



INFOR-Projekt Nr. 123

Untersuchung alternativer Holzarten für den sauren Sulfit- und den Bisulfitaufschluss

Schlussbericht

Januar 2011

Johann Heinrich von Thünen Institut
Institut für Holztechnologie
und Holzbiologie

Universität Hamburg
Zentrum Holzwirtschaft

Projektleiter:
Dr. Othar Kordsachia

Infor-Projekt 123

Untersuchung alternativer Holzarten für den sauren Sulfit- und den Bisulfitaufschluss

Abschlussbericht

Projektleiter: Dr. Othar Kordsachia



Johann Heinrich von Thünen Institut
Institut für Holztechnologie und Holzbiologie

und

Universität Hamburg
Zentrum Holzwirtschaft

Januar 2011

Abstrakt

Für die deutsche Zellstoffindustrie ist die Sicherung einer konkurrenzfähigen Rohstoffversorgung ein existentielles Problem. Durch starke Nachfrage nach Industrie- und Waldrestholz seitens anderer Industriezweige ist eine zunehmende Rohstoffverknappung eingetreten. Die dadurch bedingte extreme Rohstoffverteuerung sowie temporäre Versorgungsengpässe belasten die Wirtschaftlichkeit der einheimischen Zellstoff- und Papierindustrie schwer. Dies trifft vor allem die deutschen Sulfitzellstoffwerke, da sie über eine sehr enge Rohstoffbasis verfügen und nur Buchen- und Fichtenholz einsetzen. Deshalb sollten alternative Nadelhölzer (Kiefer, Douglasie) und Laubhölzer (Birke, Pappel, Eukalyptus) im Rahmen dieses Infor-Projektes auf ihre Eignung für den sauren Magnesiumsulfitaufschluss und die TCF-Bleiche der Zellstoffe untersucht werden. Neben dem sauren Sulfitverfahren wurden auch ein halbsaures Sulfitverfahren ($\text{pH} > 2$) und das Magnefitverfahren ($\text{pH} \approx 4$) in das Untersuchungsprogramm mit aufgenommen, weil sich extraktstoffreiche Holzarten damit besser aufschließen lassen und beide Verfahren bei frühzeitigem Abbruch des Aufschlusses Zellstoffe mit wesentlich besseren Festigkeitseigenschaften liefern.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass alternative Holzarten, insbesondere Kiefer, Birke und Pappel, für den Einsatz in Magnesiumsulfitprozessen durchaus in Frage kommen. Für den Aufschluss von Kiefernholz, aber auch von Douglasienholz, bietet sich das Magnefitverfahren an, da in diesem Verfahren keine Inhibierung des Aufschlusses durch phenolische Kerninhaltsstoffe auftritt. Wie die Untersuchungen zum halbsauren Sulfitaufschluss von Kiefernholz zeigten, bereiten diese Kerninhaltsstoffe offensichtlich auch keine ernsthaften Probleme, wenn der Sulfitaufschluss bei einem pH-Wert von über 2 erfolgt. Alternative Laubhölzer lassen sich dahingegen auch problemlos im sauren Sulfitverfahren aufschließen. Gegenüber dem Aufschluss von Buchenholz konnten keine gravierenden Unterschiede im Aufschlussverhalten festgestellt werden. Bei Einsatz von Birken- und Pappelholz wurden allerdings wesentlich höhere Extraktstoffgehalte der Zellstoffe erhalten. Sowohl bei Einsatz von Nadelholz als auch bei Einsatz von Laubholz werden im halbsauren Sulfit- und im Magnefitaufschluss auf hohe Kappazahlen im Bereich von 30 bis maximal 40 Zellstoffe mit wesentlich besseren Festigkeitseigenschaften erhalten als beim sauren Sulfitaufschluss auf niedriger Kappazahlen, wie unter industriellen Bedingungen üblich.

Auch in Bezug auf die peroxidbasierten TCF-Bleiche der Zellstoffe lieferte der Einsatz der alternativen Holzarten keine gravierenden Probleme. Die Unterschiede im Bleichverhalten gegenüber den entsprechenden Fichten- bzw. Buchenzellstoffen waren eher gering. Dahingegen stellt die Bleiche der Zellstoffe mit hohen Kappzahlen ein prinzipielles Problem dar. Es konnte aber gezeigt werden, dass die betreffenden Laubholzzellstoffe durchaus mit akzeptablem Aufwand in der Bleichsequenz $\text{P}_{\text{MgO}}\text{-Aq-P}_{\text{NaOH}}$ auf einen Zielweißgrad von 86 % ISO gebleicht werden können. Die Bleiche der Nadelholzzellstoffe mit hohen Kappzahlen auf hohe Weißgrade ist dahingegen nur mit beträchtlichem Aufwand möglich. Insbesondere müssen Abstriche in Bezug auf das maximal erreichbare Weißgradniveau gemacht werden, auch wenn die Bleichsequenz durch eine abschließende FAS-Bleichstufe erweitert wird. Beim Aufschluss von Kiefern-, Douglasien-, Birken- und Pappelholz werden Zellstoffe mit hohen Extraktstoffgehalten erhalten. In der Bleiche wird der Extraktstoffgehalt zwar deutlich reduziert, dennoch müssen geeignete Maßnahmen in Betracht gezogen, um unter Umständen damit verbundene Probleme beherrschen zu können.

Eine sehr wesentliche Aufgabenstellung in diesem Forschungsprojekt bestand darin zu untersuchen, inwieweit die Zellstofffestigkeiten beim Einsatz alternativer Rohstoffe beeinflusst werden. Es konnte gezeigt werden, dass der partielle oder auch vollständige Ersatz

von Fichtenholz durch Kiefernägerestholz, unabhängig von der angewandten Variante des Magnesiumsulfitaufschlusses, die Festigkeitseigenschaften nicht nennenswert beeinflusst. Unter Einsatz von Douglasienholz hergestellte Magnefitzellstoffe wiesen dahingegen ungebleicht deutlich niedrigere statische Festigkeit auf, wohingegen die Durchreißfestigkeit höher lag. Über die Bleichbehandlung trat aber eine Angleichung des Festigkeitsprofils auf, so dass auch bei Zusatz von Douglasienholz im Fichtensulfitaufschluss keine Beeinträchtigung des Festigkeitsniveaus zu erwarten ist.

Für Sulfitzellstoffwerke ist Buchenholz ein durchaus attraktiver Rohstoff. Ein sehr gravierender Schwachpunkt ist allerdings die niedrige Festigkeit der Buchensulfitzellstoffe, die oftmals die maximale Einsatzmenge des Zellstoffes in der Papierproduktion eingrenzt. Eine Möglichkeit diesem Problem entgegenzuwirken besteht darin, den Aufschluss bei noch hoher Kappzahl abubrechen und idealer Weise das Magnefitverfahren anzuwenden. Es konnte gezeigt werden, dass es diese Vorgehensweise ermöglicht, Zellstoffe mit wesentlich besseren Festigkeitseigenschaften herzustellen. Als eine weitere sehr interessante Alternative hat sich der Zusatz geringer Mengen an Birkenholz im Buchensulfitaufschluss herausgestellt. Unabhängig von der angewendeten Sulfitaufschlussvariante kann dadurch ein deutlicher Anstieg der Zellstofffestigkeiten realisiert werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Material und Methoden	3
2.1. Rohstoffe	3
2.2. Rohstoffanalyse	3
2.3. Holzaufschluss	4
2.4. Bleiche der Zellstoffe	5
2.5. Untersuchungen am Zellstoff	6
2.6. Untersuchungen an den Ablaugen und Filtraten	7
3. Ergebnisse	8
3.1. Rohstoffanalyse	8
3.2. Untersuchungen zum Sulfitaufschluss von Nadelholz	10
3.2.1. Aufschluss von Fichtenholz	10
3.2.2. Aufschluss von Kiefernholz	13
3.2.3. Aufschluss von Fichtenholz mit Beimengung von Kiefer	15
3.2.4. Aufschluss von Douglasie	17
3.3. Festigkeiten der ungebleichten Nadelholzzellstoffe	19
3.3.1. Festigkeiten der ungebleichten sauren und halbsauren Fichtensulfitzellstoffe	19
3.3.2. Festigkeiten der ungebleichten Fichtenmagnefitzellstoffe	21
3.3.3. Festigkeiten der ungebleichten sauren und halbsauren Kiefernulfitzellstoffe	23
3.3.4. Festigkeiten der ungebleichten Kiefernulfitzellstoffe	25
3.3.5. Vergleich der sauren Fichtensulfitzellstoffe mit und ohne Beimischung von Kiefernholz	27
3.4. Untersuchungen zur Bleiche der Nadelholzzellstoffe	30
3.4.1. Bleiche von sauren Nadelholzsulfitzellstoffen	30
3.4.2. Bleiche von halbsauren Nadelholzsulfitzellstoffen	34
3.4.3. Bleiche von Nadelholzmagnefitzellstoffen	40
3.5. Festigkeiten der gebleichten Nadelholzsulfitzellstoffe	42
3.5.1. Festigkeiten der gebleichten sauren NH-Sulfitzellstoffe	42
3.5.2. Festigkeiten der gebleichten halbsauren NH-Sulfitzellstoffe	44
3.5.3. Festigkeiten der gebleichten NH-Magnefitzellstoffe	46
3.5.4. Vergleich der Festigkeiten der verschiedenen Fichtensulfitzellstoffe	48
3.6. Untersuchungen zum Sulfitaufschluss von Laubholz	51
3.6.1. Aufschluss von Buchenholz	51
3.6.2. Aufschluss von Birkenholz	53
3.6.3. Aufschluss von Birkenholz mit Beimischung von Birke	54
3.6.4. Aufschluss von Pappelholz	55
3.6.5. Aufschluss von Eukalyptusholz	57
3.7. Festigkeiten der ungebleichten Laubholzzellstoffe	59
3.7.1. Morphologische Daten der eingesetzten Laubhölzer	59
3.7.2. Festigkeiten der Buchenzellstoffe	60
3.7.3. Festigkeiten der Birkenzellstoffe	61
3.7.4. Festigkeiten der mit Beimischung von Birke hergestellten Buchensulfitzellstoffe	64
3.7.5. Festigkeiten der Pappelzellstoffe	66
3.7.6. Festigkeiten der Eukalyptuszellstoffe	68

3.8. Untersuchungen zur Bleiche der Laubholzzellstoffe	70
3.8.1. Untersuchungen zur Bleiche der sauren Buchen- und Birkenzellstoffe	70
3.8.2. Bleiche der halbsauren Buchen- und Birkenzellstoffe	73
3.8.3. Bleiche der Buchen- und Birkenmagnefitzellstoffe	74
3.8.4. Bleiche von Pappelsulfitzellstoffe	75
3.8.5. Bleiche von Eukalyptussulfitzellstoffe	77
3.9. Festigkeitseigenschaften der gebleichten Laubholzsulfitzellstoffe	78
3.9.1. Festigkeiten der gebleichten Buchen- und Birkenzellstoffe	78
3.9.2. Festigkeiten der gebleichten Pappel- und Eukalyptuszellstoffe	81
3.9.3. Festigkeitsvergleich der LH-Magnefitzellstoffe	83
4. Zusammenfassung	85
5. Literatur	90

1. Einleitung und Problemstellung

Für die deutsche Zellstoffindustrie stellt die Sicherung der Rohstoffversorgung ein gravierendes Problem dar. Bedingt durch die drastisch erhöhte Nachfrage nach Industrierestholz und Durchforstungsholz seitens des Energiesektors und der Holzwerkstoffindustrie ist eine Rohstoffverknappung und -verteuerung eingetreten. Die hohen Holzkosten belasten die Produktivität der Zellstoffwerke im starken Maße, da die erhöhten Kosten nicht oder nur im eingeschränkten Maße über den Zellstoff- bzw. Papierpreis an den Verbraucher weitergegeben werden können. Bedingt durch temporären Holzmangel kam es in den letzten Jahren wiederholt zur Drosselung der Produktion oder gar zu Produktionsstillständen, die die Wirtschaftlichkeit der Zellstoffwerke belasteten. Dieser temporäre Rohstoffmangel ist auch der wesentliche Grund dafür, dass die Zellstoffproduktion in Deutschland für 2008 und 2009 rückläufig war¹. Nach diesen Engpässen ist zwar wieder eine Entspannung auf dem Holzmarkt eingetreten. Diese ist aber mit Sicherheit nur als vorübergehend anzusehen, vor allem wenn man berücksichtigt, dass zukünftig auch beträchtliche Holzmengen für Bioraffinerie-Prozesse genutzt werden sollen.

Die Sulfitzellstoffwerke sind von dieser Entwicklung besonders schwer betroffen, weil sie verfahrensbedingt nur über eine sehr enge Rohstoffbasis verfügen. Die extreme Empfindlichkeit des sauren Sulfilverfahrens gegenüber Extraktstoffen, insbesondere Harz- und Fettsäuren, aber auch gegenüber spezifischen Kerninhaltsstoffen, hat dazu geführt, dass die in Deutschland betriebenen Sulfitzellstoffwerke ausschließlich Fichten- und Buchenholz verarbeiten. Da diese Rohstoffe in der Vergangenheit im ausreichenden Maße zur Verfügung waren, bestand keinerlei Notwendigkeit, andere Rohstoffe auf ihre Eignung zu testen und einzusetzen. Lediglich die Zumischung geringer Mengen an Kiefernspiltholz zum Fichtenholz wurde gelegentlich in Betracht gezogen. Aufgrund des Rohstoffmangels, vor allem auf der Laubholzseite, werden die Sulfitzellstoffwerke jedoch in Zukunft gezwungen sein, in Phasen der Verknappung an Buchenholz oder auch aus Kostengründen auf bisher nicht genutzte Laubholzarten zurückzugreifen und diese in gewissen Mengen dem Buchenholz zuzusetzen. Da für diese alternativen Holzarten keine oder nur unzureichende Erfahrungen vorliegen, ist dies mit einem hohen Risiko verbunden, denn der Einsatz ungeeigneter Rohstoffe im sauren Sulfilverfahren kann zu massiven Störungen im Produktionsablauf und zu einem drastischen Verlust an Zellstoffqualität führen, was wiederum die Papierproduktion erheblich beeinträchtigen kann.

