26	38,3	71,0
313+	0,9	1,0	3	85	180	8,59	5,58	30,5	68,3
323-	0,9	1,75	3	85	90	8,90	7,10	18,1	73,5
323+	0,9	1,75	3	85	180	8,87	6,60	10,2	73,1
333-	0,9	2,5	3	85	90	9,07	8,15	3,8	72,5
333+	0,9	2,5	3	85	180	8,91	7,81	1,3	71,4

Q-Stufe: DTPA = 0,2%, Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, Weißgrad nach Q-Stufe = 56,7%ISO

P-Stufe: Konsistenz = 20 %

KAPITEL 5. ANHANG

Tabelle 5.7: Bleiche der Buchen Hybrid Fiber- und Magnettfaserstoffe in großer Charge

Aufschluss		HFBu		MagBu			
		3	4	18	21	22	23
Ausbeute	[%]	77,3	82,8	82,2	74,8	79,8	84,5
Weißgrad	[%ISO]	64,1	66,1	56,3	61,7	60,6	60,6
Kappazahl		118,6	120,6	107,1	100,9	104,3	105,0
DCM	[%]			0,24			
Q-Stufe: Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, SD = 3 %							
DTPA	[%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₂ SO ₄	[%]	2,3	2,3	-	-	-	-
pH _{Anfang}		5,9	6,0	5,0	4,9	5,0	5,1
pH _{Ende}		6,2	6,1	5,4	4,8	5,0	4,9
Ausbeute	[%]	98,4	98,8	99,3	98,9	99,0	99,1
CSB	[kg/t]			4,7		5,5	
Weißgrad	[%ISO]	63,0	63,5	56,0	60,7	60,4	60,1
P-Stufe: Temp. = 80 °C, Zeit = 180 min, SD = 20 %							
Silikat	[%]	2,0	2,0	-	0,5	0,5	0,5
NaOH	[%]	2,0	2,0	-	-	-	-
MgO	[%]	-	-	2,0	2,0	2,0	2,0
H ₂ O ₂	[%]	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
pH _{Anfang}		11,4	11,3	9,4	9,5	9,5	9,6
pH _{Ende}		9,3	9,0	6,9	7,2	6,8	6,7
H ₂ O ₂ -Rest	[%]	32,9	39,9	6,4	22,9	22,5	22,5
Ausbeute	[%]	97,3	97,3	95,3	96,0	96,3	96,4
CSB	[kg/t]			35,6		34,9	
Weißgrad	[%ISO]	81,3	82,3	74,5	76,4	75,5	76,9
FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10 %							
Silikat	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NaOH	[%]	0,5	0,5	-	-	-	-
MgO	[%]	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
FAS	[%]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
pH _{Anfang}		10,6	10,5	9,1	9,4	9,3	9,3
pH _{Ende}		9,6	9,3	7,3	7,9	7,5	7,4
Ausbeute	[%]	98,8	98,1	98,7	98,8	98,8	98,8
CSB	[kg/t]			19,7		20,1	
Weißgrad	[%ISO]	85,4	86,4	84,7	84,8	84,3	85,2
Bleicherverlust	[%]	4,2	4,7	5,5	4,6	4,7	4,8
Kappazahl		102,4	110,4	94,3	86,7	93,5	97,3
∑CSB	[kg/t]			60,0		60,5	

KAPITEL 5. ANHANG

Tabelle 5.8: Bleiche der halbsauren Buchen-Magnesiumbisulfitfaserstoffe in großer Charge

Aufschluss		MgSBu						
		1	2	3	4	5	6	7
Ausbeute	[%]	75,6	80,4	84,7	77,4	80,8	82,6	85,9
Weißgrad	[%ISO]	53,9	55,2	54,9	54,8	55,0	56,2	56,7
Kappazahl		107,6	109,1	108,6	102,8	109,2	105,6	106,4
DCM	[%]	0,34	0,20	0,19				
Q-Stufe: Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, SD = 3 %								
DTPA	[%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH _{Anfang}		4,1	4,3	4,2	5,0	5,0	4,7	4,7
pH _{Ende}		4,1	4,4	4,2	4,3	5,2	4,0	4,1
Ausbeute	[%]	98,9	98,3	99,4	96,1	98,4	97,1	98,5
CSB	[kg/t]	14,1	18,0	13,8	10,2	10,6	11,8	10,5
Weißgrad	[%ISO]	52,4	53,0	53,9	55,3	56,4	55,9	56,0
P-Stufe: Temp. = 80 °C, SD = 20 %								
Zeit	[min]	173	180	173	102	180	102	102
Silikat	[%]	0,75	-	0,75	-	-	-	-
MgO	[%]	2,15	2,0	2,15	2,1	2,15	2,1	2,1
H ₂ O ₂	[%]	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
pH _{Anfang}		9,3	9,6	9,3	9,7	9,8	9,6	9,7
pH _{Ende}		7,1	7,4	7,0	7,5	7,3	7,2	7,3
H ₂ O ₂ -Rest	[%]	7,5	0,5	9,6	5,2	2,2	5,9	5,9
Ausbeute	[%]	95,6	95,1	95,9	94,2	94,5	94,9	95,5
CSB	[kg/t]	47,6	57,0	67,3	62,4	69,3	66,6	52,7
Weißgrad	[%ISO]	70,5	64,2	72,7	72,4	72,6	72,5	72,8
FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10 %								
Silikat	[%]	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-
MgO	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
FAS	[%]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
pH _{Anfang}		9,1	9,2	9,2	9,5	9,5	9,6	9,5
pH _{Ende}		7,6	7,3	7,4	7,6	7,2	7,0	6,9
Ausbeute	[%]	98,3	98,2	98,2	97,9	96,9	97,8	97,7
CSB	[kg/t]	18,9	18,9	22,0	37,5	34,5	23,6	28,2
Weißgrad	[%ISO]	81,0	77,9	82,3	81,4	82,2	82,0	82,3
Bleichverlust	[%]	6,9	6,6	6,8	8,7	8,0	8,2	6,9
Kappazahl		103,8	100,7	93,9		98,2		
∑CSB	[kg/t]	80,6	93,9	103,1	110,1	114,4	102,0	91,4

KAPITEL 5. ANHANG

Tabelle 5.9: Bleiche der sauren Buchen-Calciumbisulfitfaserstoffe in großer Charge

Aufschluss		CaBu			
		3	4	5	6
Ausbeute	[%]	77,1	86,5	84,3	80,8
Weißgrad	[%ISO]	48,8	51,8	45,2	46,7
Kappazahl		106,6	107,1	113,3	110,4
Q-Stufe: Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, SD = 3 %					
DTPA	[%]	0,2	0,2	0,2	0,2
pH _{Anfang}		3,6	3,8	4,4	4,3
pH _{Ende}		3,8	3,9	4,2	4,1
Ausbeute	[%]	97,6	98,4	98,3	98,7
Weißgrad	[%ISO]	49,2	52,2	48,2	48,2
P-Stufe: Temp. = 80 °C, SD = 20 %					
Zeit	[min]	90	90	90	90
Silikat	[%]	2,0	2,0	2,0	2,0
NaOH	[%]	2,5	2,5	2,5	2,5
H ₂ O ₂	[%]	3,0	3,0	3,0	3,0
pH _{Anfang}		10,0	9,7	9,9	9,8
pH _{Ende}		6,8	6,4	6,4	6,4
H ₂ O ₂ -Rest	[%]	34,5	39,0	32,8	33,6
Ausbeute	[%]	97,1	98,6	97,4	97,2
Weißgrad	[%ISO]	64,3	70,5	63,7	60,8
FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10 %					
Silikat	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5
NaOH	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5
FAS	[%]	1,0	1,0	1,0	1,0
pH _{Anfang}		9,9	9,9	9,9	9,8
pH _{Ende}		7,2	7,3	7,3	7,2
Ausbeute	[%]	97,4	98,0	98,1	97,5
Weißgrad	[%ISO]	71,6	75,5	70,9	68,4
Bleichverlust	[%]	5,9	4,2	5,1	5,3

Tabelle 5.10: Prüfprotokoll HFBu 3

HFBu 3		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	64,1				85,4			
Ausbeute	[%]	77,3				73,1			
Mahlgrad	[°SR]	19,5	28,3	37,3	55,3	21,3	33,3	45,3	65,5
Mahldauer	[min]	0	5	10	20	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,94	1,68	1,56	1,41	1,77	1,53	1,42	1,30
Reißlänge	[km]	4,6	6,0	6,9	7,8	5,1	6,9	7,8	8,3
Berstdruck	[kPa]	171	257	283	334	213	312	350	387
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	146	219	245	290	180	266	300	335
Durchreißfestigkeit	[cN]	42	42	42	43	46	46	48	41
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	45	45	45	46	49	49	51	44
Festigkeitswert		4,5	5,2	5,6	6,0	5,0	5,8	6,3	6,1
Tensile-Index	[Nm/g]	45,3	59,3	67,5	76,9	50,2	68,1	76,1	81,5
Tear-Index	[mN*m ² /g]	4,5	4,5	4,5	4,6	4,9	4,9	5,1	4,4
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,8	2,7	3,1	3,6	2,3	3,3	3,8	4,2
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,2	1,9	2,1	2,9	0,3	0,3	0,3	0,4
Opazität 80g/m ²	[%]	93,4	89,3	89,2	90,0	78,4	75,8	74,3	71,6
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	29,6	27,8	26,5	23,0	27,9	24,9	22,7	18,5
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	53,2	58,2	56,7	50,8	79,5	79,8	78,5	73,9
Porosität	[ml/min]	-	1852	863	187	3650	786	270	39
Rauhigkeit	[ml/min]	1806	1116	827	636	1613	872	753	694
Gurley	[sek]	2,0	5,5	12,0	56,0	3,0	13,3	37,7	301,0

Tabelle 5.11: Prüfprotokoll HFBu 4

HFBu 4		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	66,1				86,4			
Ausbeute	[%]	82,8				78,1			
Mahlgrad	[°SR]	16,3	22,8	27,8	41,8	17,8	27,5	38,8	58,5
Mahldauer	[min]	0	5	10	20	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,20	1,99	1,86	1,72	1,98	1,66	1,55	1,38
Reißlänge	[km]	3,3	4,3	5,0	5,6	3,9	5,8	6,5	7,4
Berstdruck	[kPa]	113	158	188	217	152	238	269	325
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	98	136	165	190	129	203	233	281
Durchreißfestigkeit	[cN]	33	36	35	36	40	40	38	37
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	36	39	39	39	42	42	41	39
Festigkeitswert		3,4	4,1	4,4	4,7	4,1	5,0	5,1	5,4
Tensile-Index	[Nm/g]	32,0	42,5	49,2	55,1	38,6	57,4	63,4	72,4
Tear-Index	[mN*m ² /g]	3,6	3,9	3,9	3,9	4,2	4,2	4,1	3,9
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,2	1,7	2,1	2,4	1,6	2,5	2,9	3,5
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	1,7	1,7	1,8	2,1	0,3	0,2	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	90,2	90,3	90,7	91,3	79,7	77,7	77,4	75,7
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	31,7	32,1	32,2	31,5	30,6	28,1	26,9	23,5
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	60,7	61,0	60,4	58,7	81,2	81,5	80,6	77,7
Porosität	[ml/min]	-	4347	2652	975	-	1562	652	105
Rauhigkeit	[ml/min]	2158	1936	1168	951	1800	1059	891	680
Gurley	[sek]	-	2,3	3,8	10,5	2,0	6,5	16,0	104,7