Auf die langfristige Entwicklung, dass sich der Rohstoff Holz in Deutschland weiter verknappen und verteuern wird, muss die inländische Zellstoffindustrie möglichst gut vorbereitet sein. Dies gilt insbesondere für die Sulfitzellstoffwerke, die neben der eingeschränkten Rohstoffbasis auch mit dem Handicap zurechtkommen müssen, dass Sulfitzellstoffe gegenüber Sulfatzellstoffen niedrigere Festigkeitseigenschaften aufweisen und somit einen niedrigeren Verkaufs- oder Verrechnungspreis erzielen. Die geringeren Festigkeitseigenschaften bedeuten auch, dass eine weitere Abnahme der Festigkeitseigenschaften durch den Einsatz weniger gut geeigneter Holzarten nicht akzeptiert werden kann.

Aus den dargelegten Gründen sind die Sulfitzellstoffwerke weit stärker von der Rohstoffverknappung und -Verteuerung betroffen als die Sulfatzellstoffwerke. Für den Fortbestand dieser Werke wäre es daher wichtig zu wissen, ob alternative Holzarten im Sulfitprozess einsetzbar sind und welche Auswirkungen auf den Prozess und das Produkt damit verbunden sind. Die einschlägige, oftmals sehr alte Literatur bietet diesbezüglich eigentlich kaum eine Hilfestellung. Es gibt einige Untersuchungen, vor allem aus den 40-60iger Jahren des letzten

Jahrhunderts, die sich mit dem Sulfitaufschluss verschiedener alternativer Laubhölzer²⁻²⁰ und Nadelhölzer²⁰⁻²⁹ befassen. Mit der stetigen Verringerung der weltweiten Sulfitzellstoffproduktion bedingt durch Schließung alter Werke, ohne dass neue Sulfitzellstoffwerke gebaut wurden, hat auch das Interesse an diesem Verfahren sukzessive abgenommen und es gibt keine aktuellen Untersuchungen zur Rohstoffeignung für das saure Sulfitverfahren. In den alten Untersuchungen zu diesem Thema wurde im Aufschluss häufig nicht mit Magnesium, sondern mit einer anderen Base, vor allem Calcium, gearbeitet und andere, heute nicht mehr gängige Aufschlussbedingungen angewendet. Zudem wurden in der Regel elementares Chlor und andere Chlorverbindungen in der Bleiche eingesetzt. Auch die früher angewandten Prüfmethoden sind häufig nicht mehr üblich, und eine Umrechnung der Werte ist problematisch oder sogar nicht möglich.

Alternativer Holzarten, wie insbesondere Birke, Pappel und Eukalyptus auf der Laubholzseite sowie Kiefer und Douglasie auf der Nadelholzseite, sollten daher im Rahmen dieses Infor-Projekts hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung von Magnesiumsulfitzellstoffen untersucht werden. Dazu sollten diese Holzarten sowohl separat als auch in Beimischungen zu Buchen- bzw. Fichtenholz aufgeschlossen und die gewonnenen Zellstoffe chlorfrei gebleicht werden. Die Zellstoffe sollten eingehend, vor allem in Bezug auf die Festigkeitseigenschaften, analysiert werden, um Aussagen über die Rohstoffeignung und mögliche Probleme in Aufschluss, Bleiche und Papierherstellung treffen zu können. Die Untersuchungen sollten industrienah in enger Absprache mit den deutschen Sulfitzellstoffwerken und dem Zellcheming-Fachausschuss Zellstofferzeugung durchgeführt werden.

Es wurde der Beschluss gefasst, neben dem sauren Magnesiumsulfitverfahren, welches in den deutschen Sulfitzellstoffwerken ausschließlich angewendet wird, auch das halbsaure Sulfitverfahren (pH-Wert 2-3) und das Magnesiumbisulfitverfahren (Magnefitverfahren) durchzuführen. Diese Verfahren bieten interessante Perspektiven, insbesondere beim Aufschluss von Laubhölzern: Aufgrund des höheren pH-Wertes der eingesetzten Aufschlusslösung sollte es im Magnefitverfahren möglich sein, auch extraktstoffreiche Holzarten erfolgreich aufzuschließen. Wenn der Aufschluss bei noch hoher Kappazahl im Bereich von 25-40 abgebrochen wird, können deutlich bessere Ausbeuten als im sauren Sulfitverfahren erzielt werden. Derartige Zellstoffe zeichnen sich durch wesentlich bessere Festigkeitseigenschaften aus und sind, trotz höherem Restligningehalt, verhältnismäßig leicht bleichbar. Aufgrund dieser Vorteile stellen diese modifizierten Sulfitverfahren für die deutschen Sulfitzellstoffwerke eine interessante Alternative zum herkömmlichen sauren Sulfitverfahren dar.

2. Material und Methoden

2.1. Rohstoffe

Folgende Holzarten wurden im Rahmen der Untersuchungen für den Sulfitaufschluss eingesetzt:

- Fichte (*Picea abies* L.)
- Kiefer (*Pinus sylvestris* L.)
- Douglasie (*Pseudotsuga menziesii*)
- Buche (*Fagus sylvatica* L.)
- Birke (*Betula verrucosa*)
- Pappel (*Populus* spp.)
- Eukalyptus (*Eukalyptus globulus* Labill.)

Bei den für die Aufschlussuntersuchungen eingesetzten Rohstoffen handelte es sich mit Ausnahme der Eukalyptushackschnitzel um frische Industriehackschnitzel üblicher Abmessungen aus verschiedenen Zellstoffwerken in Mitteleuropa. Diese Hackschnitzel wurden bis zur Aufarbeitung bei -18 °C in einer Gefrierkammer aufbewahrt. Die *Eukalyptus globulus*-Hackschnitzel waren luftgetrocknet und stammten aus Chile. Die Lagerung erfolgte in einem Klimaraum.

Um eine Homogenisierung der einzelnen Hackschnitzelchargen und eine Vergleichmäßigung der verschiedenen Rohstoffe hinsichtlich der Hackschnitzelabmessungen zu erreichen, wurden diese mittels eines Laborfraktioniergerätes fraktioniert. Die für die Holzaufschlüsse eingesetzte F3-Gutstofffraktion bestand aus den Hackschnitzeln, die ein 45 mm Lochsieb und ein 8 mm Spaltsieb passierten, aber durch ein 5 mm Lochsieb zurückgehalten wurden. Durch diese Fraktionierung wurden Feinstoffe, Rindenteile sowie Grobgut abgetrennt. Stark verfärbte oder verschmutzte Hackschnitzel und solche mit hohem anhaftenden Rindenanteil oder eingewachsenen Ästen wurden per Hand aussortiert. Die Gutstofffraktion wurde nach Bestimmung des Feststoffgehalts mittels Dreifachbestimmung nach der Darmmethode in die für den Aufschluss erforderlichen Chargen portioniert und erneut bis zur Nutzung für die Aufschlussuntersuchungen bei -18°C eingelagert.

2.2. Rohstoffanalyse

Trockengehalt

Der Feststoffgehalt wurde nach 48-stündiger Trocknung bei 105 ±2°C in einem Trockenschrank gravimetrisch bestimmt. Der Feststoffgehalt der Rohstoffproben wurde mittels Drillingsproben ermittelt.

Aschebestimmung

Der Aschegehalt wurde nach TAPPI T 211 om-93 bzw. TAPPI T 413 om-93 bestimmt.

Extraktstoffgehalt

Die Ermittlung des Extraktstoffgehaltes erfolgte durch Heißwasser- und Cyclohexan/Ethanol-Extraktion (2:1) in Anlehnung an TAPPI 204 om-88.

Ligningehalt

Der Ligningehalt wurde nach TAPPI 222 om-88 als Rückstand nach Klason bestimmt. Die Quantifizierung des säurelöslichen Lignins wurde nach TAPPI 250 (1976) vorgenommen. Der Gesamtligningehalt errechnet sich aus der Summe des Klasonlignins und des säurelöslichen Lignins. Als Extinktionskoeffizienten zur Berechnung des säurelöslichen Lignins wurden für Nadelholz 95,5 g/l und für Laubholz 110 g/l verwendet.

Kohlenhydratzusammensetzung

Die Bestimmung der Kohlenhydratzusammensetzung erfolgte in Anschluss an eine Totalhydrolyse mit 72%-Schwefelsäure durch Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie³⁰.

2.3. Holzaufschluss

Bereitstellung der Kochsäure

Für die Kochversuche wurde industrielle Rohsäure aus einem deutschen Zellstoffwerk bereitgestellt. Diese Säure wurde vor jeder Kochung in verschließbare Glasgefäße mit 5 Liter Volumen überführt und je nach einzustellendem pH-Wert bzw. einzustellender Chemikalienzusammensetzung mit SO₂- Gas oder mit Magnesiumoxid-Pulver versetzt.

Nach exakter pH-Wert-Einstellung wurde die Kochsäure hinsichtlich der Gehalte an Gesamt-SO₂, freies SO₂ und Aktiv-MgO analysiert und, falls erforderlich, durch weitere MgO oder SO₂-Zugabe in ihrer Chemikalienkonzentration verändert, bis die vorgegebenen Parameter erreicht wurden. Die Kochsäurebestimmung erfolgte nach der Chloramin-Bestimmungsmethode: Ein aliquoter Teil der Kochsäure wird mit 0,1 molarer Chloramin T-Lösung unter Zugabe einiger Tropfen Kaliumiodid sowie Stärke als Indikator bis zum Farbumschlag titriert. Der Verbrauch an Chloramin T multipliziert mit dem Faktor 0,32 ergibt den Gehalt an Gesamt-SO₂. Die Lösung wird anschließend mit einem Tropfen Natriumthiosulfat entfärbt. Es folgt die Zugabe von Methylrot und die Titration mit 0,1molarer Natronlauge bis zum erneuten Farbumschlag. Der Verbrauch an Natronlauge multipliziert mit 0,32 ergibt den Gehalt an freiem SO₂. Der Gehalt an gebundenem SO₂ errechnet sich aus der Differenz von Gesamt-SO₂ minus freiem SO₂. Der Gehalt an freiem SO₂ multipliziert mit einem Faktor von 0,63 ergibt die Menge an Aktiv-MgO.

Dämpfen des Holzes

Vor jeder Kochung wurde das Holz 30 Minuten mit Schleichdampf gedämpft. Die Hackschnitzel wurden zu diesem Zweck in die Kochereinsätze überführt und die Siebkörbe in die Dämpfvorrichtung eingestellt. Danach wurde die Dampfkammer verschlossen und der Dampf zugeführt. Ein leichter Gegendruck in der Dampfkammer wurde durch eine 40 cm hohe Wassersäule aufgebracht. Nach Ablauf der Dämpfzeit wurde die Wasseraufnahme durch Auswiegen ermittelt und die Siebkörbe umgehend in den Kocher überführt.

Kochung der Hackschnitzel

Die Kochungen wurden in 7L-MK-Kochern mit Laugenumwälzung und digitaler Temperatursteuerung durchgeführt. Es wurde, je nach Holzart bzw. Rohdichte des Holzes, zwischen 700 bis 900 g otro Holz aufgeschlossen. Mit Ausnahme der Eukalyptusaufschlüsse wurden die Kochungen bei einem Flottenverhältnis von 3:1 ohne Berücksichtigung des

Holzwassers durchgeführt. Das tatsächliche Flottenverhältnis nach dem Dämpfen wurde ermittelt und ist in den betreffenden Tabellen angegeben. Beim Aufschluss der luftgetrockneten Eukalyptusaufschlüsse wurde dahingegen so verfahren, dass nach dem Dämpfen durch Wasserzugabe ein Flottenverhältnis von exakt 4:1 eingestellt wurde.

Die sauren Sulfitaufschlüsse erfolgten bei 140 °C, die halbsauren Bisulfitaufschlüsse (pH-Wert $\approx 2,3$) bei 150 °C und die Magnefitaufschlüsse (pH $\approx 4,0$) bei 150-160 °C Maximaltemperatur. Die Aufheizzeit $T_{\max}$ betrug für alle Kochungen einheitlich insgesamt 210 min, und zwar wurde zunächst in 30 min linear auf die Imprägnierungstemperatur von 90 °C aufgeheizt. Die Haltezeit bei 90 °C betrug 90 min. Dann wurde in 90 min linear auf $T_{\max}$ aufgeheizt. Nach Erreichen der vorgegebenen Aufschlussdauer wurden Proben der Ablage genommen und die Kocher binnen 20 min auf ca. 70 °C abgekühlt. Während der Abkühlphase erfolgte kein Abgasen des freien SO_2 . Das Kochgut wurde anschließend unter Leitungswasser ca. 5 min gewaschen und über Nacht in destilliertem Wasser gelagert, ehe die weitere Aufarbeitung erfolgte.

Nach Sortierung des Kochgutes in einem Vibrationsortierer mit 0,15 mm Schlitzsieb wurden die Zellstoffe in einer Schleuder entwässert und in einem Hobart-Knetrührer zerfasert. Anschließend wurden die Ausbeuten an Gutstoff und Grobstoff (Splitter) gravimetrisch mittels Darrproben bestimmt.

2.4. Bleiche der Zellstoffe

Die Bleiche der Zellstoffe erfolgte ausschließlich unter Anwendung chlorfreier Bleichchemikalien in sog. TCF-Bleichsequenzen. Nach dem sauren Sulfitverfahren hergestellte Nadelholz Zellstoffe wurden einer $\text{Q-P}_{\text{NaOH}}\text{-P}_{\text{NaOH}}$ -Bleiche unterworfen. Für die Bleiche der sauren Laubholzsulfitzellstoffe sowie der unter halbsauren Bedingungen hergestellten Sulfitzellstoffe und der Magnefitzellstoffe kam die Bleichsequenz $\text{Q-P}_{\text{MgO}}\text{-Aq-P}_{\text{NaOH}}$ zum Einsatz. Bei den schwerer bleichbaren Nadelholzzellstoffen wurde diese Bleichsequenz durch eine abschließende FAS-Bleichstufe ergänzt.