Tabelle 5.12: Prüfprotokoll MagBu 18

MagBu 18		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	56,3				84,7		
Ausbeute	[%]	82,2				76,7		
Mahlgrad	[°SR]	10,5	17,5	30,8	49,5	11,0	21,5	53,5
Mahldauer	[min]	0	10	20	30	0	10	30
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,60	2,10	1,88	1,81	2,43	1,95	1,67
Reißlänge	[km]	2,0	3,5	3,8	4,5	2,2	4,4	5,5
Berstdruck	[kPa]	46	94	111	129	55	130	181
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	50	104	120	142	58	141	199
Durchreißfestigkeit	[cN]	15	19	23	21	18	28	29
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	20	27	31	29	24	38	40
Festigkeitswert		2,0	3,1	3,4	3,6	2,3	4,1	4,7
Tensile-Index	[Nm/g]	19,5	34,7	37,6	44,4	21,9	42,9	53,6
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,0	2,7	3,1	2,9	2,4	3,8	4,0
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,6	1,3	1,5	1,8	0,7	1,8	2,5
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,2	4,4	3,8	7,1	0,2	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	92,2	94,7	94,5	98,3	79,2	79,9	79,1
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	29,7	32,0	33,7	42,4	32,7	34,1	32,8
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	52,6	49,2	52,3	45,9	81,9	81,9	81,6
Porosität	[ml/min]	-	-	-	2817	-	-	1224
Rauhigkeit	[ml/min]	2856	1228	620	538	2217	1237	807
Gurley	[sek]	-	-	2,0	3,8	-	-	8,5

Tabelle 5.13: Prüfprotokoll MagBu 21

MagBu 21		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	61,7				84,8			
Ausbeute	[%]	74,8				70,1			
Mahlgrad	[°SR]	15,0	23,5	33,3	50,0	18,5	31,0	39,0	59,5
Mahldauer	[min]	0	5	10	20	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,05	1,78	1,62	1,52	1,97	1,60	1,52	1,39
Reißlänge	[km]	3,9	5,5	5,9	6,9	4,4	6,6	7,4	8,3
Berstdruck	[kPa]	126	202	255	285	159	265	308	354
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	109	174	223	252	137	232	271	314
Durchreißfestigkeit	[cN]	27	33	38	36	33	39	41	43
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	29	36	41	40	35	43	46	48
Festigkeitswert		3,4	4,4	4,9	5,2	3,9	5,3	5,8	6,3
Tensile-Index	[Nm/g]	38,6	54,2	58,0	67,3	42,8	64,6	72,3	81,5
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,9	3,6	4,1	4,0	3,5	4,3	4,6	4,8
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,4	2,2	2,8	3,2	1,7	2,9	3,4	3,9
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	2,0	3,0	3,3	4,1	0,2	0,2	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	91,8	93,7	93,7	94,5	81,3	80,1	78,9	76,4
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	34,1	31,7	30,2	28,0	35,0	31,9	29,7	25,4
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	59,3	53,5	51,9	48,1	82,1	81,7	81,2	79,4
Porosität	[ml/min]	-	3811	1755	598	-	1783	872	189
Rauhigkeit	[ml/min]	1331	718	711	534	1099	626	613	556
Gurley	[sek]	-	2,8	6,0	17,3	2,0	6,0	11,8	52,0

Tabelle 5.14: Prüfprotokoll MagBu 22

MagBu 22		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	60,6				84,3			
Ausbeute	[%]	79,8				75,1			
Mahlgrad	[°SR]	13,0	16,3	23,3	43,0	14,0	20,3	30,0	51,8
Mahldauer	[min]	0	5	10	20	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,39	2,05	1,90	1,74	2,21	1,84	1,70	1,57
Reißlänge	[km]	2,7	3,7	4,3	5,2	3,0	4,6	5,6	6,5
Berstdruck	[kPa]	74	121	156	195	95	179	211	268
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	64	107	138	175	81	155	185	242
Durchreißfestigkeit	[cN]	24	27	27	27	25	33	36	35
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	27	29	30	30	27	36	40	40
Festigkeitswert		2,7	3,3	3,6	4,0	2,8	4,1	4,7	5,1
Tensile-Index	[Nm/g]	26,8	35,9	42,4	51,5	29,0	45,5	54,7	64,2
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,7	2,9	3,0	3,0	2,7	3,6	4,0	4,0
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,8	1,3	1,7	2,2	1,0	1,9	2,3	3,0
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	2,1	3,2	3,3	4,3	0,2	0,2	0,2	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	91,9	94,7	94,7	95,9	81,2	81,5	80,9	80,8
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	33,5	34,0	33,8	32,8	35,5	34,8	33,4	32,4
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	58,7	54,1	53,8	50,0	82,6	82,2	81,7	81,0
Porosität	[ml/min]	-	-	-	2353	-	4815	2758	771
Rauhigkeit	[ml/min]	1920	1144	755	570	1713	803	624	547
Gurley	[sek]	-	-	1,8	4,3	-	2,0	4,0	13,5

Tabelle 5.15: Prüfprotokoll MagBu 23

MagBu 23		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	60,6				85,2			
Ausbeute	[%]	84,5				79,7			
Mahlgrad	[°SR]	10,8	12,5	15,8	26,3	12,3	14,8	21,0	33,3
Mahldauer	[min]	0	5	10	20	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,66	2,32	2,17	2,02	2,49	2,14	2,00	1,85
Reißlänge	[km]	1,7	2,4	2,9	3,4	2,2	3,4	4,0	4,8
Berstdruck	[kPa]	47	77	91	101	63	103	130	154
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	42	69	81	91	56	92	116	137
Durchreißfestigkeit	[cN]	19	19	20	19	20	24	26	26
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	21	22	22	22	23	26	29	30
Festigkeitswert		1,9	2,3	2,5	2,7	2,2	3,0	3,4	3,8
Tensile-Index	[Nm/g]	16,8	23,3	28,3	33,1	21,2	33,3	39,1	47,5
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,1	2,2	2,2	2,2	2,3	2,6	2,9	3,0
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,5	0,9	1,0	1,1	0,7	1,2	1,5	1,7
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	1,8	2,1	3,1	3,9	0,2	0,2	0,2	0,2
Opazität 80g/m ²	[%]	91,1	92,3	94,8	96,3	81,1	82,1	82,6	82,7
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	33,0	34,7	35,9	37,2	35,5	37,2	37,9	38,0
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	59,6	59,2	55,6	53,0	83,4	84,0	84,0	84,1
Porosität	[ml/min]	-	-	-	-	-	-	-	3624
Rauhigkeit	[ml/min]	2801	1456	1021	845	2230	1163	886	713
Gurley	[sek]	-	-	-	1,0	-	-	-	3,0

Tabelle 5.16: Prüfprotokoll MgSBu 1

MgSBu 1		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	53,9			76,4		
Ausbeute	[%]	75,6			69,5		
Mahlgrad	[°SR]	17,0	43,0	52,8	18,0	37,5	52,5
Mahldauer	[min]	0	10	20	0	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,22	1,76	1,58	2,00	1,62	1,51
Reißlänge	[km]	3,1	5,1	5,9	3,5	5,5	6,5
Berstdruck	[kPa]	86	161	192	101	196	227
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	91	172	208	106	209	246
Durchreißfestigkeit	[cN]	22	29	27	24	35	30
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	30	38	37	32	47	41
Festigkeitswert		3,0	4,4	4,7	3,3	5,1	5,2
Tensile-Index	[Nm/g]	30,8	50,3	58,3	33,9	53,5	64,2
Tear-Index	[mN*m ² /g]	3,0	3,8	3,7	3,2	4,7	4,1
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,1	2,2	2,6	1,3	2,6	3,1
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,8	5,6	5,9	0,5	0,4	0,5
Opazität 80g/m ²	[%]	95,1	96,2	96,2	85,4	81,8	80,6
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	35,1	31,0	30,5	35,7	30,9	27,9
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	51,9	45,4	44,5	73,5	74,8	73,1
Porosität	[ml/min]	-	3029	995	-	1629	518
Rauhigkeit	[ml/min]	3853	526	422	1396	652	570
Gurley	[sek]	-	3,5	10,5	-	6,0	20,0

Tabelle 5.17: Prüfprotokoll MgSBu 2

MgSBu 2		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	55,2			77,9		
Ausbeute	[%]	80,4			73,9		
Mahlgrad	[°SR]	14,3	29,5	47,5	14,5	25,0	51,5
Mahldauer	[min]	0	10	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,56	1,99	1,80	2,27	1,90	1,66
Reißlänge	[km]	2,3	3,8	4,3	2,7	3,8	5,6
Berstdruck	[kPa]	55	109	130	65	122	146
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	59	119	143	69	131	191
Durchreißfestigkeit	[cN]	15	22	21	20	27	23
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	21	30	29	26	36	37
Festigkeitswert		2,2	3,4	3,5	2,7	3,7	4,5
Tensile-Index	[Nm/g]	22,2	37,6	42,2	26,9	37,7	54,4
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,1	3,0	2,9	2,6	3,6	3,7
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,7	1,5	1,8	0,9	1,6	2,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,4	4,3	5,8	0,5	0,4	0,4
Opazität 80g/m ²	[%]	94,9	95,3	96,5	84,9	83,8	82,8
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	34,0	35,2	33,8	36,1	34,8	32,2
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	52,9	50,5	46,1	75,2	75,5	75,5
Porosität	[ml/min]	-	-	2856	-	-	1404
Rauhigkeit	[ml/min]	3115	1208	715	1689	816	476
Gurley	[sek]	-	2,0	3,5	-	2,0	7,3

Tabelle 5.18: Prüfprotokoll MgSBu 3

MgSBu 3		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	54,9			79,1		
Ausbeute	[%]	84,7			77,9		
Mahlgrad	[°SR]	11,5	22,3	39,0	12,3	19,5	46,5
Mahldauer	[min]	0	10	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,82	2,27	2,10	2,59	2,20	1,85
Reißlänge	[km]	1,5	2,8	3,0	1,9	3,2	4,3
Berstdruck	[kPa]	32	53	63	43	73	105
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	35	59	71	46	79	130
Durchreißfestigkeit	[cN]	12	15	15	14	20	21
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	16	22	21	19	27	33
Festigkeitswert		1,6	2,5	2,5	1,9	2,9	3,7
Tensile-Index	[Nm/g]	14,9	27,5	29,9	19,0	31,0	41,7
Tear-Index	[mN*m ² /g]	1,6	2,2	2,1	1,9	2,7	3,3
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,4	0,7	0,9	0,6	1,0	1,6
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	5,8	6,1	6,1	0,4	0,4	0,4
Opazität 80g/m ²	[%]	97,3	98,0	98,1	83,2	83,9	83,9
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	33,0	36,8	38,0	35,3	36,8	36,8
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	46,4	46,1	47,2	77,6	78,0	78,8
Porosität	[ml/min]	-	-	-	-	-	2985
Rauhigkeit	[ml/min]	3426	1280	842	2806	1315	596
Gurley	[sek]	-	-	-	-	-	3,5

Tabelle 5.19: Prüfprotokoll MgSBu 4

MgSBu 4		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	54,8			81,4		
Ausbeute	[%]	77,4			68,7		
Mahlgrad	[°SR]	13,5	22,0	54,8	16,3	27,5	56,8
Mahldauer	[min]	0	5	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,27	1,93	1,65	2,07	1,80	1,55
Reißlänge	[km]	2,6	4,1	5,0	3,4	4,9	6,4
Berstdruck	[kPa]	75	125	174	96	168	210
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	78	130	191	100	175	226
Durchreißfestigkeit	[cN]	15	22	25	19	26	26
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	20	28	35	25	34	35
Festigkeitswert		2,3	3,4	4,2	2,9	4,1	4,8
Tensile-Index	[Nm/g]	25,7	39,7	49,0	32,9	47,8	62,4
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,0	2,8	3,5	2,5	3,4	3,5
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,0	1,6	2,4	1,3	2,2	2,8
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	7,0	6,5	7,1	0,4	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	98,0	97,8	97,8	83,9	81,9	79,5
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	33,0	33,0	30,7	35,3	33,4	29,1
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	45,5	45,9	43,1	78,3	80,5	79,5
Porosität	[ml/min]	-	-	1354	-	3862	579
Rauhigkeit	[ml/min]	1685	853	369	1415	872	489
Gurley	[sek]	-	-	7,5	-	3,0	18,3

Tabelle 5.20: Prüfprotokoll MgSBu 5

MgSBu 5		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	55,0			82,2		
Ausbeute	[%]	80,8			72,8		
Mahlgrad	[°SR]	12,8	16,3	42,8	13,5	22,8	53,3
Mahldauer	[min]	0	5	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,59	2,20	1,89	2,34	1,94	1,65
Reißlänge	[km]	2,1	3,2	4,3	2,7	4,4	5,9
Berstdruck	[kPa]	48	82	122	62	128	192
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	53	89	136	65	136	206
Durchreißfestigkeit	[cN]	14	17	19	19	25	28
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	20	23	26	25	33	38
Festigkeitswert		2,0	2,7	3,4	2,6	3,8	4,7
Tensile-Index	[Nm/g]	21,0	31,5	42,7	26,2	42,8	57,6
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,0	2,3	2,6	2,5	3,3	3,8
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,7	1,1	1,7	0,8	1,7	2,6
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,9	6,1	6,5	0,4	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	95,6	97,6	98,0	84,4	83,1	82,0
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	33,6	33,3	34,7	37,4	35,1	33,0
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	51,8	45,9	45,9	79,2	79,7	79,6
Porosität	[ml/min]	-	-	4213	-	-	914
Rauhigkeit	[ml/min]	2282	1462	867	2089	1243	589
Gurley	[sek]	-	-	2,5	-	-	11,3

Tabelle 5.21: Prüfprotokoll MgSBu 6

MgSBu 6		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	56,2			82,0		
Ausbeute	[%]	82,6			74,4		
Mahlgrad	[°SR]	12,8	18,8	46,5	15,5	24,5	55,3
Mahldauer	[min]	0	5	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,53	2,17	1,92	2,37	2,05	1,73
Reißlänge	[km]	2,0	2,9	3,5	2,3	3,6	4,8
Berstdruck	[kPa]	48	77	64	104	106	146
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	52	82	71	109	113	159
Durchreißfestigkeit	[cN]	11	14	17	19	22	22
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	15	18	24	25	30	29
Festigkeitswert		1,7	2,3	2,9	2,4	3,2	3,8
Tensile-Index	[Nm/g]	19,9	28,7	34,8	22,2	34,9	47,4
Tear-Index	[mN*m ² /g]	1,5	1,8	2,4	2,5	3,0	2,9
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,6	1,0	0,9	1,4	1,4	2,0
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	5,4	5,2	6,0	0,4	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	97,1	96,9	97,8	83,5	82,9	82,7
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	33,5	33,3	35,3	35,4	30,0	34,9
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	48,5	48,0	47,3	78,9	80,9	80,5
Porosität	[ml/min]	-	-	-	-	-	1572
Rauhigkeit	[ml/min]	1992	1176	625	1953	1030	469
Gurley	[sek]	-	-	2,0	-	-	6,5

Tabelle 5.22: Prüfprotokoll MgSBu 7

MgSBu 7		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	56,7			82,3		
Ausbeute	[%]	85,9			79,0		
Mahlgrad	[°SR]	11,0	15,5	40,0	14,0	19,5	47,5
Mahldauer	[min]	0	5	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,78	2,41	2,13	2,57	2,23	1,91
Reißlänge	[km]	1,4	2,2	2,6	1,5	2,7	4,2
Berstdruck	[kPa]	32	49	65	45	72	107
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	35	53	72	47	77	117
Durchreißfestigkeit	[cN]	8	11	13	14	19	20
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	11	14	18	19	26	27
Festigkeitswert		1,3	1,8	2,2	1,7	2,7	3,4
Tensile-Index	[Nm/g]	14,2	21,3	26,0	14,7	26,7	41,6
Tear-Index	[mN*m ² /g]	1,1	1,4	1,8	1,9	2,6	2,7
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,4	0,7	0,9	0,6	1,0	1,5
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	4,8	5,1	5,8	0,3	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	96,4	96,9	97,9	82,7	83,0	83,8
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	32,0	34,1	37,5	34,4	36,7	38,1
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	49,6	48,9	48,6	79,4	81,5	81,7
Porosität	[ml/min]	-	-	-	-	-	3812
Rauhigkeit	[ml/min]	2352	1643	725	2886	1286	590
Gurley	[sek]	-	-	-	-	-	3,0

Tabelle 5.23: Prüfprotokoll CaBu 3

CaBu 3		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	48,8			71,6		
Ausbeute	[%]	77,1			71,2		
Mahlgrad	[°SR]	16,5	29,5	54,8	21,3	37,3	62,3
Mahldauer	[min]	0	5	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,42	2,00	1,71	2,22	1,75	1,52
Reißlänge	[km]	2,2	3,5	4,6	3,3	5,0	6,6
Berstdruck	[kPa]	59	95	135	89	149	203
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	62	101	147	95	159	220
Durchreißfestigkeit	[cN]	18	23	27	24	36	32
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	23	30	36	32	47	43
Festigkeitswert		2,3	3,3	4,1	3,2	4,9	5,4
Tensile-Index	[Nm/g]	22,0	34,7	44,8	32,0	49,1	65,1
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,3	3,0	3,6	3,2	4,7	4,3
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,8	1,3	1,8	1,2	2,0	2,8
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	5,0	7,8	8,0	0,9	0,7	1,1
Opazität 80g/m ²	[%]	97,1	98,6	98,6	88,3	86,5	87,1
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	35,9	35,5	34,0	37,0	35,3	31,4
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	48,1	42,9	41,9	69,4	70,5	65,3
Porosität	[ml/min]	-	4538	1266	-	1639	256
Rauhigkeit	[ml/min]	1740	918	601	1691	611	393
Gurley	[sek]	-	2,0	8,0	2,0	6,5	40,5

Tabelle 5.24: Prüfprotokoll CaBu 4

CaBu 4		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	51,8			75,5		
Ausbeute	[%]	86,5			82,3		
Mahlgrad	[°SR]	12,0	17,8	48,8	14,3	21,8	55,8
Mahldauer	[min]	0	5	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,97	2,53	2,18	2,83	2,38	1,95
Reißlänge	[km]	1,2	1,6	2,3	1,8	2,8	4,1
Berstdruck	[kPa]	27	37	52	37	60	93
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	29	39	56	41	65	104
Durchreißfestigkeit	[cN]	8	11	10	13	18	17
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	11	15	14	18	24	23
Festigkeitswert		1,1	1,5	1,8	1,8	2,6	3,1
Tensile-Index	[Nm/g]	11,3	15,2	22,9	17,8	27,0	40,7
Tear-Index	[mN*m ² /g]	1,1	1,5	1,4	1,8	2,4	2,3
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,4	0,5	0,7	0,5	0,8	1,3
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,8	5,6	6,6	0,6	0,6	0,7
Opazität 80g/m ²	[%]	95,4	97,4	98,5	86,0	86,4	88,4
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	33,1	34,8	39,9	36,7	37,9	41,1
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	50,1	47,0	47,2	74,6	75,3	74,6
Porosität	[ml/min]	-	-	-	-	-	2563
Rauhigkeit	[ml/min]	3095	1746	884	2672	1352	516
Gurley	[sek]	-	-	1,0	-	-	4,0

Tabelle 5.25: Prüfprotokoll CaBu 5

CaBu 5		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	45,2			70,9		
Ausbeute	[%]	84,3			79,2		
Mahlgrad	[°SR]	15,5	28,0	58,0	22,3	35,3	59,0
Mahldauer	[min]	0	5	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,69	2,37	2,09	2,42	2,16	1,87
Reißlänge	[km]	1,7	2,3	2,6	2,6	3,6	4,6
Berstdruck	[kPa]	37	53	58	59	83	101
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	39	57	65	64	91	111
Durchreißfestigkeit	[cN]	14	13	13	17	21	22
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	18	18	18	23	29	31
Festigkeitswert		1,7	2,0	2,2	2,5	3,2	3,7
Tensile-Index	[Nm/g]	16,5	22,5	25,3	25,5	35,3	44,8
Tear-Index	[mN*m ² /g]	1,8	1,8	1,8	2,3	2,9	3,1
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,5	0,7	0,8	0,8	1,1	1,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	5,8	9,5	10,8	1,0	0,9	1,0
Opazität 80g/m ²	[%]	97,8	99,2	99,5	89,5	89,6	89,8
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	36,2	36,8	40,2	39,0	39,9	39,4
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	46,8	42,7	42,5	70,0	70,5	69,6
Porosität	[ml/min]	-	-	-	-	-	1674
Rauhigkeit	[ml/min]	1975	1226	600	1405	781	474
Gurley	[sek]	-	-	2,0	-	1,8	6,0

Tabelle 5.26: Prüfprotokoll CaBu 6

CaBu 6		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	46,7			68,4		
Ausbeute	[%]	80,8			75,5		
Mahlgrad	[°SR]	18,5	37,0	61,3	28,3	41,5	65,5
Mahldauer	[min]	0	5	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,37	2,11	1,83	2,14	1,91	1,70
Reißlänge	[km]	2,2	3,0	4,0	3,6	4,8	6,0
Berstdruck	[kPa]	60	87	99	95	128	174
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	64	94	110	102	138	189
Durchreißfestigkeit	[cN]	17	24	26	24	33	31
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	23	32	36	33	44	42
Festigkeitswert		2,2	3,1	3,8	3,4	4,6	5,0
Tensile-Index	[Nm/g]	22,0	29,9	39,2	34,9	47,2	58,7
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,3	3,2	3,6	3,3	4,4	4,2
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,8	1,2	1,4	1,3	1,7	2,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	5,5	9,0	10,4	1,1	1,0	1,4
Opazität 80g/m ²	[%]	97,7	99,1	99,3	89,7	88,9	90,0
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	37,4	37,2	36,0	38,4	37,2	34,8
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	48,1	43,5	41,2	67,4	67,4	63,5
Porosität	[ml/min]	-	-	1669	4442	2234	496
Rauhigkeit	[ml/min]	1227	937	517	875	611	487
Gurley	[sek]	-	2,0	6,3	2,0	4,5	21,0

Tabelle 5.27: Prüfprotokoll Buchensulfitzellstoffreferenz

Buchensulfitzellstoff		ungebleicht				gebleicht			
Weißgrad	[%ISO]	52,0				88,8			
Ausbeute	[%]	47,7				44,4			
Mahlgrad	[°SR]	16,3	29,3	41,5	52,3	16,3	27,5	37,0	47,3
Mahldauer	[min]	0	10	20	30	0	10	20	30
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,73	1,40	1,30	1,28	1,76	1,47	1,39	1,31
Reißlänge	[km]	3,8	5,9	6,5	6,8	2,7	5,1	6,0	6,1
Berstdruck	[kPa]	130	261	287	294	98	204	238	268
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	131	268	295	304	100	210	244	276
Durchreißfestigkeit	[cN]	30	42	43	47	28	39	46	51
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	38	54	56	60	36	50	59	66
Festigkeitswert		3,8	5,6	6,0	6,4	3,1	5,0	5,9	6,3
Tensile-Index	[Nm/g]	36,8	57,8	63,7	66,8	26,1	50,0	58,7	59,6
Tear-Index	[mN*m ² /g]	3,8	5,4	5,6	6,0	3,6	5,0	5,9	6,6
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,6	3,3	3,7	3,8	1,2	2,6	3,1	3,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,7	3,7	3,4	3,4	0,1	0,1	0,1	0,1
Opazität 80g/m ²	[%]	95,1	92,7	90,4	89,5	78,9	75,6	74,6	72,3
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	32,7	24,8	21,1	19,7	36,0	29,4	27,4	24,3
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	53,8	49,3	48,0	47,0	88,5	86,7	85,6	84,7

Tabelle 5.28: Prüfprotokoll Buchenkraftzellstoffreferenz

Buchenkraftzellstoff		gebleicht (OQ(OP)QP)					
Weißgrad	[%ISO]	88,7					
Ausbeute	[%]	45,2					
Kappazahl n. Kochung		18,7					
Mahlgrad	[°SR]	13,5	17,0	17,3	18,5	23,8	35,8
Mahldauer	[min]	0	2	5	10	20	40
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,71	1,54	1,49	1,42	1,33	1,27
Reißlänge	[km]	3,8	5,7	6,7	8,0	8,7	8,9
Durchreißfestigkeit	[cN]	35	41	60	60	69	62
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	43	52	75	76	86	78
Festigkeitswert		4,1	5,4	7,1	7,8	8,6	8,3
Tensile-Index	[Nm/g]	37,2	56,2	65,9	78,2	85,5	87,5
Tear-Index	[mN*m ² /g]	4,3	5,2	7,5	7,6	8,6	7,8
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	83,6	80,6	80,0	78,1	76,2	76,0
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	40,8	34,4	31,5	28,6	25,9	24,2