Komplexbildnerbehandlung (Q)

Die Q-Stufe wurde bei 3 % Stoffdichte unter Einsatz von 0,2 % DTPA bezogen auf das trockene Fasermaterial durchgeführt. Die Verweildauer betrug 30 min bei 60 °C. Die erforderliche Menge an deionisiertem Wasser wurde in Polyethylenbeutel (PE-Beutel) abgefüllt und im Heizbad auf 60 °C temperiert. Anschließend wurde der PE-Beutel aus dem Heizbad entnommen und der Zellstoff eingemischt. Danach wurde die erforderliche Menge an DTPA zugegeben. Nach gleichmäßiger Durchmischung wurde der pH-Wert bestimmt. Dieser sollte im Bereich von 5-6,5 liegen. Falls erforderlich, wurde der pH-Wert durch Säure- oder Alkalizugabe auf den Zielwert eingestellt. Die Proben wurden dann für 30 min im Heizbad bei 60 °C behandelt. Nach Ablauf der Einwirkzeit wurde der pH-Wert gemessen und der Zellstoff mit deionisiertem Wasser gewaschen, abgenutscht und schließlich auf Stoffdichten im Bereich von ca. 30-35 % abgeschleudert.

Peroxidbleiche mit MgO als Alkali (P_{MgO})

Die P_{MgO} -Stufe wurde bei 10 % Stoffdichte ebenfalls mit PE-Beuteln im Wasserschüttelbad durchgeführt. Eine Vortemperierung des Bleichansatzes erfolgte nicht. In Vorversuchen wurden 5g otro Fasermaterial verwendet. Die Einsatzmengen an technischem Magnesiumoxid wurden variiert. Zur Peroxidstabilisierung wurden 0,1% Na_2SiO_3 (Wasserglas) zugesetzt. Die zu Vergleichszwecken durchgeführten Vorversuche mit reinem MgO erfolgten teils ohne,

teils mit Wasserglaszusatz. Die Bleichtemperatur von 80 °C und die Bleichdauer von 240 min wurden zunächst konstant gehalten, später wurde auch mit 85 °C und/oder 360 min Bleichdauer gearbeitet. Ziel war die Erreichung eines Weißgrades über 75 % ISO, idealer Weise über 80 % ISO nach dieser ersten Bleichstufe. Nach Festlegung der Bleichbedingungen anhand der Vorversuche wurde eine größere Zellstoffmenge gebleicht, um genügend Material für die weiteren Bleichschritte, die Faserstoffanalytik und die Festigkeitsprüfung zur Verfügung zu haben.

In der P_{MgO} -Stufe wurde die benötigte Menge an MgO zunächst in Pulverform zum Faserstoff zugegeben und eingemischt. Danach wurde das Wasserglas und abschließend das Wasserstoffperoxid, jeweils verdünnt mit einem Teil des benötigten Verdünnungswassers zugegeben und gründlich eingemischt. Der Restperoxidgehalt des Bleichfiltrats aus den P_{MgO} -Stufen wurde iodometrisch bestimmt. Dabei wurden Ammoniummolybdat als Katalysator und Stärke als Indikator verwendet.

Saure Wäsche mit Komplexbildnerzusatz (Aq)

Zur Entfernung des in der vorangegangenen Bleichstufen verwendeten Magnesiums, aber auch zur Entfernung von Schwermetallen, vor allem denjenigen, die mit dem technischen MgO in den Faserstoff eingetragen wurden, erfolgte vor der anschließenden mit NaOH als Alkali durchgeführten Peroxidstufe eine saure Wäsche, in der auch DTPA, und zwar 0,1 %, zugesetzt wurden. Diese Aq-Stufe wurde analog zur initialen Q-Stufe 30 min bei 60 °C durchgeführt, der pH-Wert wurde aber mit verdünnter Schwefelsäure auf etwa 3,0 eingestellt.

Peroxidbleiche mit NaOH als Alkali (P_{NaOH})

Die Peroxidbleiche mit NaOH als Bleichalkali wurde für alle Zellstoffe als 2. Bleichstufe durchgeführt. Bei der Bleiche der nach dem sauren Sulfitverfahren hergestellten NH-Referenzzellstoffe mit i. d. R. niedriger Kappazahl wurde sie zusätzlich anstatt der P_{MgO} -Stufe als erste Bleichstufe durchgeführt. Analog zur P_{MgO} -Stufe wurde diese Bleichstufe in PE-Beuteln im Wasserschüttelbad durchgeführt. In Vorversuchen mit 5 g Stoffeinsatz wurden der Peroxid- und NaOH-Einsatz variiert, um den zur Erzielung eines hohen Weißgrades erforderlichen Chemikalieneinsatz zu ermitteln. Dabei wurden die Stoffdichte von 10 %, die Bleichdauer von 240 min sowie die Bleichtemperatur von 80 °C konstant gehalten. Anschließend wurde eine größere Zellstoffcharge unter den voroptimierten Bleichbedingungen gebleicht. Analog zur P_{MgO} -Stufe wurde der Restperoxidgehalt iodometrisch bestimmt.

FAS-Bleiche (FAS)

Nadelholzzellstoffe mit hoher Ausgangskappazahl und demzufolge noch zu niedrigem Endweißgrad nach der Q- P_{MgO} -Aq- P_{NaOH} -Bleichsequenz wurden einer abschließenden FAS-Stufe unterzogen. Die Einsatzmenge an Formamidinsulfinsäure betrug konstant 0,5 %. Die anderen Bedingungen wurden wie folgt festgelegt: 0,3 % NaOH-Einsatz, 10 % Stoffdichte, 99 °C Bleichtemperatur und 30 min Bleichdauer

2.5. Untersuchungen am Zellstoff

Die Aufschluss- und Bleichergebnisse wurden anhand folgender Eigenschaften am Zellstoff bewertet: Ausbeute, Kappazahl, Weißgrad und papiertechnische Zellstoffeigenschaften. Die Fasermorphologie ausgewählter Zellstoffe wurde zusätzlich unter Verwendung eines Fiberlab-Gerätes analysiert.

Ausbeute

Die Ausbeute wurde gravimetrisch ermittelt. Nach Auswaage des in einer Laborzentrifuge abgeschleuderten und in einem Hobart-Knetrührer zerfaserten Gutstoffes wurde der Feststoffgehalt mittels Drillingsprobe durch Trocknung bei 105 °C bestimmt. Die Ausbeute an Splintern wurde durch Trocknung der gesamten Splittermenge im Trockenschrank bestimmt. Bei der Ermittlung der Bleichausbeuten wurde analog zur Ermittlung der Gutstoffausbeute nach dem Aufschluss verfahren

Kappazahl

Die Kappazahl ist ein Maß für den Restligningehalt des Zellstoffes. Die Bestimmung erfolgte nach Zellcheming-Vorschrift IV/37/80 in einer semiautomatischen Titrieranlage der Firma Merck.

ISO- Weißgrad, Lichtstreuungskoeffizient und Opazität

Der ISO- Weißgrad wurde nach SCAN C 11:75, der Lichtstreuungskoeffizient nach SCAN C 26:76 und die Opazität nach Zellcheming-Vorschrift VI/I/66 mittels eines Dacolor 450X Photometers ermittelt. Der Lichtstreuungskoeffizient und die Opazität wurden an den für die Festigkeitsbestimmungen hergestellten Prüfblättern gemessen.

Extraktstoffgehalt (DCM)

Die Bestimmung des DCM-Extraktstoffgehaltes wurde mit einer Extraktionseinheit Soxtherm der Firma Gerhardt durchgeführt.

Festigkeiten

Um die Festigkeitseigenschaften der Zellstoffe zu untersuchen, wurde der Zellstoff in einer Jokro-Mühle gemahlen. Die Mahldauer betrug üblicherweise 0, 10, 20 und 30 Minuten. Anschließend wurden Prüfblätter auf einem Labor-Blattbildner der Firma Frank erstellt. Die Prüfblattherstellung erfolgte nach Zellcheming-Vorschrift V/8/76 und die Mahlung gemäß Zellcheming-Vorschrift V/3/62.

Diese Prüfblätter wurden auf folgende Eigenschaften untersucht:

- Blatt- und Raumgewicht nach Zellcheming-Vorschrift V/11/57
- Reißlänge und Berstfestigkeit nach Zellcheming-Vorschrift V/12/57
- Durchreißfestigkeit nach Elmendorf gemäß DIN 53 128
- Die Berechnung von Tensile-/ Tear-/ Burst-Index erfolgte gemäß TAPPI 220 sp-96

2.6. Untersuchungen an den Ablaugen und Filtraten

Die Ablaugenproben wurden nach Ende der vorgegebenen Kochdauer vor dem Abkühlen des Kochers über eine gekühlte Ablaugenabnahmevorrichtung abgezogen. An diesen Proben wurden der End-pH-Wert und der Rest-SO₂-Gehalt bestimmt. An den Bleichfiltraten wurde der pH-Wert und für die P-Stufen der Restperoxidgehalt bestimmt

Die CSB-Werte der Bleichfiltrate wurden nach SCAN-CM 45:91 bestimmt

3. Ergebnisse

3.1. Rohstoffanalyse

Die für die Aufschlussuntersuchungen eingesetzten Holzarten wurden auf Lignin-, Extraktstoff- und Aschegehalt hin untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Am extraktstofffreien Holz wurde zudem nach Totalhydrolyse eine Bestimmung der monomeren Zucker vorgenommen. Die auf den Kohlenhydratanteil normierten Werte für die detektierten Einzelzucker zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 1 : Rohstoffanalyse

	Cyclohexan/Ethanol- Extrakt [%]	Heißwasser- Extrakt [%]	Asche- gehalt [%]	Klason- lignin [%]	säurelösliches Lignin [%]	Lignin, gesamt [%]
Fichte	2,4	1,8	0,3	27,3	0,3	27,6
Kiefer	3,6	1,1	0,4	27,6	0,4	28,0
Douglasie	2,7	1,4	0,1	28,3	0,3	28,6
Buche	0,9	2,3	0,5	16,9	4,1	21,0
Birke	2,0	1,3	0,3	18,2	4,5	22,7
Pappel	2,1	1,3	0,6	18,6	1,9	20,5
Eukalyptus	1,0	1,9	0,2	17,7	4,5	22,2

Tabelle 2: Monomerzusammensetzung der Kohlenhydratfraktion der Rohstoffe

	Glucose [%]	Xylose [%]	Mannose [%]	Galactose [%]	Arabinose [%]	4-O-Methyl [%]
Fichte	67,5	8,0	18,3	2,3	2,0	0,9
Kiefer	68,2	7,9	18,3	2,1	2,2	0,9
Douglasie	69,6	5,6	19,2	2,7	2,1	0,6
Buche	61,4	29,5	2,3	1,0	1,0	1,3
Birke	60,8	33,4	2,3	0,8	0,7	1,3
Pappel	70,9	20,9	3,7	0,7	0,8	1,5
Eukalyptus	67,7	25,2	2,4	1,6	1,0	1,6

Die erhaltenen Analysenwerte liegen im für die verschiedenen Rohstoffe in der Literatur³¹ angegebenen Schwankungsbereich. Die generellen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen den untersuchten Nadel- und Laubholzarten in Bezug auf den Lignin-, den Xylan- und den Glucomannangehalt treten deutlich zu Tage. Die Analysenwerte für die untersuchten Nadelhölzer liegen dabei recht eng zusammen, wobei die Kiefer erwartungsgemäß den höchsten Extraktstoffgehalt aufweist, gefolgt von der Douglasie und der Fichte. Dahingegen weist Douglasie den höchsten Ligningehalt auf. In Bezug auf die detektierten Monomerzucker fallen der deutlich geringere Xylose- und die höheren Gehalte an Glucose und Mannose der Douglasie auf, während sich Fichte und Kiefer im Gehalt an Glucomannan und Xylan kaum unterscheiden.

Bei den Laubhölzern lieferten Birke und Pappel deutlich höhere Extraktstoffgehalte als Buche und *Eukalyptus globulus*. Dies war zu erwarten, da der Gehalt an Fetten, Wachsen und Fettsäuren vor allem in Birken- aber auch in Pappelholz besonders hoch ist. Die Unterschiede

im Ligningehalt sind gering. Die Zusammensetzung der Kohlenhydratfraktion hinsichtlich der Monomierzucker indiziert, dass Buche und Birke einen hohen Xylan-, aber einen eher niedrigen Cellulosegehalt aufweisen. Dahingegen zeichnet sich das Pappelholz durch einen sehr hohen Cellulosegehalt aus; demzufolge ist der Xylangehalt niedrig. *Eukalyptus globulus* nimmt bezüglich des Verhältnisses von Cellulose- zu Xylangehalt unter den untersuchten Laubhölzern eine Mittelstellung ein.

3.2. Untersuchungen zum Sulfitaufschluss von Nadelholz

3.2.1. Aufschluss von Fichtenholz

Insgesamt wurden elf Sulfitaufschlüsse mit Fichtenholz als alleinigem Rohstoff durchgeführt. Weitere sieben Kochungen wurden mit Fichtenholz und einer Beimischung geringer Mengen an Kiefernholz durchgeführt (siehe Tabelle 7). Die Ergebnisse der sauren und halbsauren Fichtensulfitkochungen sind in der Tabelle 3 zusammengefasst. In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Magnefitkochungen aufgeführt.