Tabelle 5.29: Lichtvergilbung Hybrid Fiber-Stoffe Buche

Tage	HFBu 3				HFBu 4			
	WG [%ISO]	L*	a*	b*	WG [%ISO]	L*	a*	b*
0	64,10	89,31	1,18	9,72	66,10	90,58	1,29	10,39
1	58,27	86,70	1,53	10,82	60,58	88,08	1,56	11,06
2	56,98	86,22	1,67	11,88	59,47	87,66	1,70	11,39
3	56,40	86,04	1,75	11,56	58,51	87,34	1,80	11,77
6	54,27	85,40	1,95	12,67	56,70	86,78	1,98	12,64
7	53,61	85,21	2,00	13,02	56,28	86,67	2,04	12,87
8	53,14	85,08	2,04	13,31	55,60	86,46	2,08	13,21
9	52,67	84,95	2,09	13,59	55,11	86,33	2,13	13,50
10	52,41	84,91	2,11	13,82	54,46	86,16	2,17	13,89
Δ	11,69	4,40	0,93	4,10	11,64	4,42	0,88	3,50

Tage	HFBu 3 QPFAS				HFBu 4 QPFAS			
	WG [%ISO]	L*	a*	b*	WG [%ISO]	L*	a*	b*
0	85,42	97,23	-1,41	6,19	86,43	97,50	-1,47	5,92
1	81,32	95,54	-0,75	6,32	81,69	95,49	-0,72	5,93
2	78,95	94,85	-0,59	7,02	79,67	94,90	-0,59	6,52
3	77,05	94,35	-0,47	7,71	78,16	94,49	-0,50	7,05
6	73,64	93,44	-0,24	9,01	74,39	93,56	-0,28	8,59
7	73,18	93,33	-0,18	9,22	73,46	93,31	-0,22	8,94
8	72,40	93,11	-0,13	9,51	72,33	92,97	-0,17	9,32
9	71,31	92,84	-0,07	9,99	72,08	92,93	-0,13	9,48
10	70,36	92,60	0,01	10,41	70,84	92,61	-0,05	10,01
Δ	15,06	4,63	1,42	4,22	15,59	4,89	1,42	4,09

Tabelle 5.30: Lichtvergilbung Magnefitstoffe Buche

Tage	MagBu 21				MagBu 22				MagBu 23			
	WG [%ISO]	L*	a*	b*	WG [%ISO]	L*	a*	b*	WG [%ISO]	L*	a*	b*
0	62,40	88,75	2,20	10,40	60,76	88,10	2,24	10,83	60,72	87,84	1,71	10,44
1	53,95	85,08	2,35	12,09	51,31	83,84	2,63	12,69	52,85	84,45	2,09	12,20
2	51,83	84,05	2,69	12,50	50,14	83,23	2,86	12,87	50,98	83,57	2,42	12,62
3	50,28	83,34	2,93	12,91	48,89	82,66	3,06	13,24	50,30	83,26	2,55	12,81
6	48,99	82,72	3,18	13,38	47,02	81,82	3,39	13,92	48,07	82,32	2,95	13,66
7	48,49	82,55	3,25	13,56	46,56	81,64	3,46	14,13	47,53	82,09	3,02	13,88
8	47,85	82,30	3,35	13,85	46,17	81,49	3,53	14,33	47,49	82,09	3,05	13,94
9	47,30	82,08	3,43	14,11	45,75	81,32	3,60	14,54	47,10	81,94	3,10	14,13
10	47,26	82,08	3,46	14,16	45,45	81,21	3,65	14,71	46,72	81,80	3,14	14,32
Δ	15,14	6,67	1,26	3,76	15,31	6,89	1,41	3,88	14,00	6,04	1,43	3,88

Tage	MagBu 21 QPFAS				MagBu 22 QPFAS				MagBu 23 QPFAS			
	WG [%ISO]	L*	a*	b*	WG [%ISO]	L*	a*	b*	WG [%ISO]	L*	a*	b*
0	82,99	96,53	-1,53	6,87	82,27	96,36	-1,33	7,17	83,50	96,64	-1,37	6,69
1	78,09	94,85	-0,88	7,73	77,67	94,73	-0,84	7,87	79,89	95,34	-0,98	7,16
2	76,42	94,36	-0,76	8,25	75,13	94,02	-0,67	8,73	77,02	94,54	-0,83	8,10
3	75,05	94,00	-0,66	8,77	73,48	93,56	-0,56	9,32	75,19	94,08	-0,73	8,81
6	71,42	93,01	-0,40	10,16	71,11	92,89	-0,34	10,21	71,77	93,15	-0,47	10,14
7	70,49	92,75	-0,34	10,53	70,22	92,62	-0,27	10,53	70,77	92,86	-0,39	10,49
8	69,89	92,57	-0,25	10,76	69,75	92,49	-0,20	10,72	70,04	92,65	-0,30	10,79
9	69,21	92,37	-0,21	11,02	69,00	92,26	-0,16	11,00	69,91	92,61	-0,28	10,84
10	68,44	92,16	-0,14	11,33	68,16	92,03	-0,10	11,34	69,20	92,42	-0,23	11,15
Δ	14,55	4,37	1,39	4,46	14,11	4,33	1,23	4,17	14,30	4,22	1,14	4,46

Tabelle 5.31: Kohlenhydratanalyse verschiedener Roh- und Faserstoffe

	Rückstand [% abs.]	Rhamnose [% abs.]	Mannose [% abs.]	Arabinose [% abs.]	Galactose [% abs.]	Xylose [% abs.]	Glucose [% abs.]	4-O-Me [% abs.]	Summe [% abs.]
Buche	21,6	0,38	1,52	0,51	0,59	20,37	43,53	0,83	67,72
MagBu 23	16,6	0,31	1,70	0,23	0,61	19,57	47,50	0,68	70,60
MagBu 22	14,9	0,26	1,88	0,20	0,57	18,73	52,21	0,65	74,51
MagBu 21	12,7	0,21	1,98	0,18	0,46	17,70	56,83	0,57	77,93
HFBu 4	17,4	0,29	1,66	0,62	0,65	20,91	50,81	0,90	76,40
HFBu 3	16,4	0,23	1,77	0,53	0,57	20,50	53,87	0,81	78,87
Birke	19,9	0,36	1,77	0,44	0,51	22,07	43,54	0,82	69,50
Pappel	19,8	1,07	2,61	0,34	0,40	16,39	49,68	0,99	71,49
Eukalyptus	25,5	0,24	0,95	0,24	0,63	12,91	47,78	0,85	63,60

säurelösliches Lignin im Hydrolysenfiltrat: Buche = 3,25 %, Birke = 3,90 %, Pappel = 1,75 %
Eucalyptus globulus aus Brasilien

5.2 Untersuchungsergebnisse Birke

KAPITEL 5. ANHANG

Tabelle 5.32: Bleiche der Birken-Magnefitfaserstoffe in großer Charge

Aufschluss		MagBi							
		12	13	14	16	17	18	19	20
Ausbeute	[%]	88,8	83,7	83,6	81,2	81,4	74,6	73,8	93,4
Weißgrad	[%ISO]	60,7	55,9	59,9	56,2	54,8	54,4	54,7	62,1
Kappazahl		111,6	99,6	98,0	95,7	97,3	89,7	90,7	111,0
DCM	[%]	0,42	0,51	0,55	0,57	0,56	0,88	0,93	0,44
Q-Stufe: Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, SD = 3 %									
DTPA	[%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH _{Anfang}		5,3	5,0	5,3	5,0	5,2	5,2	5,2	5,5
pH _{Ende}		5,8	5,5	5,6	5,6	5,6	5,2	5,3	5,7
Ausbeute	[%]	99,2	97,7	98,3	97,8	97,8	97,7	97,7	99,0
Weißgrad	[%ISO]	60,2	58,5	58,3	57,5	56,8	53,7	53,3	62,4
P-Stufe: Temp. = 80 °C, Zeit = 180 min, SD = 20 %									
Silikat	[%]	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	[%]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
H ₂ O ₂	[%]	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
pH _{Anfang}		9,6	9,8	9,5	9,5	9,5	9,4	9,4	9,6
pH _{Ende}		7,1	7,2	7,1	7,9	7,4	7,9	8,1	6,8
H ₂ O ₂ -Rest	[%]	7,3	5,4	7,1	6,8	7,0	10,3	6,3	7,8
Ausbeute	[%]	95,0	94,7	94,6	94,7	95,0	94,5	94,8	95,4
Weißgrad	[%ISO]	78,3	75,4	76,8	74,5	73,3	73,1	71,2	79,9
FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10 %									
Silikat	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MgO	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
FAS	[%]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
pH _{Anfang}		9,2	9,1	9,1	9,1	9,1	9,2	9,1	9,2
pH _{Ende}		7,2	7,2	7,0	7,1	7,1	8,0	7,4	7,2
Ausbeute	[%]	99,3	98,4	98,5	98,4	98,4	98,7	98,7	99,7
Weißgrad	[%ISO]	86,9	84,5	86,1	84,2	83,4	82,9	81,1	87,6
Bleichverlust	[%]	6,4	9,0	8,5	8,9	8,6	8,8	8,6	5,8
Kappazahl		96,1	89,1	86,7	85,7	85,7	68,4	69,3	100,9

KAPITEL 5. ANHANG

Tabelle 5.33: Bleiche der halbsauer ausgeschlossenen Birken-Bisulfitfaserstoffe in großer Charge

Aufschluss		MgS ₂ O ₈ ·Bi			
		1	2	3	4
Ausbeute	[%]	78,6	83,6	75,6	88,4
Weißgrad	[%ISO]	45,8	51,2	47,5	51,4
Q-Stufe: Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, SD = 3 %					
DTPA	[%]	0,2	0,2	0,2	0,2
pH _{Anfang}		5,1	4,8	4,5	4,8
pH _{Ende}		4,9	4,8	4,5	4,8
Ausbeute	[%]	98,2	98,1	98,0	98,8
CSB	[kg/t]	19,9	19,1	24,4	13,9
Weißgrad	[%ISO]	50,2	52,0	50,3	53,8
P-Stufe: Temp. = 80 °C, Zeit = 90 min, SD = 20 %					
Silikat	[%]	-	-	-	-
MgO	[%]	2,0	2,0	2,0	2,0
H ₂ O ₂	[%]	3,0	3,0	3,0	3,0
pH _{Anfang}		9,5	9,5	9,4	9,5
pH _{Ende}		7,0	6,7	7,2	6,6
H ₂ O ₂ -Rest	[%]	9,1	9,0	9,0	9,4
Ausbeute	[%]	93,4	94,4	93,9	95,1
CSB	[kg/t]	73,9	56,5	71,3	59,3
Weißgrad	[%ISO]	72,9	75,7	72,7	76,3
FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10 %					
Silikat	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5
MgO	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5
FAS	[%]	1,0	1,0	1,0	1,0
pH _{Anfang}		9,2	9,2	9,2	9,1
pH _{Ende}		7,8	7,5	8,0	7,4
Ausbeute	[%]	98,0	98,0	97,9	98,5
CSB	[kg/t]	32,7	28,7	29,3	10,2
Weißgrad	[%ISO]	83,4	85,4	83,8	85,9
Bleichverlust	[%]	10,1	9,1	9,9	7,4
∑ CSB	[kg/t]	126,5	104,3	125,0	83,4

Tabelle 5.34: Prüfprotokoll MagBi 12

MagBi 12		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	60,7			86,9		
Ausbeute	[%]	88,8			83,1		
Mahlgrad	[°SR]	11,0	11,0	15,8	10,0	11,3	19,0
Mahldauer	[min]	0	10	50	0	10	50
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,30	2,02	1,76	2,13	1,79	1,50
Reißlänge	[km]	2,8	3,7	4,5	3,2	4,8	6,8
Berstdruck	[kPa]	67	88	117	71	126	199
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	71	93	127	75	134	211
Durchreißfestigkeit	[cN]	22	25	20	26	31	34
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	29	33	27	34	42	46
Festigkeitswert		2,9	3,5	3,5	3,3	4,5	5,6
Tensile-Index	[Nm/g]	27,4	36,7	44,4	31,5	46,9	66,9
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,9	3,3	2,7	3,4	4,2	4,6
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,9	1,2	1,6	0,9	1,7	2,6
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	2,6	2,9	3,4	0,1	0,1	0,2
Opazität 80g/m ²	[%]	92,1	92,9	94,0	76,8	76,3	76,6
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	29,9	29,5	30,4	29,8	29,0	26,9
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	55,8	53,2	50,9	84,9	84,7	81,4
Porosität	[ml/min]	-	-	-	-	-	2162
Rauhigkeit	[ml/min]	2039	1527	834	1909	-	524
Gurley	[sek]	-	-	2,0	-	-	4,8

Tabelle 5.35: Prüfprotokoll MagBi 13

MagBi 13		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	55,9				84,5		
Ausbeute	[%]	83,7				76,2		
Mahlgrad	[°SR]	11,0	12,3	13,0	22,3	11,5	13,3	21,5
Mahldauer	[min]	0	5	10	30	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,02	1,76	1,65	1,48	1,81	1,59	1,42
Reißlänge	[km]	3,7	5,8	6,1	7,7	4,7	7,2	9,2
Berstdruck	[kPa]	109	162	191	254	134	234	332
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	114	176	207	281	137	242	354
Durchreißfestigkeit	[cN]	34	33	37	36	42	40	46
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	45	45	50	49	53	52	62
Festigkeitswert		4,1	5,1	5,5	6,2	5,0	6,2	7,5
Tensile-Index	[Nm/g]	36,8	57,0	59,9	75,7	46,3	70,9	90,4
Tear-Index	[mN*m ² /g]	4,5	4,5	5,0	4,9	5,3	5,2	6,2
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,4	2,2	2,6	3,5	1,7	3,0	4,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	2,6	3,5	3,5	3,8	0,2	0,2	0,2
Opazität 80g/m ²	[%]	91,1	92,7	92,6	92,3	77,1	75,8	73,5
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	27,2	26,0	25,7	23,4	27,4	25,7	22,7
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	55,0	49,9	49,4	46,7	82,6	82,5	81,6
Porosität	[ml/min]	-	-	-	1473	-	-	951
Rauhigkeit	[ml/min]	-	-	-	-	1372	577	466
Gurley	[sek]	-	-	-	7,3	-	2,0	10,8

Tabelle 5.36: Prüfprotokoll MagBi 14

MagBi 14		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	59,9				86,1		
Ausbeute	[%]	83,6				76,5		
Mahlgrad	[°SR]	11,0	12,0	12,8	24,3	11,5	13,0	22,5
Mahldauer	[min]	0	5	10	30	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,00	1,76	1,67	1,48	1,84	1,58	1,42
Reißlänge	[km]	3,8	5,6	6,5	7,7	4,4	6,8	9,0
Berstdruck	[kPa]	104	165	208	263	126	230	329
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	112	177	220	285	131	239	349
Durchreißfestigkeit	[cN]	32	34	40	31	38	45	42
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	43	45	52	42	50	59	56
Festigkeitswert		4,0	5,0	5,8	5,7	4,7	6,3	7,1
Tensile-Index	[Nm/g]	37,4	54,5	63,8	75,8	43,5	66,3	88,3
Tear-Index	[mN*m ² /g]	4,3	4,5	5,2	4,2	5,0	5,9	5,6
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,4	2,2	2,8	3,6	1,6	3,0	4,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	2,4	3,0	2,9	3,0	0,2	0,2	0,2
Opazität 80g/m ²	[%]	91,0	91,8	91,6	90,4	76,8	75,2	73,0
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	28,0	26,5	26,5	23,2	26,9	25,2	22,4
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	56,0	52,4	52,8	50,2	82,5	83,0	82,0
Porosität	[ml/min]	-	-	-	1371	-	-	822
Rauhigkeit	[ml/min]	-	-	-	1014	1265	660	697
Gurley	[sek]	-	-	-	7,8	-	2,0	12,5

Tabelle 5.37: Prüfprotokoll MagBi 16

MagBi 16		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	56,2			84,2		
Ausbeute	[%]	81,2			74,0		
Mahlgrad	[°SR]	12,5	14,5	27,8	13,0	20,0	43,5
Mahldauer	[min]	0	10	30	0	10	30
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,92	1,57	1,47	1,74	1,41	1,31
Reißlänge	[km]	4,4	7,2	7,9	5,5	9,1	10,4
Berstdruck	[kPa]	129	228	301	177	363	402
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	138	284	328	182	378	431
Durchreißfestigkeit	[cN]	38	33	38	46	47	45
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	51	52	52	59	61	60
Festigkeitswert		4,7	6,1	6,4	5,7	7,4	7,9
Tensile-Index	[Nm/g]	43,1	70,3	77,8	53,8	89,4	102,1
Tear-Index	[mN*m ² /g]	5,1	5,2	5,2	5,9	6,1	6,0
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,7	3,5	4,1	2,3	4,7	5,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,0	3,1	3,8	0,2	0,2	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	91,5	90,6	91,3	75,3	72,1	69,4
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	25,6	23,1	21,3	25,2	21,5	18,3
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	51,6	49,4	44,5	82,7	81,8	79,3
Porosität	[ml/min]	-	3699	682	-	1174	148
Rauhigkeit	[ml/min]	1627	639	-	-	-	427
Gurley	[sek]	-	3,0	15,5	1,0	8,5	84,5

Tabelle 5.38: Prüfprotokoll MagBi 17

MagBi 17		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	54,8			83,4		
Ausbeute	[%]	81,4			74,4		
Mahlgrad	[°SR]	11,8	15,5	29,0	13,3	20,3	45,8
Mahldauer	[min]	0	10	30	0	10	30
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,89	1,54	1,43	1,73	1,44	1,31
Reißlänge	[km]	4,8	7,3	9,0	5,7	8,7	9,3
Berstdruck	[kPa]	144	256	315	171	342	436
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	151	277	347	178	358	461
Durchreißfestigkeit	[cN]	37	42	39	48	43	42
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	49	57	53	62	56	55
Festigkeitswert		4,8	6,5	6,9	5,9	7,0	7,2
Tensile-Index	[Nm/g]	46,8	71,9	88,2	55,9	85,3	91,7
Tear-Index	[mN*m ² /g]	4,9	5,7	5,3	6,2	5,6	5,5
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,9	3,5	4,3	2,2	4,5	5,8
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	2,7	3,3	3,6	0,2	0,2	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	91,2	91,3	90,7	75,6	72,9	69,5
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	26,6	23,2	20,8	25,5	22,1	17,9
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	52,8	47,2	44,0	82,2	81,4	77,4
Porosität	[ml/min]	-	3044	1814	-	1272	92
Rauhigkeit	[ml/min]	1973	688	712	-	875	394
Gurley	[sek]	-	3,0	10,4	2,0	8,3	118,5

Tabelle 5.39: Prüfprotokoll MagBi 18

MagBi 18		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	54,4			82,9		
Ausbeute	[%]	74,6			68,0		
Mahlgrad	[°SR]	17,5	30,5	64,0	17,0	26,3	49,5
Mahldauer	[min]	0	10	30	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,58	1,33	1,22	1,53	1,36	1,21
Reißlänge	[km]	7,2	10,5	11,6	7,6	10,1	11,7
Berstdruck	[kPa]	226	399	416	297	444	465
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	233	430	454	309	461	490
Durchreißfestigkeit	[cN]	44	39	34	51	50	45
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	57	53	47	66	65	59
Festigkeitswert		6,4	7,5	7,4	7,1	8,1	8,3
Tensile-Index	[Nm/g]	70,8	103,4	113,9	74,9	98,9	114,9
Tear-Index	[mN*m ² /g]	5,7	5,3	4,7	6,6	6,5	5,9
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	2,9	5,4	5,7	3,9	5,8	6,1
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	2,5	3,0	3,1	0,2	0,2	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	88,9	87,8	83,6	73,4	69,8	63,7
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	23,3	18,7	13,6	23,1	19,5	14,5
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	52,9	46,1	40,2	82,4	81,5	78,1
Porosität	[ml/min]	2375	330	26	1499	323	32
Rauhigkeit	[ml/min]	1034	457	425	990	820	531
Gurley	[sek]	4,3	31,3	494,5	6,8	32,0	338,0

Tabelle 5.40: Prüfprotokoll MagBi 19

MagBi 19		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	54,7			81,1		
Ausbeute	[%]	73,8			67,4		
Mahlgrad	[°SR]	15,8	27,8	57,5	17,3	23,8	51,0
Mahldauer	[min]	0	10	30	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,62	1,34	1,26	1,50	1,36	1,19
Reißlänge	[km]	6,7	10,5	10,6	7,5	10,0	11,4
Berstdruck	[kPa]	214	358	419	289	423	472
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	224	387	458	301	443	501
Durchreißfestigkeit	[cN]	41	40	39	49	51	41
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	53	54	54	64	67	54
Festigkeitswert		6,0	7,5	7,5	6,9	8,2	7,9
Tensile-Index	[Nm/g]	65,4	103,1	104,0	73,6	98,6	112,2
Tear-Index	[mN*m ² /g]	5,3	5,4	5,4	6,4	6,7	5,4
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	2,8	4,8	5,7	3,8	5,5	6,3
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	2,4	3,0	3,1	0,2	0,2	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	89,6	88,2	85,2	73,9	70,9	64,4
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	24,6	19,6	15,2	23,6	20,4	14,7
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	53,5	46,8	42,0	82,0	81,1	76,9
Porosität	[ml/min]	2507	487	40	1414	448	32
Rauhigkeit	[ml/min]	879	517	555	1114	789	473
Gurley	[sek]	4,0	21,5	317,5	7,0	22,8	515,0

Tabelle 5.41: Prüfprotokoll MagBi 20

MagBi 20		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	62,1			88,0		
Ausbeute	[%]	93,4			87,6		
Mahlgrad	[°SR]	11,0	10,8	21,5	11,0	11,8	16,8
Mahldauer	[min]	0	10	50	0	10	50
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,61	2,35	1,98	2,39	2,07	1,76
Reißlänge	[km]	1,9	2,1	2,4	2,3	3,2	4,3
Berstdruck	[kPa]	37	44	44	48	74	104
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	39	48	49	51	78	112
Durchreißfestigkeit	[cN]	13	14	9	19	19	20
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	17	19	12	25	25	27
Festigkeitswert		1,8	2,0	1,7	2,4	2,8	3,4
Tensile-Index	[Nm/g]	18,5	21,0	23,6	22,9	31,6	41,7
Tear-Index	[mN*m ² /g]	1,7	1,9	1,2	2,5	2,5	2,7
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,5	0,6	0,6	0,6	1,0	1,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	2,3	2,9	3,9	0,1	0,1	0,2
Opazität 80g/m ²	[%]	92,1	93,7	96,7	78,2	79,3	80,2
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	31,4	32,6	40,3	35,6	33,6	34,0
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	58,0	55,4	54,0	86,0	85,2	84,2
Porosität	[ml/min]	-	-	-	-	-	-
Rauhigkeit	[ml/min]	2164	1821	593	2096	1328	555
Gurley	[sek]	-	-	1,5	-	-	2,0