Tabelle 3: Saurer und halbsaurer Magnesiumsulfitaufschluss von Fichtenholz

Versuchsnummer	CD 2	CD 3	CD 1	CD 8	CD 9	CD 4	CD 5
Aufschlussverfahren	saurer Sulfit			halbsaurer Sulfit			
Holzart	Fichte	Fichte	Fichte	Fichte	Fichte	Fichte	Fichte
Flottenverhältnis (ohne Holzwasser)	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Flottenverhältnis nach Dämpfen	4,38:1	4,40:1	4,35:1	4,44:1	4,44:1	4,43:1	4,49:1
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	24,0	24,0	24,0	18,0	18,0	18,0	18,0
Aktiv-MgO/atro Holz [%]	4,6	4,6	4,7	5,1	5,1	5,0	5,0
SO ₂ /MgO aktiv	5,3	5,3	5,2	3,6	3,6	3,6	3,6
Kochdauer bei Tmax [min]	240	225	210	240	210	180	160
Temperatur [°C]	140	140	140	150	150	150	150
SO ₂ -Verbrauch	63,8	65,9	61,1	-	73,1	61,2	58,6
pH-Wert Anfang	1,60	1,60	1,56	2,29	2,29	2,29	2,29
pH-Wert Ende	1,62	1,62	1,63	-	2,20	2,26	2,27
Gesamtausbeute [%]	49,5	49,2	49,2	53,2	53,9	55,2	57,0
Gutstoffausbeute [%]	49,1	49,1	48,9	52,9	53,4	54,5	55,5
Splitter [%]	0,4	0,2	0,3	0,4	0,5	0,8	1,5
Weißgrad [%ISO]	60,0	59,2	60,6	56,6	52,8	51,9	53,9
DCM-Extrakt [%]	0,55	0,50	0,56	0,45	0,40	0,43	0,46
Kappazahl	20,0	20,2	22,6	28,0	38,3	47,4	51,5

Holzeinsatz: 700 g atro, Feststoffgehalt: 47,0 %; Dämpfen: 30 min
Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

Der saure Magnesiumsulfitaufschluss von Fichte (Tabelle 3) wurde in Anlehnung an industrielle Aufschlussbedingungen als Referenzkochung durchgeführt. Dabei wurde jedoch mit 20-22 eine deutlich höhere Zielkappazahl vorgegeben, verglichen mit den Kappazahlen von deutlich unter 20, die unter industriellen Bedingungen bisher angestrebt werden. Diese höhere Zielkappazahl wurde aus folgenden Gründen gewählt: Der saure Sulfitaufschluss auf niedrige Kappazahl von 16-18 oder noch niedriger kann gerade im Labormaßstab leicht dazu führen, dass ein drastischer Einbruch in der Zellstofffestigkeit eintritt. Dadurch würde ein Referenzzellstoff mit schlechten Festigkeiten hergestellt werden, was leicht zu Fehlinterpretationen beim Festigkeitsvergleich mit den anderen Zellstoffen führen kann. Es muss zudem davon ausgegangen werden, dass niedrige Kappazahlen von unter 20 mit dem im sauren Sulfitaufschluss schwer aufschließbarem Kiefernholz nicht erreicht werden können, so dass auch diesbezüglich keine gute Basis für einen Festigkeitsvergleich gegeben ist. Ein weiterer Grund für die höhere Zielkappazahl war die Überlegung, dass man auch unter industriellen Bedingungen unbedingt eine höhere Kappazahl anstreben sollte, um dadurch einen Zellstoff mit besseren Festigkeitseigenschaften zu erzeugen, der den ständig steigenden Anforderungen an die Zellstofffestigkeit eher gerecht wird.

Das Ziel, im sauren Magnesiumsulfitaufschluss einen guten Referenzzellstoff herzustellen, konnte ohne Probleme erreicht (Tabelle 3, CD 2, CD 3) werden. Bei einer Kappazahl von 20 wurden eine Gesamtausbeute von knapp 50 % sowie ein hoher Ausgangsweißgrad von 60 % ISO erhalten. Der geringe Splittergehalt und die somit hohe Gutstoffausbeute von 49 %

können auf die langsame Aufheizung und sorgfältige Imprägnierung zurückgeführt werden, die gewählt wurden, um auch beim Aufschluss auf höhere Kappazahlen bei Anwendung des halbsauren Sulfit- und des Magnefitverfahrens sowie beim Aufschluss schwerer aufschließbarer Holzarten, wie insbesondere Kiefer, eine gute Imprägnierung der Hackschnitzel zu gewährleisten und den Splittergehalt gering zu halten.

Tabelle 4: Magnefitaufschluss von Fichtenholz

Versuchsnummer	CD 59	CD 51	CD 52	CD 60	CD 48
Aufschlussverfahren	Magnefit				
Holzart	Fichte	Fichte	Fichte	Fichte	Fichte
Flottenverhältnis (ohne Holzwasser)	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Flottenverhältnis nach Dämpfen	4,47:1	4,45:1	4,46:1	4,47:1	4,48:1
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	18	18	18	18	18
Aktiv-Mgo/atro Holz [%]	5,46	5,50	5,50	5,46	5,57
SO ₂ /MgO aktiv	3,3	3,27	3,27	3,3	3,2
Kochdauer bei Tmax [min]	300	230	200	260	300
Temperatur [°C]	152,5	155	155	152,5	150
SO ₂ -Verbrauch	68,8	69,1	66,8	63,8	63,5
pH-Wert Anfang	4,00	4,00	4,00	4,00	4,03
pH-Wert Ende	2,75	2,77	2,95	2,76	2,75
Gesamtausbeute [%]	54,0	54,8	56,3	55,6	56,9
Gutstoffausbeute [%]	53,9	54,6	56,1	55,2	56,5
Splitter [%]	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4
Weißgrad [%ISO]	58,4	58,7	58,2	54,8	51,1
DCM-Extrakt [%]	0,48	0,50	0,44	0,44	0,46
Kappazahl	31,0	33,5	41,0	41,3	47,0

Holzeinsatz: 700g otro, Feststoffgehalt: 47,0 %; Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

In der Tabelle 3 sind auch die Ergebnisse der halbsauren Magnesiumsulfitaufschlüsse von Fichtenholz aufgeführt. Unter halbsauren Sulfitaufschlüssen werden hier Kochungen verstanden, die aufgrund höherer MgO-Dosierung mit einem höheren Anfangs-pH-Wert von etwa 2,3 durchgeführt werden. In Entsprechung zum höherem pH-Wert bzw. höherem MgO-Einsatz liegt in diesen Kochungen ein niedrigeres SO₂/MgO-Verhältnis vor. Der halbsaure Magnesiumsulfitaufschluss nimmt somit eine Zwischenstellung zwischen dem sauren Sulfit- und dem Magnefitaufschluss ein, der mit einem pH-Wert der Kochsäure von etwa 4 durchgeführt wird. Die Pufferwirkung der Base bewirkt, dass die halbsaure Sulfitkochung langsamer verläuft als der saure Aufschluss, zumal auch die SO₂-Einsatzmenge gegenüber dem sauren Sulfitaufschluss von 24 auf 18 % herabgesetzt wurde. Aus diesen Gründen ist es erforderlich, die Aufschlussstemperatur zu erhöhen, um eine zu lange Kochdauer zu vermeiden. Für die halbsauren Sulfitaufschlüsse und auch für die Magnefitaufschlüsse wurden allerdings verglichen mit dem sauren Sulfitaufschluss höhere Zielkappazahlen von 30 und von 40 vorgegeben, wobei allerdings von vornherein klar war, dass eine stärkere Abweichung von diesen Zielkappazahlen zu akzeptieren ist, da eine möglichst exakte Einstellung der Zielkappazahlen wegen der verschiedenen zu untersuchenden Rohstoffe und den verschiedenen Aufschlussvarianten einen zu hohen, den zeitlichen Untersuchungsrahmen sprengenden Versuchsaufwand bedeutet hätte. In diesen Untersuchungen wurde für den halbsauren Sulfitaufschluss eine maximale Aufschlussstemperatur von 150 °C gewählt. Diese Temperatur gewährleistet, dass die Kochdauer zur Erreichung einer Zielkappazahl von 30 bzw. 40 in etwa der entspricht, die für den sauren Sulfitaufschluss erforderlich ist.

Die hohen Zielkappazahlen wurden vorgegeben, weil der Abbruch der Kochung bei hoher Kappazahl zu Zellstoffen mit wesentlich besseren Festigkeitseigenschaften führt. In früheren Untersuchungen konnte außerdem gezeigt werden, dass Buchensulfitzellstoffe mit hoher Kappazahl, vor allem wenn sie im Magnefitverfahren hergestellt werden, erstaunlich leicht bleichbar sind³². Auch entsprechende Fichtensulfitzellstoffe können auf hohe Weißgrade gebleicht werden³³. Sogar aus Fichtenholz hergestellte Hochausbeutesulfitzellstoffe mit Kappazahlen von 50-60 lassen sich chlorfrei auf ausreichend hohe Weißgrade bleichen, wenn auch der Bleichaufwand deutlich erhöht ist³⁴.

Wegen der starken Unterschiede in den Kappazahlen der sauren und halbsauren Fichtensulfitzellstoffe ist eine direkte Vergleichbarkeit der Aufschlussergebnisse leider nicht gegeben. Dennoch kann festgestellt werden, dass der halbsaure Aufschluss vergleichsweise hohe Ausbeuten liefert, wobei der Splittergehalt sogar beim Aufschluss auf sehr hohe Kappazahlen (Tabelle 3, CD 4, CD 5) gering bleibt. Der niedrigere Weißgrad dieser Zellstoff im Vergleich zu den sauren Sulfitzellstoffen kann auf die höheren Kappazahlen zurückgeführt werden. Die Werte für den DCM-Extrakt liegen etwas niedriger.

Die Ergebnisse der mit Fichte als Rohstoff durchgeführten Magnefitkochungen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Das Magnefitverfahren geht zurück auf umfangreiche Untersuchungen zum Magnesiumsulfidverfahren, die in den 50iger Jahren des letzten Jahrhunderts in Kanada durchgeführt wurden³⁵. Neben höheren Ausbeuten, besseren Festigkeitseigenschaften und verkürzten Koch- bzw. Zykluszeiten bietet es gegenüber dem sauren Sulfidverfahren auch den Vorteil einer breiteren Rohstoffbasis, weil auch harzreiche Holzarten oder Holzarten mit phenolischen Kerninhaltsstoffen befriedigend aufgeschlossen werden können.

Die mit dem Magnefitverfahren erzielten Ergebnisse machen deutlich, dass der erhöhte MgO-Einsatz bzw. das verringerte SO₂/MgO-Verhältnis im Vergleich zu den halbsauren Sulfidaufschlüssen zu einer Verlangsamung der Aufschlussreaktion führt. Wird die maximale Aufschlusstemperatur von 150 °C bei einem Anfangs-pH-Wert von 4,0 beibehalten, wird bei einer deutlich erhöhten Aufschlussdauer von 300 min bei T_{max} eine zu hohe Kappazahl von 47 erhalten (Tabelle 4, CD 48). Unter den Bedingungen des Magnefitaufschlusses ist es daher, zumindest bei gleichem SO₂-Einsatz von 18 %, erforderlich, die Aufschlusstemperatur zu erhöhen. Mit einer Aufschlusstemperatur von 152,5 °C kann eine Kappazahl im Zielbereich erreicht werden, aber auch in diesem Fall muss eine längere Kochdauer akzeptiert werden (Tabelle 4, CD 59, CD 60). Erst mit weiterer Erhöhung der Aufschlusstemperatur auf 155 °C kann die Kochdauer auf ein entsprechendes Kappazahniveau an die der halbsauren Sulfidaufschlüsse angeglichen werden (Tabelle 4, CD 51, CD 52).

Auch der Aufschluss bei noch höherer Temperatur von 160 oder gar 165 °C ist bei Anwendung des Magnefitverfahrens durchaus möglich. Dadurch kann die Kochdauer weiter verringert werden. Andererseits erhöht sich dadurch der Kocherdruck, was für Zellstoffwerke, die bisher das saure Sulfidverfahren anwenden und auf das Magnefitverfahren umstellen wollen, kritisch sein kann, falls die Kocher nicht auf hohe Kocherdrücke ausgelegt sind. Auch muss damit gerechnet werden, dass sich die Selektivität des Aufschlusses dadurch verschlechtert und somit Zellstoffe mit geringeren Festigkeiten erhalten werden. Gegenüber dem halbsauren Aufschluss können mit dem Magnefitverfahren etwas höhere Ausbeuten, niedrigere Splittergehalte und leicht erhöhte Weißgrade der Zellstoffe erzielt werden. Die Extraktstoffgehalte entsprechen denen der halbsauren Sulfitzellstoffe.

3.2.2. Aufschluss von Kiefernholz

Bezüglich der Flächenanteile der Baumarten in Deutschland sind die Nadelhölzer gegenüber den Laubhölzern mit einem Anteil von fast 60 % noch dominierend, obwohl man von Seiten der Forstwirtschaft bestrebt ist, vermehrt Laubhölzer anzubauen, um dadurch vor allem die Bestandesstabilität zu verbessern. Die weiterhin hohe Bedeutung von Nadelholz für die Rohstoffversorgung der deutschen Holzverarbeitenden Industrie wird wesentlich deutlicher, wenn man den jährlichen Holzeinschlag betrachtet, denn gegenwärtig wird in Deutschland fast viermal so viel Nadelholz wie Laubholz eingeschlagen.

Die Fichte ist mit 29 % Flächenanteil die am häufigsten vorkommende Holzart, gefolgt von der Kiefer mit einem Flächenanteil von immerhin 24 %³⁶. Es ist daher natürlich sehr interessant, auch Kiefernholz für die Zellstoffproduktion in Deutschland zu nutzen. Mittlerweile wird Kiefernholz auch in großen Mengen zusammen mit der Fichte als Rohstoff in den beiden deutschen modernen Sulfatzellstoffwerken eingesetzt und bereitet wegen der alkalischen Aufschlussbedingungen keinerlei Probleme. Auch für die Sulfitzellstoffindustrie ist der Einsatz von Kiefernholz grundsätzlich sehr interessant, zum einen wegen des üblicherweise niedrigeren Preises gegenüber Fichtenholz, zum anderen, um temporäre Engpässe in der Versorgung mit Fichtenholz überbrücken zu können.