Tabelle 5.42: Prüfprotokoll MgSBi 1

MgSBi 1		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	45,8			83,4		
Ausbeute	[%]	78,6			70,7		
Mahlgrad	[°SR]	13,5	16,8	30,5	14,8	21,3	39,8
Mahldauer	[min]	0	5	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,79	1,62	1,44	1,63	1,45	1,32
Reißlänge	[km]	4,3	5,8	7,0	5,1	8,1	9,6
Berstdruck	[kPa]	126	187	240	168	304	371
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	133	199	261	172	314	386
Durchreißfestigkeit	[cN]	31	33	33	42	45	39
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	41	43	45	54	58	51
Festigkeitswert		4,2	5,0	5,6	5,2	6,8	7,0
Tensile-Index	[Nm/g]	42,4	57,0	69,1	49,9	79,2	94,3
Tear-Index	[mN*m ² /g]	4,1	4,3	4,5	5,4	5,8	5,1
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,7	2,5	3,3	2,2	3,9	4,8
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	5,5	6,5	6,5	0,3	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	96,1	96,3	95,8	76,8	74,4	71,2
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	27,4	24,3	22,4	26,3	23,1	19,8
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	43,7	40,2	38,9	80,7	79,8	78,6
Porosität	[ml/min]	-	3922	889	4269	1329	189
Rauhigkeit	[ml/min]	1162	678	481	852	683	368
Gurley	[sek]	-	2,8	11,8	2,0	8,0	55,5

Tabelle 5.43: Prüfprotokoll MgSBi 2

MgSBi 2		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	51,2			85,4		
Ausbeute	[%]	83,6			75,9		
Mahlgrad	[°SR]	11,0	13,0	37,8	12,0	16,0	54,3
Mahldauer	[min]	0	5	45	0	5	45
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,03	1,85	1,49	1,86	1,56	1,35
Reißlänge	[km]	3,2	4,5	6,2	3,9	6,4	8,5
Berstdruck	[kPa]	80	123	195	117	205	306
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	85	132	213	120	212	334
Durchreißfestigkeit	[cN]	24	27	31	34	41	42
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	32	36	42	44	54	58
Festigkeitswert		3,2	4,0	5,1	4,2	5,9	7,0
Tensile-Index	[Nm/g]	31,6	44,3	60,8	38,7	63,1	83,7
Tear-Index	[mN*m ² /g]	3,2	3,6	4,2	4,4	5,4	5,8
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,1	1,6	2,7	1,5	2,6	4,2
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,8	5,0	6,5	0,2	0,2	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	94,1	95,6	96,9	78,0	76,4	73,2
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	28,0	27,6	27,0	28,7	26,5	21,5
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	49,1	45,8	40,8	82,3	82,5	79,2
Porosität	[ml/min]	-	-	833	-	4062	316
Rauhigkeit	[ml/min]	1455	905	532	1670	619	489
Gurley	[sek]	-	-	12,5	-	2,0	43,0

Tabelle 5.44: Prüfprotokoll MgSBi 3

MgSBi 3		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	47,5			83,8		
Ausbeute	[%]	75,6			68,1		
Mahlgrad	[°SR]	15,0	19,8	37,5	15,0	24,8	51,0
Mahldauer	[min]	0	5	20	0	5	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,76	1,51	1,38	1,62	1,43	1,25
Reißlänge	[km]	4,9	7,1	8,5	5,5	8,2	10,2
Berstdruck	[kPa]	135	242	298	196	351	413
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	146	257	323	200	359	431
Durchreißfestigkeit	[cN]	35	39	35	42	51	42
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	47	52	48	54	66	55
Festigkeitswert		4,8	6,1	6,4	5,4	7,3	7,5
Tensile-Index	[Nm/g]	48,4	69,5	83,5	53,8	80,4	100,1
Tear-Index	[mN*m ² /g]	4,7	5,2	4,8	5,4	6,6	5,5
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,8	3,2	4,0	2,5	4,5	5,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	4,3	5,6	5,8	0,3	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	94,1	95,1	94,1	76,8	73,4	67,5
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	25,4	23,3	19,8	25,0	22,3	16,8
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	45,6	41,1	37,3	79,1	80,3	77,7
Porosität	[ml/min]		2140	447	2874	680	68
Rauhigkeit	[ml/min]	1256	843	469	901	477	339
Gurley	[sek]	2,0	4,5	22,5	3,5	15,0	150,0

Tabelle 5.45: Prüfprotokoll MgSBi 4

MgSBi 4		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	51,4			85,9		
Ausbeute	[%]	88,4			81,9		
Mahlgrad	[°SR]	10,0	15,8	24,8	11,8	13,5	29,0
Mahldauer	[min]	0	5	45	0	5	45
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,49	2,27	1,78	2,26	1,89	1,56
Reißlänge	[km]	2,0	2,5	3,8	2,6	3,8	5,6
Berstdruck	[kPa]	43	55	91	65	97	175
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	45	58	100	68	102	191
Durchreißfestigkeit	[cN]	16	17	16	25	29	32
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	22	23	22	33	38	44
Festigkeitswert		2,1	2,4	2,9	2,9	3,8	5,0
Tensile-Index	[Nm/g]	19,9	24,5	36,9	25,9	36,9	54,7
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,2	2,3	2,2	3,3	3,8	4,4
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,6	0,7	1,3	0,9	1,3	2,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,1	4,1	4,8	0,2	0,2	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	93,0	94,7	96,3	78,7	78,9	78,8
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	28,7	28,5	31,7	30,4	30,5	28,5
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	52,0	48,8	47,7	83,6	83,8	80,3
Porosität	[ml/min]	-	-	4385	-	-	1791
Rauhigkeit	[ml/min]	2354	1931	721	2456	1439	629
Gurley	[sek]	-	-	2,0	-	-	5,8

5.3 Untersuchungsergebnisse Pappel

Tabelle 5.46: Screening Versuchsplan: Peroxidbleiche mit CaO, Faserstoff CaPa 5

Versuch	Temp. [°C]	Zeit [min.]	H ₂ O ₂ [%]	CaO [%]	Silikat [%]	pH Anfang	pH Ende	Rest- H ₂ O ₂ [%]	Weißgrad P- Stufe [%ISO]
----+	70	60	3,0	2,0	3,0	10,3	7,1	31,0	73,5
---+-	70	60	3,0	3,0	1,5	10,4	7,9	11,2	71,0
--+--	70	60	5,0	2,0	1,5	10,0	6,9	49,3	73,6
--+++	70	60	5,0	3,0	3,0	10,1	7,6	26,6	75,1
-+---	70	120	3,0	2,0	1,5	10,2	7,0	27,6	73,0
-+++-	70	120	3,0	3,0	3,0	10,4	8,1	4,0	71,8
-+++-	70	120	5,0	2,0	3,0	10,1	6,7	47,0	75,9
-++++	70	120	5,0	3,0	1,5	10,2	7,0	23,0	74,7
0	75	90	4,0	2,5	2,25	10,2	7,1	27,8	74,4
0	75	90	4,0	2,5	2,25	10,3	7,0	31,2	74,4
0	75	90	4,0	2,5	2,25	10,2	7,1	27,2	74,3
+-----	80	60	3,0	2,0	1,5	10,2	6,7	33,9	71,6
+---++	80	60	3,0	3,0	3,0	10,4	8,0	8,0	71,2
+--+-	80	60	5,0	2,0	3,0	10,0	6,6	46,6	74,9
+--+-	80	60	5,0	3,0	1,5	10,0	6,8	25,3	73,9
++---	80	120	3,0	2,0	3,0	10,3	6,7	24,7	73,6
++--	80	120	3,0	3,0	1,5	10,3	7,0	7,9	71,1
+++--	80	120	5,0	2,0	1,5	10,0	6,2	42,9	74,6
+++++	80	120	5,0	3,0	3,0	10,1	7,0	20,3	75,9

Q-Stufe: DTPA = 0,2 %, Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, Weißgrad nach Q-Stufe = 67,1 %ISO
P-Stufe: SD = 20 %

Tabelle 5.48: Vollfaktorieller Versuchsplan: Peroxidbleiche mit CaO, Faserstoff CaPa 5

Versuch	Silikat [%]	CaO [%]	H ₂ O ₂ [%]	pH Anfang	pH Ende	Rest-H ₂ O ₂ [%]	Weißgrad P-Stufe [%ISO]
11	2,0	1,0	5,0	9,8	6,0	65,1	75,1
12	2,0	1,5	5,0	10,0	6,4	60,2	75,3
13	2,0	2,0	5,0	10,1	6,6	51,8	75,2
14	2,0	2,5	5,0	10,1	6,7	48,5	75,1
21	3,0	1,0	5,0	10,0	6,3	63,3	76,1
22	3,0	1,5	5,0	10,0	6,6	58,7	75,7
23	3,0	2,0	5,0	10,0	6,8	50,7	75,7
24	3,0	2,5	5,0	10,1	6,9	44,2	76,0
0	3,5	1,75	5,0	10,2	6,6	49,6	75,8
0	3,5	1,75	5,0	10,2	6,7	52,4	75,8
0	3,5	1,75	5,0	10,2	6,6	51,6	75,8
31	4,0	1,0	5,0	10,1	6,0	60,6	76,4
32	4,0	1,5	5,0	10,1	6,8	56,3	76,2
33	4,0	2,0	5,0	10,1	6,9	47,7	76,3
34	4,0	2,5	5,0	10,3	7,1	38,6	76,5
41	5,0	1,0	5,0	10,3	6,7	56,2	76,7
42	5,0	1,5	5,0	10,3	6,9	51,6	76,7
43	5,0	2,0	5,0	10,3	7,3	45,1	77,2
44	5,0	2,5	5,0	10,4	7,2	34,3	77,1

Q-Stufe: DTPA = 0,2 %, Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, Weißgrad nach Q-Stufe = 67,3 %ISO
P-Stufe: Temp. = 60 °C, Zeit = 240 min., SD = 20 %

Tabelle 5.50: Vollfaktorieller Versuchsplan: Peroxidbleiche mit NaOH, Faserstoff CaPa 6

Versuch	Silikat [%]	NaOH [%]	H ₂ O ₂ [%]	pH Anfang	pH Ende	Rest-H ₂ O ₂ [%]	Weißgrad P-Stufe [%ISO]
12	0	2,0	5,0	10,6	5,7	67,3	74,0
13	0	2,5	5,0	10,8	6,2	62,8	74,4
14	0	3,0	5,0	10,7	6,4	61,0	76,5
15	0	3,5	5,0	10,9	6,9	56,9	77,4
21	1	1,5	5,0	10,5	5,6	66,7	74,0
22	1	2,0	5,0	10,5	6,0	62,1	75,5
23	1	2,5	5,0	10,5	6,4	60,6	76,9
24	1	3,0	5,0	10,7	6,9	60,5	77,9
25	1	3,5	5,0	10,9	7,4	49,3	78,7
31	2	1,5	5,0	10,5	6,0	64,5	75,3
32	2	2,0	5,0	10,6	6,4	58,6	76,8
0	2	2,5	5,0	10,8	6,8	55,4	78,0
0	2	2,5	5,0	10,8	6,8	51,8	77,7
0	2	2,5	5,0	10,7	6,7	57,2	78,1
33	2	2,5	5,0	10,7	6,8	58,1	78,3
34	2	3,0	5,0	10,9	7,0	55,3	78,6
35	2	3,5	5,0	11,2	7,5	51,2	79,7
41	3	1,5	5,0	10,5	6,2	59,5	76,7
42	3	2,0	5,0	10,6	6,6	57,6	77,7
43	3	2,5	5,0	10,8	7,1	51,7	79,2
44	3	3,0	5,0	10,9	7,4	46,6	79,7

... weiter auf nächster Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite ...

Versuch	Silikat [%]	NaOH [%]	H ₂ O ₂ [%]	pH Anfang	pH Ende	Rest-H ₂ O ₂ [%]	Weißgrad P-Stufe [%ISO]
45	3	3,5	5,0	11,0	7,5	48,3	79,5
51	4	1,5	5,0	10,7	6,7	54,3	77,7
52	4	2,0	5,0	10,7	6,9	50,8	78,8
53	4	2,5	5,0	10,9	7,5	49,6	79,4
54	4	3,0	5,0	11,0	7,6	44,4	79,8
55	4	3,5	5,0	11,1	8,0	42,2	80,2

Q-Stufe: DTPA = 0,2%, Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, Weißgrad nach Q-Stufe = 68,2%ISO
P-Stufe: Temp. = 70 °C, Zeit = 180 min., SD = 20 %

KAPITEL 5. ANHANG

Tabelle 5.52: Bleiche der sauren Pappelfaserstoffe in großer Charge

Aufschluss		CaPa				MgSPa	NaPa
		2	4	5	6	3	2
Ausbeute	[%]	83,3	85,0	84,1	82,7	87,2	83,9
Weißgrad	[%ISO]	71,8	69,5	71,3	71,6	74,2	72,9
Kappazahl		90,5	89,9	93,8	93,6	92,6	89,5
Q-Stufe: Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, SD = 3%							
DTPA	[%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH _{Anfang}		4,2	4,4	4,5	4,4	4,6	4,7
pH _{Ende}		4,1	4,1	4,3	4,2	4,4	4,5
CSB	[kg/t]	17,7	-	-	-	-	-
Weißgrad	[%ISO]	68,6	68,9	69,3	69,5	71,5	71,1
P-Stufe: SD = 20%							
Temperatur	[°C]	60	60	60	60	70	70
Zeit	[min]	240	240	240	240	180	180
Silikat	[%]	2,5	2,5	2,5	2,5	0,5	1,0
CaO	[%]	2,5	2,5	2,5	2,5	-	-
MgO	[%]	-	-	-	-	2,0	-
NaOH	[%]	-	-	-	-	-	3,0
H ₂ O ₂	[%]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
pH _{Anfang}		9,6	9,4	9,3	9,3	9,2	10,1
pH _{Ende}		6,2	6,0	6,2	6,0	7,0	6,3
H ₂ O ₂ -Rest	[%]	58,6	56,8	61,3	58,3	36,4	56,2
CSB	[kg/t]	50,4	-	-	-	-	-
Weißgrad	[%ISO]	75,0	75,2	75,3	75,2	80,2	79,1
FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10%							
Silikat	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
CaO	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-
MgO	[%]	-	-	-	-	0,5	-
NaOH	[%]	-	-	-	-	-	0,5
FAS	[%]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
pH _{Anfang}		9,8	9,7	9,7	9,7	9,2	10,1
pH _{Ende}		6,5	6,5	6,7	6,6	7,3	7,3
CSB	[kg/t]	27,5	-	-	-	-	-
Weißgrad	[%ISO]	80,1	80,3	80,3	80,4	87,0	83,8
Bleichverlust	[%]	4,0	5,1	4,5	4,0	5,3	6,4
∑CSB	[kg/t]	95,6	-	-	-	-	-

Tabelle 5.53: Prüfprotokoll CaPa 2

CaPa 2		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	71,8				79,9			
Ausbeute	[%]	83,3				78,2			
Mahlgrad	[°SR]	19,5	28,8	35,5	56,8	25,0	36,0	47,5	64,8
Mahldauer	[min]	0	5	10	20	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,99	1,79	1,64	1,48	1,83	1,53	1,41	1,29
Reißlänge	[km]	3,2	4,1	4,5	5,7	4,5	6,1	7,4	8,6
Berstdruck	[kPa]	92	118	136	172	128	202	240	288
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	92	121	140	180	131	204	248	301
Durchreißfestigkeit	[cN]	26	30	29	37	38	38	39	37
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	32	38	37	48	48	48	51	48
Festigkeitswert		3,2	3,9	4,1	5,2	4,6	5,4	6,2	6,4
Tensile-Index	[Nm/g]	31,7	39,8	44,2	55,6	44,2	59,6	72,8	83,9
Tear-Index	[mN*m ² /g]	3,2	3,8	3,7	4,8	4,8	4,8	5,1	4,8
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,1	1,5	1,8	2,2	1,6	2,6	3,1	3,8
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	0,9	1,7	1,8	2,2	0,4	0,4	0,4	0,4
Opazität 80g/m ²	[%]	87,8	90,3	90,6	91,3	82,4	80,0	79,4	77,9
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	35,7	32,2	32,0	30,5	31,9	28,1	26,9	24,6
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	69,8	63,7	62,8	59,1	78,4	77,6	77,1	76,0
Porosität	[ml/min]	2130	997	603	184	846	259	123	44
Rauhigkeit	[ml/min]	1091	1145	947	532	784	789	598	465
Gurley	[sek]	5,0	10,0	17,0	57,0	13,0	41,0	88,0	235,0

Tabelle 5.54: Prüfprotokoll CaPa 4

CaPa 4		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	69,5			80,3			
Ausbeute	[%]	85,0			82,4			
Mahlgrad	[°SR]	17,5	23,5	34,3	20,3	28,5	34,8	46,5
Mahldauer	[min]	0	5	15	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,98	1,82	1,59	1,87	1,69	1,60	1,46
Reißlänge	[km]	3,0	3,8	4,5	3,3	4,7	5,1	6,4
Berstdruck	[kPa]	89	114	138	98	145	157	199
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	91	118	144	102	153	165	210
Durchreißfestigkeit	[cN]	31	30	32	31	40	38	33
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	39	39	41	40	53	50	43
Festigkeitswert		3,4	3,8	4,3	3,6	5,0	5,0	5,2
Tensile-Index	[Nm/g]	29,4	37,0	43,9	32,8	45,8	49,8	62,3
Tear-Index	[mN*m ² /g]	3,9	3,9	4,1	4,0	5,3	5,0	4,3
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,1	1,5	1,8	1,3	1,9	2,1	2,6
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	1,0	1,8	1,9	0,5	0,5	0,5	0,5
Opazität 80g/m ²	[%]	88,3	89,7	89,3	84,2	82,4	82,4	81,6
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	35,9	31,5	30,2	34,4	30,9	30,9	29,8
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	67,1	62,2	60,7	78,3	77,8	77,4	77,5
Porosität	[ml/min]	2708	1406	570	1862	600	507	231
Rauhigkeit	[ml/min]	1113	900	675	994	847	865	460
Gurley	[sek]	4,0	7,0	19,0	6,0	17,0	21,0	45,0

Tabelle 5.55: Prüfprotokoll CaPa 5

CaPa 5		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	71,3			80,3			
Ausbeute	[%]	84,1			79,6			
Mahlgrad	[°SR]	19,3	18,5	21,5	23,3	32,3	39,3	55,0
Mahldauer	[min]	0	5	15	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,94	1,93	1,89	1,80	1,61	1,50	1,39
Reißlänge	[km]	3,3	3,3	3,3	3,6	5,1	5,8	7,0
Berstdruck	[kPa]	94	96	104	117	160	190	223
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	97	98	107	120	166	197	235
Durchreißfestigkeit	[cN]	29	30	29	36	36	39	34
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	37	39	37	46	47	50	46
Festigkeitswert		3,5	3,5	3,5	4,1	4,9	5,4	5,7
Tensile-Index	[Nm/g]	31,8	31,9	32,6	35,7	50,0	56,4	68,9
Tear-Index	[mN*m ² /g]	3,7	3,9	3,7	4,6	4,7	5,0	4,6
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,2	1,2	1,3	1,5	2,1	2,5	2,9
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	0,9	1,8	1,7	0,4	0,4	0,4	0,5
Opazität 80g/m ²	[%]	87,6	91,6	90,5	83,5	82,1	81,5	80,9
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	36,6	35,8	33,8	34,1	31,2	30,0	28,6
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	68,9	63,5	63,2	78,6	78,1	77,8	77,2
Porosität	[ml/min]	2287	2367	1772	1182	512	307	147
Rauhigkeit	[ml/min]	950	1039	1049	1241	901	588	370
Gurley	[sek]	5,0	4,0	6,0	9,0	20,0	34,0	76,0

Tabelle 5.56: Prüfprotokoll CaPa 6

CaPa 6		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	71,6			80,4			
Ausbeute	[%]	82,7			78,7			
Mahlgrad	[°SR]	18,3	19,5	38,5	23,0	32,3	41,3	55,5
Mahldauer	[min]	0	5	15	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,91	1,94	1,62	1,80	1,59	1,50	1,39
Reißlänge	[km]	3,2	3,2	4,8	3,6	5,2	5,7	6,9
Berstdruck	[kPa]	93	91	147	128	157	181	226
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	97	95	150	129	164	194	240
Durchreißfestigkeit	[cN]	29	28	34	40	33	32	36
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	38	36	43	50	44	43	48
Festigkeitswert		3,4	3,4	4,6	4,3	4,8	4,9	5,8
Tensile-Index	[Nm/g]	30,9	31,7	47,4	35,7	51,4	56,1	67,9
Tear-Index	[mN*m ² /g]	3,8	3,6	4,3	5,0	4,4	4,2	4,8
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,2	1,2	1,9	1,6	2,1	2,4	3,0
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	0,8	1,7	1,5	0,4	0,4	0,4	0,5
Opazität 80g/m ²	[%]	86,9	91,1	88,5	83,6	81,9	81,4	80,7
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	36,3	36,1	30,0	34,0	30,7	29,6	28,3
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	70,0	63,8	63,0	78,6	77,9	77,6	77,0
Porosität	[ml/min]	2432	2526	502	1152	495	308	128
Rauhigkeit	[ml/min]	1017	1178	1091	1190	679	609	503
Gurley	[sek]	4,0	4,0	21,0	9,0	21,3	33,7	81,5

Tabelle 5.57: Prüfprotokoll MgSPa 3

MgSPa 3		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	74,2				87,0			
Ausbeute	[%]	87,2				81,9			
Mahlgrad	[°SR]	15,0	17,8	20,0	25,0	17,3	21,5	25,5	32,3
Mahldauer	[min]	0	5	10	20	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,05	1,83	1,75	1,62	1,80	1,61	1,50	1,40
Reißlänge	[km]	3,4	4,2	4,5	5,2	4,4	5,4	6,8	7,7
Berstdruck	[kPa]	99	120	131	154	131	187	230	256
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	103	126	137	164	137	197	240	272
Durchreißfestigkeit	[cN]	30	32	30	28	34	33	40	33
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	40	42	40	38	45	43	52	44
Festigkeitswert		3,7	4,2	4,2	4,4	4,4	4,8	6,0	5,8
Tensile-Index	[Nm/g]	33,2	41,0	43,8	51,4	43,2	53,4	66,6	75,8
Tear-Index	[mN*m ² /g]	4,0	4,2	4,0	3,8	4,5	4,3	5,2	4,4
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,3	1,6	1,7	2,1	1,7	2,5	3,0	3,4
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	0,8	1,6	1,7	1,8	0,2	0,3	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	87,8	90,7	91,0	91,0	80,7	79,9	79,7	79,1
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	37,4	34,7	34,3	33,5	33,1	31,4	30,9	30,1
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	71,1	64,7	63,4	62,2	84,8	84,5	84,1	83,5
Porosität	[ml/min]	4601	2748	2077	1268	2522	1269	828	483
Rauhigkeit	[ml/min]	922	904	852	585	1011	842	542	394
Gurley	[sek]	2,0	4,0	5,0	8,0	4,0	8,0	13,0	21,0

Tabelle 5.58: Prüfprotokoll NaPa 2

NaPa 2		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	72,9				83,8			
Ausbeute	[%]	83,9				77,5			
Mahlgrad	[°SR]	14,0	15,3	17,3	21,0	14,8	18,5	21,5	27,8
Mahldauer	[min]	0	5	10	20	0	5	10	20
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,97	1,68	1,59	1,50	1,70	1,48	1,44	1,35
Reißlänge	[km]	4,0	5,5	6,5	7,0	5,3	8,0	8,4	9,5
Berstdruck	[kPa]	121	176	207	231	173	298	338	356
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	124	181	214	242	177	305	347	368
Durchreißfestigkeit	[cN]	36	35	36	34	43	37	41	43
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	46	45	47	45	55	47	52	55
Festigkeitswert		4,3	5,0	5,5	5,6	5,4	6,2	6,6	7,3
Tensile-Index	[Nm/g]	38,9	53,9	63,6	68,4	52,1	78,7	76,8	93,4
Tear-Index	[mN*m ² /g]	4,6	4,5	4,7	4,5	5,5	4,7	5,2	5,5
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,5	2,3	2,7	3,0	2,2	3,8	4,3	4,6
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	0,9	2,1	2,1	2,3	0,4	0,4	0,4	0,4
Opazität 80g/m ²	[%]	87,7	91,3	91,1	91,4	80,9	80,1	79,9	78,8
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	34,8	31,4	30,8	30,1	30,4	28,9	28,3	26,2
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	69,0	60,6	59,9	58,6	80,3	79,9	79,3	78,0
Porosität	[ml/min]	-	3072	2351	1576	3121	1345	831	340
Rauhigkeit	[ml/min]	1193	772	602	529	1110	660	610	499
Gurley	[sek]	2,0	3,0	4,0	7,0	3,0	8,0	13,0	26,0