Beim sauren Sulfitaufschluss vom Kiefernholz besteht aber ein spezielles Problem darin, dass sich das Kernholz praktisch nicht im sauren Sulfitaufschluss aufschließen lässt. Dies wird auf die phenolischen Kerninhaltsstoffe, insbesondere Pinosylvin und Pinosylvinmonoethylether, zurückgeführt, die unter sauren Bedingungen intensiv mit dem Lignin Kondensationsreaktionen eingehen^{30, 37-40}, was im Extremfall zu einer Schwarzkochung führen kann. Auch der hohe Harzgehalt der Kiefer kann im sauren Sulfitaufschluss zu Problemen führen. Zum einen wirkt das Harz als Imprägnierungsbarriere, was zu einem deutlich erhöhten Rejektanfall führen kann, zum anderen kann es in den dem Aufschluss nachgeschalteten Prozessstufen zu Harzausfällungen oder Verklebungen kommen. Trotz dieser Problematik wird zuweilen Kiefernholz im sauren Sulfitaufschluss in kleinen Beimengungen zur Fichte mit aufgeschlossen, ohne dass es zu nennenswerten Problemen kommt. Es werden jedoch ausschließlich Sägereestholzhackschnitzel eingesetzt, die im Wesentlichen aus Splintholz bestehen und allenfalls nur einen geringen Kernholzanteil aufweisen.

Die Kondensationsneigung der phenolischen Kerninhaltsstoffe ist bei höherem pH-Wert wesentlich geringer. Dies ist der Grund dafür, dass sich Kiefernkernholz im Magnesiaaufschluss einigermaßen gut aufschließen lässt^{24, 25, 27, 28, 29}. Der saure Sulfitaufschluss von Kiefernholz ist im übrigen auch ohne Probleme möglich, wenn der Aufschlusslösung Methanol zugesetzt wird, welches Harz in Lösung bringt und die Ligninkondensationsreaktionen mit den phenolischen Kerninhaltsstoffen unterdrückt⁴¹.

Für die Aufschlussuntersuchungen standen Sägereestholzhackschnitzel gängiger Qualität aus einem deutschen Sulfatzellstoffwerk zur Verfügung. Es wurden insgesamt neun Aufschlüsse mit diesen Hackschnitzeln durchgeführt, wobei die gleichen Aufschlussmodifikation wie beim Aufschluss des Fichtenholzes und annähernd gleiche Kochbedingungen angewendet wurden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 aufgelistet.

Wie die Ergebnisse der sauren Magnesiumsulfitaufschlüsse in Tabelle 5 zeigen, wurde gegenüber dem entsprechenden Aufschluss von Fichtenholz ein geringerer Aufschlussgrad erzielt. Bei einer Kochdauer von 240 min bei Maximaltemperatur betrug die Differenz zwischen den Kappazahlen der Zellstoffe sechs Einheiten, bei 225 min bei $T_{\max}$ sogar über

neun Einheiten. Auch war der Splittergehalt bei Einsatz von Kiefer erhöht, allerdings nur geringfügig, was auf das langsamere Aufheizen und die gute Imprägnierung zurückgeführt werden kann. Die etwas höheren Ausbeutewerte sind der höheren Kappazahl zuzuschreiben. Unter Berücksichtigung der Unterschiede in den Kappazahlen und im Splittergehalt sowie den Ergebnissen der halbsauren Sulfit- und der Magnesitkochen kann aber festgestellt werden, dass Kiefer im Vergleich zu Fichte im Magnesiumsulfitaufschluss etwas niedrigere Gutstoffausbeuten liefert. Der höhere Extraktstoffgehalt (Harzgehalt) des Kiefernholzes führt dazu, dass auch die Werte für den DCM-Extrakt der sauren Kiefernsulfitzellstoffe deutlich höher liegen als für die entsprechenden Fichtenzellstoffe. Bemerkenswert sind die hohen Weißgrade von 65 % für die sauren Kiefernsulfitzellstoffe.

Die unter halbsauren Bedingungen durchgeführten Sulfitaufschlüsse des Kiefernholzes (Tabelle 5) lieferten in etwa die gleichen Aufschlussgrade wie die entsprechenden Fichtenaufschlüsse. Im Vergleich zu den halbsauren Fichtensulfitkochen wurden bei nur leicht erhöhtem Splittergehalt niedrigere Ausbeuten erzielt. Entsprechend der sauren Sulfitzellstoffe wurden höhere Weißgrade, aber auch höhere Extraktstoffgehalte gegenüber den Fichtenzellstoffen erhalten.

Tabelle 5: Saurer und halbsaurer Magnesiumsulfitaufschluss von Kiefernholz

Versuchsnummer	CD 13	CD 14	CD12	CD 10	CD 11
Aufschlussverfahren	saurer Sulfit			halbsaurer Sulfit	
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Flottenverhältnis (ohne Holzwasser)	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Flottenverhältnis nach Dämpfen	4,21:1	4,16:1	4,24:1	4,22:1	4,28:1
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	24,0	24,0	24,0	18,0	18,0
Aktiv-Mgo/atro Holz [%]	4,6	4,6	4,9	5,1	5,1
SO ₂ /MgO aktiv	5,2	5,2	5,0	3,5	3,5
Kochdauer bei Tmax [min]	240	225	225	240	210
Temperatur [°C]	140	140	140	150	150
SO ₂ -Verbrauch [%]	66,3	66,2	59,5	72,2	67,5
pH-Wert Anfang	1,58	1,58	1,60	2,25	2,25
pH-Wert Ende	1,60	1,67	1,56	2,07	2,10
Gesamtausbeute [%]	49,8	50,2	50,1	49,7	50,6
Gutstoffausbeute [%]	49,0	49,7	49,4	48,3	49,6
Splitter [%]	0,8	0,4	0,7	0,6	1,0
Weißgrad [%ISO]	64,8	65,0	65,0	63,7	62,8
DCM-Extrakt [%]	1,23	1,37	0,98	1,13	1,00
Kappazahl	26,2	29,4	30,8	29,6	36,3

Holzeinsatz: 700 g atro, Feststoffgehalt 46,1 %; 30 min Dämpfen

Aufheizmodus: 30 min. auf 90 °C, 90 min. Imprägnierung bei 90 °C, 90 min. auf Tmax

Die in der Tabelle 6 aufgeführten Ergebnisse für den Magnesit aufschluss von Kiefernholz bestätigen, dass mit diesem Verfahren höhere Ausbeuten erzielt werden können als mit dem sauren oder halbsauren Sulfitverfahren. Zudem liegen der Splitter- sowie der Extraktstoffgehalt der Zellstoffe auf einem niedrigeren Niveau. Im Vergleich zum Magnesit aufschluss von Fichtenholz liegen die unter annähernd gleichen Aufschlussbedingungen erzielten Kappazahlen in etwa auf gleichem Niveau, allerdings bei deutlich niedrigerer Ausbeute und höherem Extraktstoffgehalt. Auch im Magnesitverfahren werden bei Einsatz von Kiefernholz höhere Weißgrade der Zellstoffe erhalten als beim Aufschluss von Fichte.

Bei der Bewertung der mit Kiefernholz als Rohstoff erzielten Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass es sich bei dem Rohmaterial um Sägerestholzhackschnitzel handelte, die ganz überwiegend aus dem Splintholzanteil stammen. Aus diesem Grunde war auch der saure Sulfitaufschluss ohne weiteres möglich. Das im Vergleich zum sauren Sulfitaufschluss von Fichte erhaltene höhere Kappazahlniveau deutet jedoch darauf hin, dass die Delignifizierung vermutlich doch durch im Kernholzanteil vorhandene phenolische Inhaltsstoffe inhibiert wird. Mit steigendem pH-Wert schwächt sich dieser Inhibierungseffekt deutlich ab. Dies ist anhand der Ergebnisse des halbsauren Sulfitaufschlusses und des Magnefitaufschlusses von Fichte und Kiefer als Rohstoff eindeutig feststellbar.

In diesem Zusammenhang muss gerade im Bezug auf die in den verschiedenen Kochungen erzielten Aufschlussgrade relativierend festgestellt werden, dass bereits geringe Unterschiede in der Kochlaugenzusammensetzung, insbesondere bezüglich des SO_2/MgO -Verhältnisses, einen starken Einfluss auf den Delignifizierungsgrad ausüben können. Deshalb können Aussagen zum erzielten Aufschlussgrad bei Einsatz verschiedener Rohstoffe eigentlich nur mit einem gewissen Vorbehalt getroffen werden, wenn die Versuchsanzahl gering ist. Das Verhältnis von erzieltm Aufschluss-grad bzw. erzielter Kappazahl zu erhaltener Ausbeute ist für vergleichende Betrachtungen prinzipiell besser geeignet, da diese Relation von geringen Schwankungen im SO_2/MgO -Verhältnis kaum beeinflusst wird.

Tabelle 6: Magnefitaufschluss von Kiefernholz

Versuchsnummer	CD 53	CD 55	CD 54	CD 56
Aufschlussverfahren	Magnefit			
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Flottenverhältnis (ohne Holzwasser)	3:1	3:1	3:1	3:1
Flottenverhältnis nach Dämpfen	4,20:1	4,21:1	4,17:1	4,19:1
Gesamt- SO_2 /atro Holz [%]	18	18	18	18
Aktiv-Mgo/atro Holz [%]	5,48	5,32	5,48	5,32
SO_2/MgO aktiv	3,28	3,38	3,28	3,38
Kochdauer bei T_{max} [min]	230	300	200	260
Temperatur [°C]	155	152,5	155	152,5
SO_2 -Verbrauch	67,1	67,7	66,6	62,8
pH-Wert Anfang	4,00	4,00	4,00	4,00
pH-Wert Ende	2,80	2,76	2,92	2,82
Gesamtausbeute [%]	51,1	50,9	52,5	53,1
Gutstoffausbeute [%]	50,9	50,6	52,2	52,7
Splitter [%]	0,2	0,3	0,3	0,4
Weißgrad [%ISO]	67,4	60,3	67,6	57,9
DCM-Extrakt [%]	1,05	0,86	0,92	0,82
Kappazahl	31,0	31,3	38,2	40,0

Holzeinsatz: 700g otro, Feststoffgehalt: 46,1 %; Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf T_{max}

3.2.3. Aufschluss von Fichtenholz mit Beimischung von Kiefer

Um eine Aussage treffen zu können, ob geringe Zuschlagmengen an Kiefernholz in Form von Sägerestholzhackschnitzeln einen negativen Einfluss auf den sauren Sulfitaufschluss von Fichtenholz haben könnten oder ob eher keine Probleme zu erwarten sind, wurden sieben Fichtensulfitaufschlüsse mit 5-20 % Beimischung an Kiefernholz durchgeführt. Vier Kochungen wurden dabei unter sauren und drei Kochungen unter halbsauren Bedingungen

durchgeführt. Auf die Durchführung von Fi/Ki-Magnefitmischkochungen wurde verzichtet, da die Magnefitaufschlüsse mit Kiefernholz als alleinigem Rohstoff zu keinerlei Probleme geführt haben. Die Aufschlussergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Saurer und halbsaurer Sulfitaufschluss von Fichtenholz mit Beimischung von 5-20 % Kiefernholz

Versuchsnummer	CD 23	CD 24	CD 17	CD 18	CD 25	CD 26	CD 15
Aufschlussverfahren	saures Sulfit				halbsaures Sulfit		
Holzeinsatz Fichte : Kiefer	90/10	95/5	80/20	90/10	90/10	95/5	80/20
Holzeinsatz [g]	700	700	700	700	700	700	700
Feststoffgehalt [%]	-	-	-	-	-	-	-
Flottenverhältnis (ohne Holzwasser)	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Flottenverhältnis nach Dämpfen	4,39:1	4,38:1	4,38:1	4,38:1	4,25:1	4,41:1	4,43:1
Gesamt-SO ₂ (Kochsäure) [%]	9,50	9,50	9,89	9,89	6,11	6,11	6,21
Aktiv-Mgo (Kochsäure) [%]	1,70	1,70	1,70	1,70	1,71	1,71	1,75
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	24	24	24	24	18	18	18
Aktiv-Mgo/atro Holz [%]	4,5	4,5	4,1	4,1	5,0	5,0	5,1
SO ₂ /MgO aktiv	5,4	5,4	5,8	5,8	3,6	3,6	3,6
Kochdauer bei Tmax [min]	225	225	225	225	210	210	210
Temperatur [°C]	140	140	140	140	150	150	150
SO ₂ -Verbrauch	63,7	66,1	63,9	64,5	66,7	71,8	67,8
pH-Wert Anfang	1,61	1,61	1,59	1,59	2,31	2,31	2,31
pH-Wert Ende	1,66	1,72	1,60	1,69	2,08	2,26	2,16
Gesamtausbeute [%]	52,4	52,3	51,5	52,2	51,7	53,2	51,9
Gutstoffausbeute [%]	52,3	52,1	51,1	51,9	50,5	52,9	51,5
Splitter [%]	0,1	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Weißgrad [%ISO]	57,1	57,0	61,3	62,3	57,5	57,7	58,3
DCM-Extrakt [%]	0,49	0,59	0,69	0,63	0,41	0,44	0,53
Kappazahl	28,4	28,8	28,8	34,0	33,7	34,4	35,2

Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

Trotz gleicher Aufschlussbedingungen mit nahezu gleicher Kochsäurezusammensetzung im Vergleich zur sauren Fichtensulfitzkochung (Tabelle 3, CD 3) wurden in den Mischkochungen deutlich höhere Kappazahlen erhalten, die in etwa auf dem Niveau der Kappazahlen der Zellstoffe aus der entsprechenden sauren Sulfitzkochungen von Kiefernholz (Tabelle 5, CD 12, CD 14) lagen. Dabei kann allerdings kein signifikanter Effekt unterschiedlich hoher Beimischungen an Kiefernholz auf den Aufschlussgrad festgestellt werden (Tabelle 7, CD 17, CD 23, CD 24). Aufgrund des nur geringen Kiefernholzanteils von 5-20 % am Holzeinsatz können die doch deutlich höheren Kappazahlen für die sauren Sulfitzzellstoffe aus den Mischkochungen nicht mit einem negativen Einfluss des höheren Harzgehaltes der Kiefer erklärt werden. Inwieweit die Aufschlussergebnisse möglicherweise auf eine Inhibierung des Aufschlusses durch die phenolischen Kiefernkerninhaltsstoffe zurückgeführt werden können, ist auch fraglich, da Sägerestholz mit nur niedrigem Kernholzanteil für die Aufschlüsse eingesetzt wurde. Es kann aber letztlich nicht ausgeschlossen werden, dass bereits geringe Mengen der phenolischen Kerninhaltsstoffe der Kiefer schon eine gravierende Behinderung des Sulfitaufschlusses bewirken. Andererseits könnten auch Unterschiede in der Rohstoffbeschaffenheit oder bei der Durchführung der Kochungen für diese abweichenden Aufschlussergebnisse verantwortlich sein. Eindeutige Gründe für die höheren Kappazahlen können somit zunächst einmal nicht genannt werden.