5.4 Untersuchungsergebnisse Eukalyptus

KAPITEL 5. ANHANG

Tabelle 5.59: Bleiche der Eukalyptusfaserstoffe in großer Charge

		MagEu				HFEu			
		2	3	4	5	7	7.1	8	9
Ausbeute	[%]	82,8	83,5	81,8	84,1	86,9		85,0	82,9
Weißgrad	[%ISO]	42,5	44,6	44,7	48,6	60,4		59,2	58,6
Kappazahl		129,6	130,2	128,4	125,7	142,9		141,9	138,5
DCM	[%]	0,30	0,30	-	0,26	-		-	-
Q-Stufe: Temp. = 60 °C, Zeit = 30 min, SD = 3 %									
DTPA	[%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₂ SO ₄	1N [%]	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0
pH _{Anfang}		4,7	5,0	5,0	5,0	6,0	5,9	6,1	6,1
pH _{Ende}		4,7	4,8	4,8	4,8	6,1	6,1	6,2	6,1
Weißgrad	[%ISO]	45,8	47,3	47,6	50,8	59,5	60,4	58,0	58,0
P-Stufe: Temp. = 80 °C, Zeit = 180 min, SD = 20 %									
Silikat	[%]	1	1	1	2	1	1	1	1
MgO	[%]	2	2	2	2	-	-	-	-
NaOH	[%]	-	-	-	-	2	2	2	2
H ₂ O ₂	[%]	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	6,0	3,0	3,0
pH _{Anfang}		9,4	9,4	9,4	9,5	11,3	11,0	11,2	11,2
pH _{Ende}		7,3	7,2	7,0	7,0	9,2	8,6	9,4	9,5
H ₂ O ₂ -Rest	[%]	27,1	30,5	27,5	29,2	40,3	50,0	34,8	32,9
Weißgrad	[%ISO]	56,2	59,6	60,3	65,4	82,4	85,0	80,9	80,0
FAS-Stufe: Temp. = 99,5 °C, Zeit = 30 min, SD = 10 %									
Silikat	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25		0,25	0,25
MgO	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	-		-	-
NaOH	[%]	-	-	-	-	0,5		0,5	0,5
FAS	[%]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0		1,0	1,0
pH _{Anfang}		9,4	9,4	9,3	9,3	10,4		10,3	10,3
pH _{Ende}		7,5	7,6	7,4	7,5	8,2		8,2	8,2
Weißgrad	[%ISO]	65,6	68,7	69,1	73,9	84,3		83,2	82,2
Ausbeute- verlust	[%]	4,0	3,5	3,6	2,1	4,6	3,3	4,5	4,6
Kappazahl		111,1	110,9	109,1	105,9	-	-	-	-

Tabelle 5.60: Prüfprotokoll MagEu 2

MagEu 2		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	42,5			65,6		
Ausbeute	[%]	82,8			78,8		
Mahlgrad	[°SR]	15,0	18,0	27,5	15,0	19,5	28,5
Mahldauer	[min]	0	5	25	0	5	25
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,71	2,45	2,13	2,47	2,22	2,01
Reißlänge	[km]	3,0	3,5	4,3	2,9	3,7	4,9
Berstdruck	[kPa]	75	86	110	74	101	146
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	81	95	125	79	110	160
Durchreißfestigkeit	[cN]	19	23	21	25	25	24
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	26	32	30	33	34	33
Festigkeitswert		2,8	3,3	3,6	3,1	3,6	4,0
Tensile-Index	[Nm/g]	29,0	34,0	41,9	28,0	36,7	48,0
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,6	3,2	3,0	3,3	3,4	3,3
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	1,0	1,2	1,6	1,0	1,4	2,0
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	8,8	9,1	10,4	1,0	0,9	0,9
Opazität 80g/m ²	[%]	99,0	99,1	99,4	90,0	89,8	90,0
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	37,1	37,1	39,4	39,9	41,0	42,4
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	40,7	38,1	36,9	64,7	66,5	68,2
Porosität	[ml/min]	-	-	-	-	-	-
Rauhigkeit	[ml/min]	1961	1152	703	1384	1277	627
Gurley	[sek]	-	-	-	-	-	1,8

Tabelle 5.61: Prüfprotokoll MagEu 5

MagEu 5		ungebleicht			gebleicht (QPFAS)		
Weißgrad	[%ISO]	48,6			73,9		
Ausbeute	[%]	84,1			82,0		
Mahlgrad	[°SR]	13,5	15,0	22,5	14,0	17,0	25,0
Mahldauer	[min]	0	5	25	0	5	25
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	2,60	2,34	2,09	2,47	2,17	1,98
Reißlänge	[km]	3,0	3,4	3,8	2,8	3,7	5,0
Berstdruck	[kPa]	68	82	111	69	92	136
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	73	88	120	74	99	151
Durchreißfestigkeit	[cN]	17	21	20	24	21	29
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	23	28	27	32	29	41
Festigkeitswert		2,6	3,1	3,2	3,0	3,3	4,5
Tensile-Index	[Nm/g]	29,5	33,0	37,4	27,0	36,4	48,8
Tear-Index	[mN*m ² /g]	2,3	2,8	2,7	3,2	2,9	4,1
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	0,9	1,1	1,5	0,9	1,2	1,9
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	6,5	6,7	8,0	0,6	0,5	0,5
Opazität 80g/m ²	[%]	98,3	98,3	98,9	87,7	86,7	86,9
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	38,3	37,2	39,4	40,1	40,5	41,7
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	45,8	42,5	40,7	73,0	74,9	75,9
Porosität	[ml/min]	-	-	-	-	-	-
Rauhigkeit	[ml/min]	1898	1341	836	1758	922	735
Gurley	[sek]	-	-	-	-	-	-

Tabelle 5.62: Prüfprotokoll HFEu 7

HFEu 7		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	60,4				84,3			
Ausbeute	[%]	86,9				82,3			
Mahlgrad	[°SR]	15,8	17,0	22,0	27,8	16,5	18,0	22,5	27,8
Mahldauer	[min]	0	5	15	30	0	5	15	30
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,90	1,80	1,68	1,62	1,75	1,67	1,60	1,45
Reißlänge	[km]	6,0	6,5	7,3	7,6	6,4	7,5	7,3	9,0
Berstdruck	[kPa]	242	281	326	353	286	339	359	460
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	199	230	270	294	232	276	288	379
Durchreißfestigkeit	[cN]	53	57	52	59	59	59	62	55
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	55	59	54	61	60	60	62	56
Festigkeitswert		5,7	6,2	6,2	6,9	6,2	6,7	6,8	7,1
Tensile-Index	[Nm/g]	59,0	63,7	71,3	75,0	62,7	73,1	72,1	88,5
Tear-Index	[mN*m ² /g]	5,5	5,9	5,4	6,1	6,0	6,0	6,2	5,6
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	2,5	2,9	3,4	3,7	2,9	3,4	3,6	4,7
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	3,7	3,9	3,9	4,1	0,3	0,2	0,2	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	96,0	96,7	96,1	95,7	82,5	81,4	82,9	80,9
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	37,4	39,5	35,9	33,3	36,0	35,0	37,7	32,8
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	54,2	53,4	51,8	50,6	81,3	82,2	82,2	80,8
Porosität	[ml/min]	3203	2259	1124	679	2368	1363	1784	421
Rauhigkeit	[ml/min]	977	750	694	622	987	913	1087	479
Gurley	[sek]	3,3	4,5	9,3	15,5	4,3	7,8	8,3	24,8

Tabelle 5.63: Prüfprotokoll HFEu 8

HFEu 8		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	59,2				83,2			
Ausbeute	[%]	85,0				80,5			
Mahlgrad	[°SR]	16,0	18,3	21,0	26,0	17,3	18,5	22,8	27,5
Mahldauer	[min]	0	5	15	30	0	5	15	30
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,80	1,72	1,59	1,52	1,68	1,56	1,49	1,41
Reißlänge	[km]	6,7	7,0	7,7	8,9	7,2	7,5	8,0	9,1
Berstdruck	[kPa]	286	340	378	419	308	363	398	447
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	233	278	311	349	248	290	322	370
Durchreißfestigkeit	[cN]	59	64	63	58	65	71	67	57
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	61	65	65	61	66	70	68	59
Festigkeitswert		6,4	6,7	7,1	7,3	6,9	7,3	7,3	7,3
Tensile-Index	[Nm/g]	65,6	68,5	75,7	86,9	70,8	73,8	78,1	88,8
Tear-Index	[mN*m ² /g]	6,1	6,5	6,5	6,1	6,6	7,0	6,8	5,9
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	2,9	3,5	3,9	4,4	3,1	3,6	4,0	4,6
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	4,0	3,8	4,1	4,0	0,3	0,3	0,3	0,3
Opazität 80g/m ²	[%]	96,2	95,6	95,9	95,8	81,9	81,2	81,1	80,5
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	36,1	34,4	34,2	33,5	35,2	33,6	32,6	31,8
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	52,5	52,5	51,0	50,8	80,8	80,4	79,3	79,8
Porosität	[ml/min]	2373	1455	977	587	1805	1183	865	403
Rauhigkeit	[ml/min]	1510	854	809	601	1407	870	779	526
Gurley	[sek]	4,3	7,3	10,8	18,0	5,5	8,8	13,5	27,8

Tabelle 5.64: Prüfprotokoll HFEu 9

HFEu 9		ungebleicht				gebleicht (QPFAS)			
Weißgrad	[%ISO]	58,6				82,2			
Ausbeute	[%]	82,9				78,3			
Mahlgrad	[°SR]	17,0	18,5	21,8	26,5	16,0	19,5	22,0	30,0
Mahldauer	[min]	0	5	15	30	0	5	15	30
Spezifisches Volumen	[cm ³ /g]	1,77	1,67	1,60	1,47	1,67	1,61	1,46	1,40
Reißlänge	[km]	6,5	7,4	8,1	8,9	6,7	8,1	8,6	9,2
Berstdruck	[kPa]	285	328	404	459	309	379	419	490
Berstdruck 80g/m ²	[kPa]	232	268	332	382	249	308	342	409
Durchreißfestigkeit	[cN]	70	69	69	61	65	66	64	56
Durchreißfestigkeit 100g/m ²	[cN]	72	71	71	63	66	67	65	59
Festigkeitswert		6,8	7,2	7,6	7,5	6,6	7,4	7,5	7,3
Tensile-Index	[Nm/g]	63,6	72,6	79,7	87,7	66,2	79,7	84,4	90,0
Tear-Index	[mN*m ² /g]	7,2	7,1	7,1	6,3	6,6	6,7	6,5	5,9
Burst-Index	[kPa*m ² /g]	2,9	3,4	4,1	4,8	3,1	3,8	4,3	5,1
Absorptionskoeffizient	[m ² /kg]	4,4	3,8	4,2	4,1	0,3	0,3	0,3	0,4
Opazität 80g/m ²	[%]	96,3	95,3	95,9	95,4	81,2	81,8	80,4	80,7
Lichtstreuungskoeffizient	[m ² /kg]	33,8	33,0	33,6	31,6	33,7	33,0	31,4	30,2
Weißgrad an RK-Blatt	[% ISO]	49,8	51,7	50,5	49,7	80,5	79,0	79,3	77,1
Porosität	[ml/min]	2436	1385	814	441	2010	1295	682	339
Rauhigkeit	[ml/min]	1216	998	743	574	856	934	834	503
Gurley	[sek]	4,0	7,8	13,0	23,8	5,3	8,3	15,0	30,0