In Entsprechung zu den höheren Kappazahlen der sauren Sulfitzellstoffe aus den Fichte/Kiefer-Mischkochungen wurden auch höhere Ausbeuten im Vergleich zum sauren Fichtensulfitaufschluss erhalten. Unter Berücksichtigung der Ausbeutewerte für die sauren Kiefernulfitzkochungen sowie der halbsauren Fichtensulfitzkochungen auf das gleiche Kappazahlenniveau kann auf eine geringfügige Verringerung der Ausbeute bei Zumischung von

Kiefer zum sauren Sulfitaufschluss geschlossen werden. Auch die Ergebnisse dieser sauren Sulfitmischkochungen deuten dies an, es wären aber sehr viel mehr Fichtensulfitaufschlüsse mit Zusatz von Kiefernholz notwendig, um diese Aussage abzusichern. In Bezug auf den Extraktstoffgehalt im Zellstoff kann festgestellt werden, dass der geringe Zusatz von 5-20 % Kiefernholz nur zu einer geringen Erhöhung des DCM-Wertes führt. Dies kann jedoch in Sulfitzellstoffwerken, die Fichtenholz einsetzen, dennoch zu Problemen führen, so dass bei Zusatz von Kiefernholz unbedingt geeignete Maßnahmen zur Vermeidung von Harzproblemen vorgeplant werden sollten.

Interessanterweise führt die Beimischung von Kiefernägerestholz zur halbsauren Sulfitzellstoffkochung zu keiner Beeinträchtigung des Aufschlussgrades (Tabelle 7, CD 25, CD 26, CD 15). Im Vergleich zu einem entsprechenden halbsauren Fichtensulfitaufschluss liegen die erreichten Kappazahlen sogar etwas niedriger. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die deutlich höheren Kappazahlen beim sauren Sulfitaufschluss des Kiefernholzes doch auf Kondensationsreaktionen der phenolischen Kerninhaltsstoffe mit dem Lignin beruhen und diese bereits durch Anhebung des pH-Wertes vom sauren in den halbsauren Bereich unterdrückt werden können.

Auch im halbsauren Sulfitaufschluss wird die Ausbeute durch Zusatz von Kiefernholz leicht verringert, und es ist ein leichter Anstieg des Extraktstoffgehaltes zu verzeichnen.

Bei Bewertung der Ergebnisse der Kiefernulfitaufschlüsse und der Fichtensulfitaufschlüsse mit Zusatz von Kiefernholz muss berücksichtigt werden, dass es sich bei dem eingesetzten Kiefernholz um Sägerestholzhackschnitzel guter Qualität mit nur geringem Kernholzanteil handelte. Die Qualität des für den Sulfitaufschluss zu Verfügung stehenden Kiefernholzes kann jedoch stark differieren. Die Herkunft des Holzes, die Lagerzeit und Lagerbedingungen sowie die Aufbereitung des Holzes haben einen großen Einfluss auf die Eignung für den Bisulfitaufschluss, vor allem der Harz- und Kernholzanteil können auch bei Sägerestholzhackschnitzeln stark schwanken. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Aufschluss von Kiefernholz im Magnefitverfahren keine Probleme bereitet. Mit sinkendem pH-Wert nimmt die Toleranz des Sulfitverfahrens gegenüber Kiefernholz jedoch sukzessive ab. Offensichtlich wird Kiefernkernholz im sauren Sulfitverfahren nicht aufgeschlossen, was zu erhöhten Kappazahlen und erhöhtem Rejektanfall führt. Aus diesem Grunde kann auch der Zusatz geringer Mengen an Kiefernholz in sauren Fichtensulfitkochungen bereits kritisch sein, denn in der Praxis ist es auch bei sorgfältiger Kontrolle letztlich nicht möglich zu vermeiden, dass auch harzreiche oder stärker kernholzhaltige Kiefernholzhackschnitzel mit angeliefert und verarbeitet werden.

3.2.4. Aufschluss von Douglasienholz

Aus der Literatur geht hervor, dass der saure Sulfitaufschluss von Douglasienkernholz wegen des Gehalts an Dihydroquercitin problematisch da, da dieser Inhaltsstoff wie das Pinosylvin des Kiefernkernholzes bei niedrigem pH-Wert eine inhibierende Wirkung auf den Sulfitaufschluss ausübt²¹. Wie in früheren Untersuchungen aber nachgewiesen wurde, kann Douglasienholz dahingegen im Magnefitverfahren recht gut aufgeschlossen werden²²⁻²⁸.

Die Douglasie hat in Deutschland keine große Verbreitung. Der prozentuale Flächenanteil liegt bisher unter 2 %³⁶. Die Entscheidung, dennoch Douglasienholz als Rohmaterial in diese Untersuchungen einzubeziehen, fußt darauf, dass Douglasie im zunehmenden Maße im Forstbereich zur Erhöhung der Bestandesstabilität angebaut wird und zukünftig auch mit einem höheren Anfall an Douglasienholz gerechnet werden muss.

Für Untersuchungen zum Sulfitaufschluss von Douglasie wurde uns eine kleinere Charge an Douglasienhackschnitzeln während der Projektlaufzeit zusätzlich zur Verfügung gestellt. Da die Holzmenge nur für zwei Kochungen ausreichte und das Material offensichtlich auch einen hohen Kernholzanteil aufwies, wurde entschieden, nur zwei Magnefitkochungen durchzuführen. Mit der Wahl dieses Verfahrens konnte sichergestellt werden, dass ein zufriedenstellendes Aufschlussergebnis erzielt wird und somit auch ein Zellstoff für vergleichende Betrachtungen, insbesondere der Festigkeitseigenschaften, zur Verfügung stehen würde.

Die Ergebnisse der beiden Magnefitkochungen von Douglasienholz sind in der Tabelle 8 aufgeführt. Mit einer Aufschlussdauer von 260 bzw. 300 min bei 152,5 °C wurden Aufschlussbedingungen ausgewählt, die zuvor auch für die Magnefitaufschlüsse von Fichten- und Kiefernholz Anwendung fanden. Für beide Kochungen wurden geringere Aufschlussgrade erhalten, was darauf schließen lässt, dass Douglasienholz schwerer aufschließbar ist als Fichte oder Kiefer. Der Ligningehalt ist ja auch etwas höher (siehe Tabelle 1). Bei Zumischung geringer Mengen an Douglasie sollte dies jedoch unkritisch sein. Gegenüber der Fichte liefert die Douglasie im Magnefitaufschluss eine niedrigere Ausbeute, gegenüber dem Magnefitaufschluss von Kiefer wird aber eine höhere Ausbeute erhalten. Der Splittergehalt lag trotz der höheren Kappazahlen auf einem niedrigen Niveau. Der Extraktstoffgehalt ist gegenüber den Fichtenmagnefitzellstoffen allenfalls nur leicht erhöht und damit wesentlich niedriger als bei den entsprechenden Kiefernzellstoffen. Auffällig sind allerdings die deutlich niedrigeren Weißgrade der beiden Douglasienzellstoffe, die darauf hindeuten, dass aus Douglasienholz hergestellte Magnefitzellstoffe schwerer bleichbar sind.

Tabelle 8: Magnefitaufschluss von Douglasie

Versuchsnummer	CD 57	CD 58
Aufschlussverfahren	Magnefit	
Holzart	Douglasie	Douglasie
Flottenverhältnis (ohne Holzwasser)	3:1	3:1
Flottenverhältnis nach Dämpfen	4,32:1	4,29:1
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	18	18
Aktiv-Mgo/atro Holz [%]	5,66	5,66
SO ₂ /MgO aktiv	3,28	3,38
Kochdauer bei Tmax [min]	300	260
Temperatur [°C]	152,5	152,5
SO ₂ -Verbrauch	69,3	65,8
pH-Wert Anfang	4,01	4,01
pH-Wert Ende	2,72	2,69
Gesamtausbeute [%]	53,4	55,7
Gutstoffausbeute [%]	53,2	55,2
Splitter [%]	0,2	0,4
Weißgrad [%ISO]	43,6	39,9
DCM-Extrakt [%]	0,52	0,46
Kappazahl	35,8	45,5

Holzeinsatz: 700g atro, Feststoffgehalt: 49,6 %; Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

3.3. Festigkeiten der ungebleichten Nadelholzzellstoffe

3.3.1. Festigkeiten der ungebleichten sauren und halbsauren Fichtensulfitzellstoffe

Für viele Einsatzmöglichkeiten in graphischen Papieren oder Tissueprodukten ist die geringe Festigkeit der Sulfitzellstoffe ein limitierender Faktor. In integrierten Werken ist man daher bei Herstellung hochwertiger Papiere häufig darauf angewiesen, Nadelholzsulfatzellstoff in nicht unerheblichen Mengen zuzusetzen. Dabei wäre es aber sehr erstrebenswert, möglichst viel des selbst erzeugten Sulfitzellstoffes in der eigenen Papierproduktion nutzen zu können, da der Marktpreis für Sulfatzellstoff viel höher ist als die eigenen Herstellungskosten und andererseits der Marktpreis für Sulfitzellstoff deutlich unter dem für Sulfatzellstoff liegt. Aus diesen Gründen muss den Festigkeitseigenschaften der Zellstoffe bei der Beurteilung der Eignung alternativer (Nadel-)Holzarten große Bedeutung beigemessen werden. Eine Verringerung der Festigkeiten kann eigentlich nicht akzeptiert werden.

Der Einbeziehung des halbsauren Sulfit- und des Magnefitverfahrens in diese Untersuchungen lag primär die Zielsetzung zugrunde, die Zellstofffestigkeiten durch den Aufschluss auf höhere Kappazahlen zu verbessern. Im einstufigen Magnesiumsulfitverfahren stellt dies den einzigen praktikablen Weg dar, deutliche Festigkeitssteigerungen zu realisieren. Aus früheren Untersuchungen geht eindeutig hervor, dass Magnefitzellstoffe im hohen Ausbeute- bzw. Kappazahlbereich klare Festigkeitsvorteile gegenüber sauren Sulfitzellstoffen aufweisen^{33, 42}. Aus diesem Grunde, aber auch wegen der höheren Rohstoffakzeptanz, wurde das Magnefitverfahren in die Untersuchungen einbezogen.

Das halbsaure Sulfitverfahren nimmt eine Mittelstellung zwischen dem sauren Sulfit- und dem Magnefitverfahren ein und kann als Alternative im Betracht gezogen werden, wenn eine Verfahrensumstellung auf das Magnefitverfahren wegen zu hoher Umstellungskosten nicht in Frage kommt.

Die Darstellung der Ergebnisse der physikalisch-technischen Papierprüfung wird im Folgenden auf die wichtigsten Festigkeitseigenschaften Reißfestigkeit (Tensile Index), Berstfestigkeit (Burst Index) und Durchreißfestigkeit (Tear Index) beschränkt. Weitere Eigenschaften, auch fasermorphologische Daten mittels Fiberlab, wurden zwar bestimmt, werden aber hier nicht behandelt, um diese Studie nicht mit Daten zu überfrachten.

Die Festigkeiten ausgewählter saurer und halbsaurer Fichtensulfitzellstoffe mit abgestufter Kappazahl sind in den Abbildungen 1-4 dargestellt.

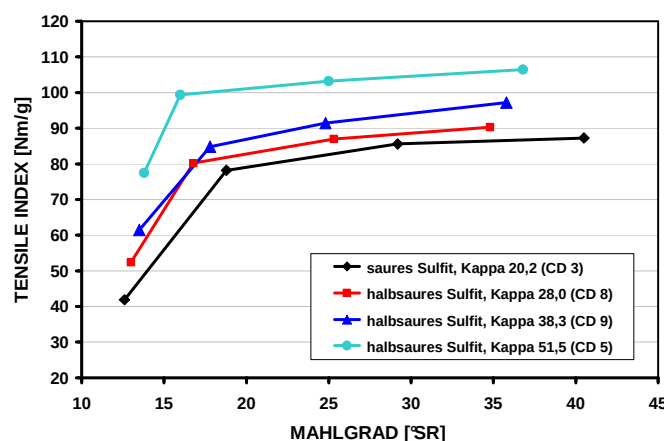


Abbildung 1: Reißfestigkeit der ungebleichten sauren und halbsauren Fichtensulfitzellstoffe

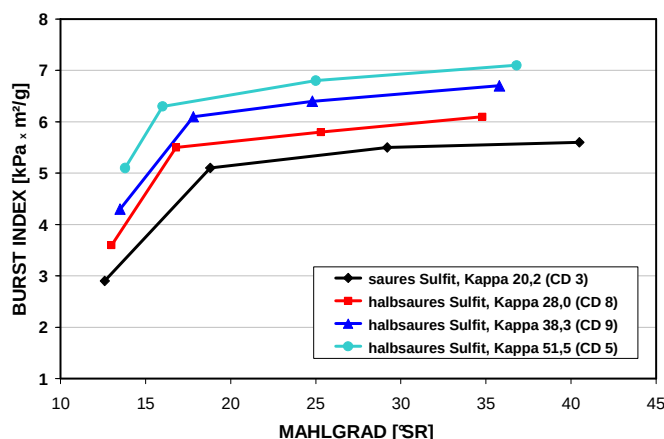


Abbildung 2: Berstfestigkeit der ungebleichten sauren und halbsauren Fichtensulfitzellstoffe

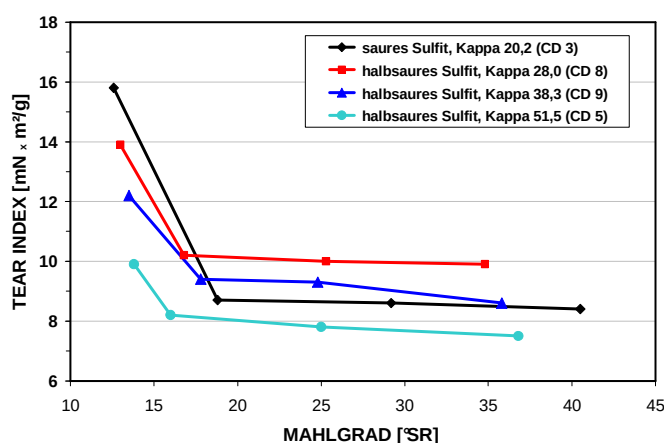


Abbildung 3: Durchreißfestigkeit der ungebleichten sauren und halbsauren Fichtensulfitzellstoffe

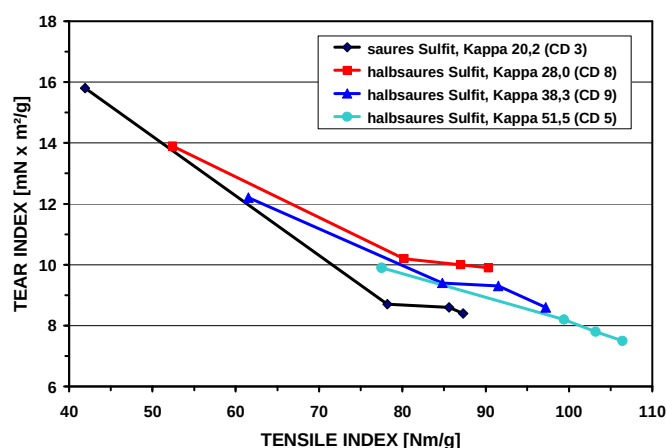


Abbildung 4: Tear/Tensile-Plot für die ungebleichten sauren und halbsauren Fichtensulfitzellstoffe

Die im Wesentlichen von den Zwischenfaserbindungen abhängigen Festigkeitseigenschaften, die Reiß- und Berstfestigkeit (statischen Festigkeiten), nehmen mit Erhöhung der Kappazahl stark zu (Abb. 1 und 2). Der nach dem sauren Sulfitverfahren hergestellte Referenzzellstoff mit gegenüber industriell erzeugten sauren Sulfitzellstoffen vergleichsweise hoher Kappazahl

von 20 liegt mit einem Tensile Index von über 85 Nm/g, bzw. einer Reißlänge von 8,5 km, auf überdurchschnittlichem Niveau. Die halbsauren Sulfitzellstoffe weisen abgestuft nach Kappazahl noch höhere Festigkeitswerte auf. Dabei erreicht der Zellstoff mit sehr hoher Kappazahl von über 50 annähernd die Festigkeitswerte für Reiß- und Berstfestigkeit, die hochwertige Fichtensulfatzellstoffe aufweisen. Inwieweit die Festigkeitssteigerung mit höherer Kappazahl auch davon beeinflusst ist, dass die Kochungen auf höhere Kappazahl unter halbsauren statt sauren Aufschlussbedingungen hergestellt wurden, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Da aber kein ausgeprägter Festigkeitssprung zwischen dem Referenzzellstoff und dem halbsauren Sulfitzellstoff mit der niedrigsten Kappazahl von 28 erkennbar ist, kann vermutet werden, dass kein oder nur ein sehr schwacher Effekt vorhanden ist. Die Zunahme von Reiß- und Berstfestigkeit mit ansteigender Kappazahl kann mit der entsprechend erhöhter Zellstoffausbeute und dem somit höheren Hemicellulosegehalt der Zellstoffe sowie mit geringerer Celluloseschädigung erklärt werden.

Die Zunahme an Faser-zu-Faser-Bindungen durch einen Anstieg des Hemicellulosegehaltes hat andererseits im Normalfall eine Verringerung der Durchreißfestigkeit (dynamische Festigkeit) zur Folge, da die eng miteinander vernetzten Fasern die Krafteinwirkung beim Prüfvorgang nicht durch Dehnung abfedern können. Dies zeigt sich auch in der Abbildung 3 anhand der im Vergleich zur Reißfestigkeit reziproken Entwicklung des Durchreißfaktors der halbsauren Sulfitzellstoffe. Diese normalerweise gegenläufige Entwicklung von Reißlänge und Durchreißfestigkeit hätte erwarten lassen, dass der Referenzzellstoff die höchste Durchreißfestigkeit aufweisen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es kann daher vermutet werden, dass der halbsaure Sulfitaufschluss auf hohe Kappazahlen die Fasern weniger stark angreift und abbaut als der saure Sulfitaufschluss, bei dem der hydrolytische Kohlenhydratabbau bekanntermaßen sehr stark ist. In Hinblick auf die Bleiche dieser Zellstoffe kann vermutet werden, dass die intakteren Fasern der halbsauren Sulfitzellstoffe im Verlauf der Bleiche eine geringere Schädigung erfahren, obwohl schärfere Bleichbedingungen wegen der höheren Kappazahl angewendet werden müssen, so dass die Festigkeitsunterschiede nach der Bleiche deutlicher ausgeprägt sein sollten. Das Festigkeitspotential der sauren Fichtensulfatzellstoffe ist in Abbildung 4 im Tear/Tensile-Plot aufgetragen. Man erkennt, dass die halbsauren Sulfitzellstoffe vor allem wegen der höheren Reißfestigkeitswerte besser abschneiden als der Referenzzellstoff.

3.3.2. Festigkeiten der ungebleichten Fichtenmagnefitzellstoffe

Die Festigkeitswerte der ungebleichten Fichtenmagnefitzellstoffe sind in den Abbildungen 5-8 zusammengestellt.

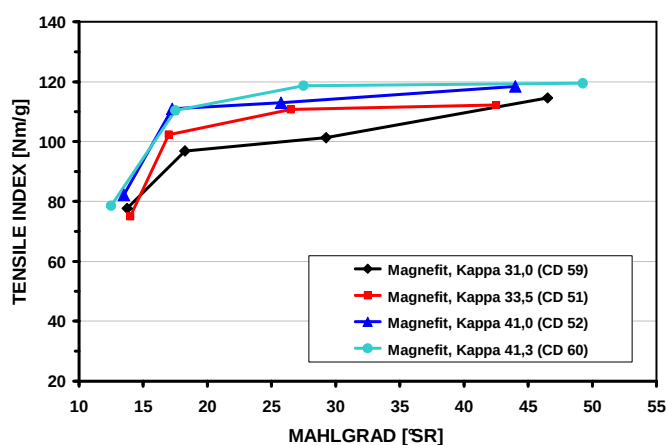


Abbildung 5: Reißfestigkeit der ungebleichten Fichtenmagnefitzellstoffe

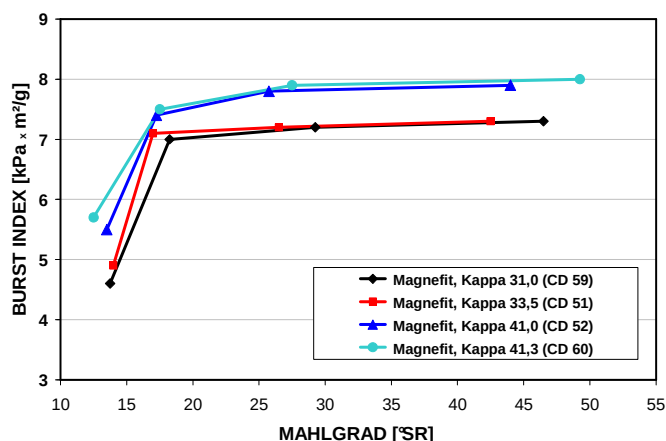


Abbildung 6: Berstfestigkeit der ungebleichten Fichtenmagnefitzellstoffe

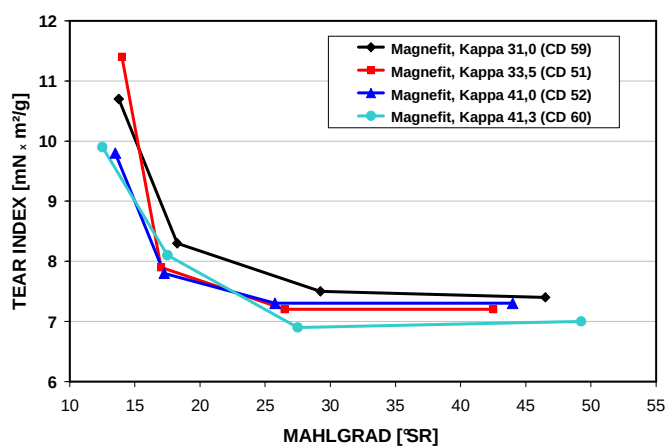


Abbildung 7: Durchreißfestigkeit der ungebleichten Fichtenmagnefitzellstoffe

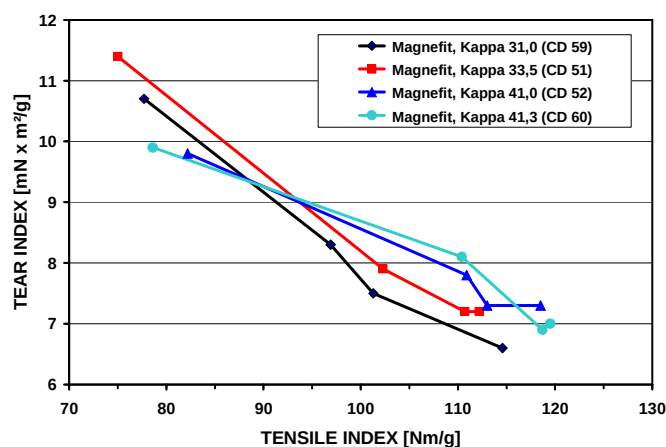


Abbildung 8: Tear/Tensile-Plot für die ungebleichten Fichtenmagnefitzellstoffe

Die in den Abbildungen 5 und 6 skizzierten Festigkeitskurven offenbaren, dass das Magnefitverfahren, auch bei gleichem Aufschlussgrad, gegenüber dem sauren oder halbsauren Sulfiteverfahren zu Zellstoffen mit wesentlich besseren Reiß- und Berstfestigkeiten führt, was aufgrund der deutlich höheren Ausbeuten primär auf den höheren Gehalt an weniger stark abgebauten Hemicellulosen zurückgeführt werden kann. Der hohe

Hemicellulosegehalt dieser Magnefitzellstoffe bedingt auch, dass diese Stoffe bereits ungemahlen über ein sehr hohes Faserbindungsvermögen verfügen.

Auch bei den Fichtenmagnefitzellstoffen ist eine Staffelung der Werte für Reißfestigkeit und Berstfestigkeit in Abhängigkeit von der Kappazahl zu erkennen. Die Unterschiede zwischen den Zellstoffen sind jedoch weniger stark ausgeprägt. Sogar der Zellstoff mit der niedrigsten Kappazahl von 31 weist noch hohe Festigkeitswerte auf. Bezüglich der Reißfestigkeit können diese Magnefitzellstoffe mit Reißlängen von bis zu 12 km bei einem Mahlgrad von 30 °SR uneingeschränkt mit hochwertigen Sulfatzellstoffen konkurrieren, wobei allerdings Sulfatzellstoffe bei gleicher Reiß- und Berstfestigkeit deutlich niedrigere Kappazahlen aufweisen können. In Bezug auf die Durchreißfestigkeit schneiden die Fichtenmagnefitzellstoffe wegen des reziproken Verhaltens der von den Zwischenfaserbindungen und der von der Einzelfaserfestigkeit abhängigen Festigkeitswerte aber schlechter ab als die sauren bzw. halbsauren Sulfitzellstoffe (Abbildung 7). Das Tear/Tensile-Plot veranschaulicht aber, dass die Magnefitzellstoffe den sauren Sulfitzellstoffen im kombinierten Festigkeitspotential klar überlegen sind (Abb. 8). Der häufig vorgenommene Vergleich des Tear Indexes bei einem Tensile Index von 70 Nm/g kann in diesem Fall gar nicht angewendet werden, weil die Fichtenmagnefitzellstoffe diesen Wert für den Tensile Index bereits ungemahlen überschreiten.

3.3.3. Festigkeiten der ungebleichten sauren und halbsauren Kiefernulfitzellstoffe

Die Festigkeiten der sauer bzw. halbsauer aufgeschlossenen Kiefernulfitzellstoffe sind in den Abbildungen 9-12 dargestellt. Da sich die Kiefer unter den Bedingungen des sauren Sulfitaufschlusses nicht auf eine Kappazahl von 20 aufschließen ließ, sondern ein deutlich höheres Kappazahniveau erhalten wurde, ist in diesem Fall ein direkter Vergleich der Festigkeitseigenschaften der saurer und halbsauren Sulfitzellstoffe bei gleicher oder annähernd gleicher Kappazahl nicht möglich. Aus den Abbildungen 9-10 geht hervor, dass der halbsaure Kiefernulfitzellstoff, wie bereits auch bei der Betrachtung der entsprechenden Fichtenzellstoffe vermutet, keine Festigkeitsvorteile hinsichtlich Reiß- und Berstfestigkeit gegenüber dem sauren Sulfitaufschluss erbringt. Nur in Bezug auf die Durchreißfestigkeit kann ein geringer Festigkeitsvorteil aus bereits zuvor genannten Gründen konstatiert werden (Abb. 11).

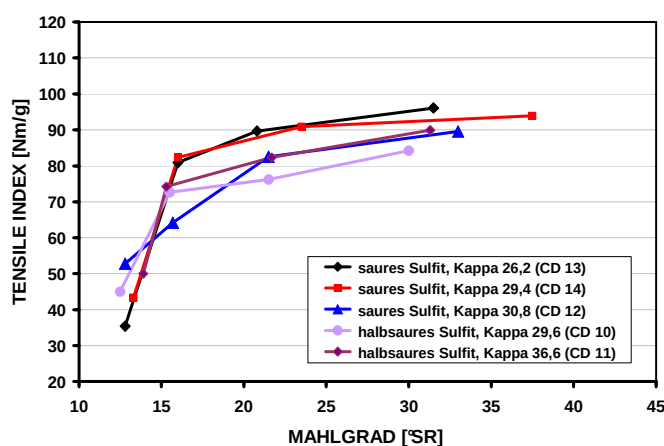


Abbildung 9: Reißfestigkeit der ungebleichten sauren und halbsauren Kiefernulfitzellstoffe

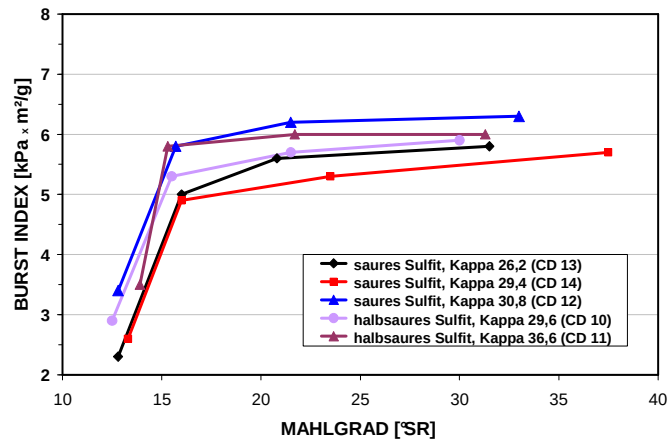


Abbildung 10: Burstfestigkeit der ungebleichten sauren und halbsauren Kiefersulfitzellstoffe

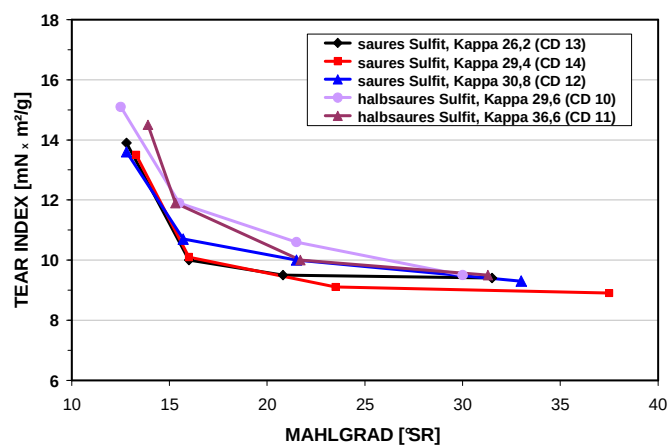


Abbildung 11: Durchreißfestigkeit der ungebleichten sauren und halbsauren Kiefersulfitzellstoffe

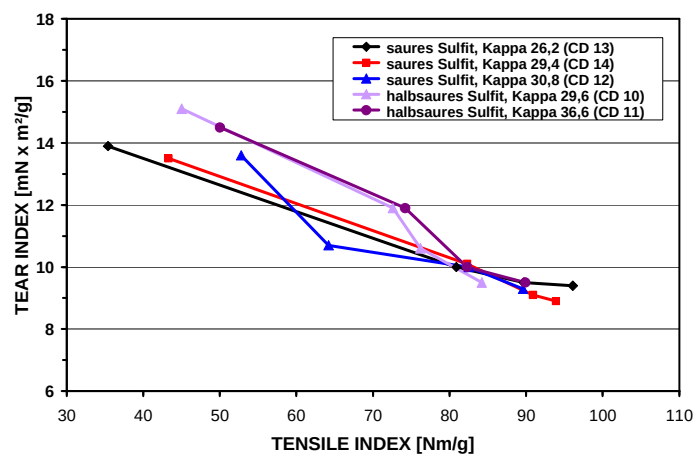


Abbildung 12: Tear/Tensile-Plot für die ungebleichten sauren und halbsauren Kiefersulfitzellstoffe

Beim Vergleich der Festigkeitswerte des halbsauren Kiefersulfitzellstoffes mit einer Kappazahl von 29,6 (CD 10) und des entsprechenden Fichtenzellstoffes mit Kappazahl 28 (CD 8)

können keine signifikante Unterschiede festgestellt werden (vgl. Abb. 1-4 vs. 9-12). Auch im Mahlverhalten ist kein Unterschied zwischen diesen Zellstoffen feststellbar. Nur im spezifischen Volumen unterscheidet sich der Kiefernzellstoff insofern vom Fichtenzellstoff, als dass diese Werte über dem gesamten Mahlgradbereich für den Kiefernzellstoff etwas höher liegen. Da Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) gegenüber Fichtenholz (*Picea abies* L.) eine etwas höhere Rohdichte aufweist, kann vermutet werden, dass die Kiefernfasern dickwandiger und steifer sind und somit Zellstoffe mit höheren spezifischen Volumina liefern. Diese Aussage kann jedoch anhand der mittels Fiberlab ermittelten fasermorphologischen Daten für die beiden Zellstoffe nicht bestätigt werden (Tabelle 9). Den ermittelten Daten zufolge weist der Kiefernzellstoff längere, eher dünnere Fasern mit geringerer Zellwandstärke auf. Diese Unterschiede für Fichte und Kiefer in der Fasermorphologie konnten auch anhand von Fiberlab-Messungen an anderen ungebleichten und gebleichten Zellstoffen bestätigt werden.

Tabelle 9: Vergleich der fasermorphologischen Daten (Fiberlab) eines halbsauren Fichten- und Kiefernzellstoffs

Zellstoff	Probe	L (n) [mm]	L (l) [mm]	L(w) [mm]	Faserbreite [μm]	Zellwandstärke [μm]	Feinstoffanteil [%]
halbsaurer Fichtensulfitzellstoff kappa 28,0, ungebleicht (CD 8)	1	1,13	2,46	3,22	29,4	7,4	3,31
	2	1,16	2,49	3,22	29,7	7,3	2,92
halbsaurer Kiefernulfitzellstoff kappa 29,6, ungebleicht (CD 10)	1	1,22	2,65	3,34	29,1	6,4	3,30
	2	1,25	2,75	3,41	29,4	6,3	3,25

Daten für Faserbreite, Zellwandstärke und Feinstoffanteil bezogen auf L (l) - Messung
Feinstoffanteil = Faserfraktion von 0,00 - 0,20 mm Faserlänge

3.3.4. Festigkeiten der ungebleichten Kiefernmagnefitzellstoffe

Die Festigkeiten des Kiefernmagnefitzellstoffe sind in den Abbildungen 13-16 zusammengestellt.

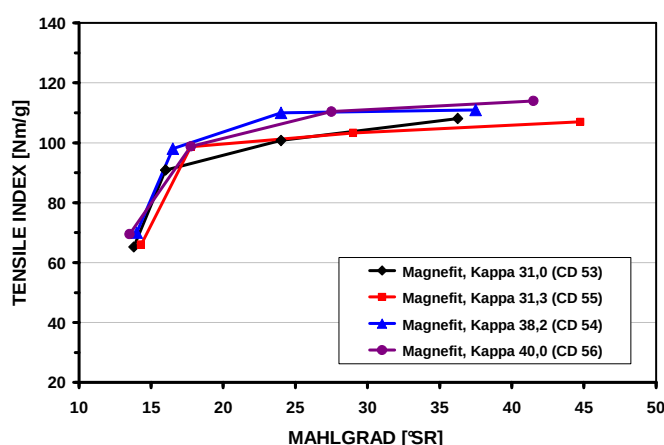


Abbildung 13: Reißfestigkeit der ungebleichten Kiefernmagnefitzellstoffe

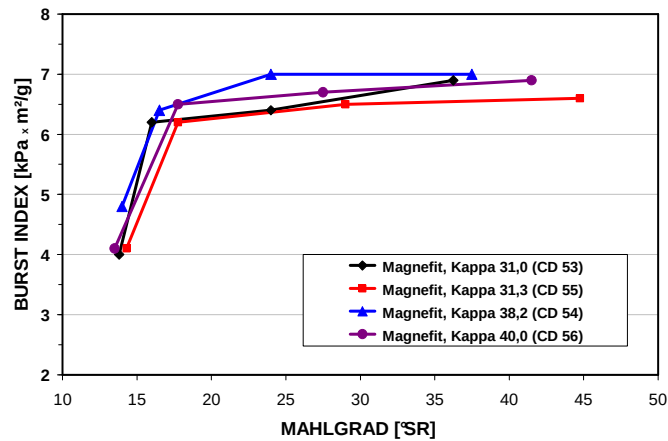


Abbildung 14: Burstfestigkeit der ungebleichten Kiefernmagnefitzellstoffe

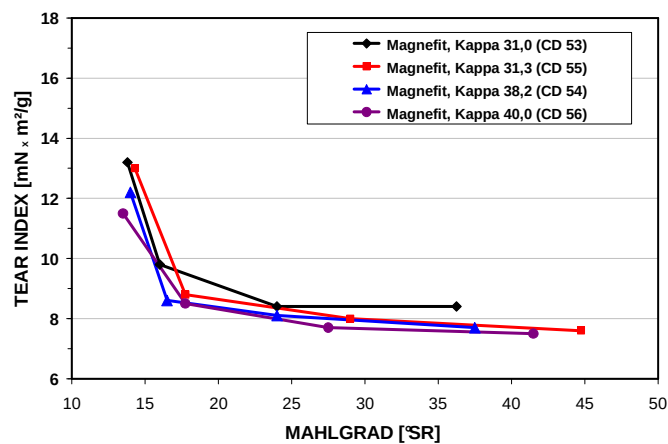


Abbildung 15: Durchreißfestigkeit der ungebleichten Kiefernmagnefitzellstoffe

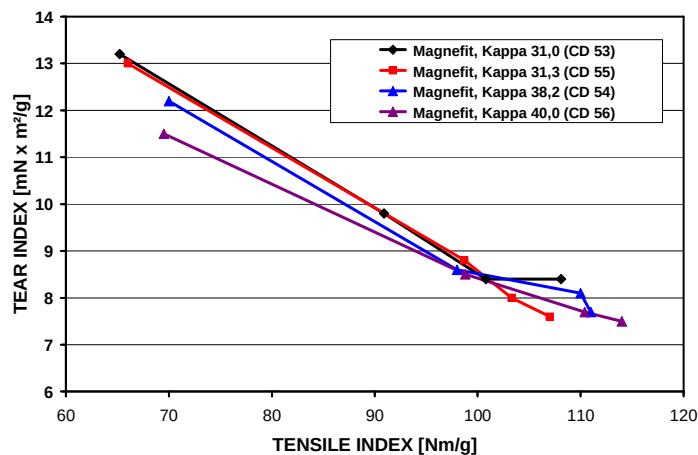


Abbildung 16: Tear/Tensile-Plot für die ungebleichten Kiefernmagnefitzellstoffe

Die Festigkeitswerte der Kiefernmagnefitzellstoffe liegen sehr eng beieinander. Eine Staffelung der Festigkeitswerte für die statischen Festigkeitseigenschaften in Abhängigkeit vom Aufschlussgrad, wie bei den Fichtenzellstoffen, ist nicht klar erkennbar. Dies kann auf den engen Kappazahlbereich für diese Zellstoffe von 31-40 zurückgeführt werden. Auch für

die Kiefernzellstoffe trifft die Aussage zu, dass der Magnefitaufschluss Zellstoffe mit besseren Reiß- und Berstfestigkeiten, aber geringerer Durchreißfestigkeit liefert als der saure oder halbsaure Aufschluss. Im Vergleich zu den Fichtenmagnefitzellstoffen liegen die Werte für die von den Zwischenfaserbindungen geprägten Festigkeiten jedoch niedriger, während die Durchreißfestigkeit höher liegt. In Bezug auf das Festigkeitspotential (Abb. 16) sind die Kiefern-magnefitzellstoffe den Fichtenmagnefitzellstoffen ebenbürtig. Der Tear Index bei einem Tensile Index von 90 mN/g liegt sogar etwas höher.

3.3.5. Vergleich der sauren Fichtensulfitzellstoffe mit und ohne Beimischung von Kiefernholz

In den nachfolgenden Abbildungen 17-20 sind die Festigkeitswerte der sauren Sulfitzellstoffe dargestellt, die mit Fichtenholz unter Beimischung von 5-20 % Kiefernholz erhalten wurden (CD 17, CD 24, CD 24). Zu Vergleichszwecken sind die Festigkeitswerte des sauren Fichtensulfit-Referenzzellstoffes (CD 3) sowie eines halbsauren Fichtensulfitzellstoffes mit vergleichbarer Kappazahl (CD 8) mit aufgeführt.

Die in den Abbildungen 17-20 skizzierten Kurven liegen eng beieinander und lassen keine klare Differenzierung zu. Eine eindeutige Interpretation hinsichtlich der Auswirkung von beigemischem Kiefernholz zum sauren Fichtensulfitaufschluss ist daher nicht möglich. Dies erklärt sich aus den zwischen den Zellstoffen bestehenden Unterschieden in den Aufschlussbedingungen und im Aufschlussgrad, aber auch aus den nur geringen Festigkeitsunterschieden der aus Fichte oder Kiefer hergestellten Zellstoffe. Da zudem die Festigkeitsprüfung immer einer gewissen Streuung unterliegt, wäre ein wesentlich höherer Untersuchungsumfang von Nöten, um eine dezidierte Aussage über den Einfluss beigemischter Kiefer auf die Festigkeitseigenschaften treffen zu können.

Trotz dieser Einschränkungen in der Aussagefähigkeit dieser Ergebnisse kann, auch unter Berücksichtigung der Festigkeitseigenschaften der Kiefern-sulfitzellstoffe, zumindest festgestellt werden, dass die Beimischung geringer Mengen an Kiefern-Sägeresthackschnitzel zu keiner kritischen Festigkeitseinbuße führt.

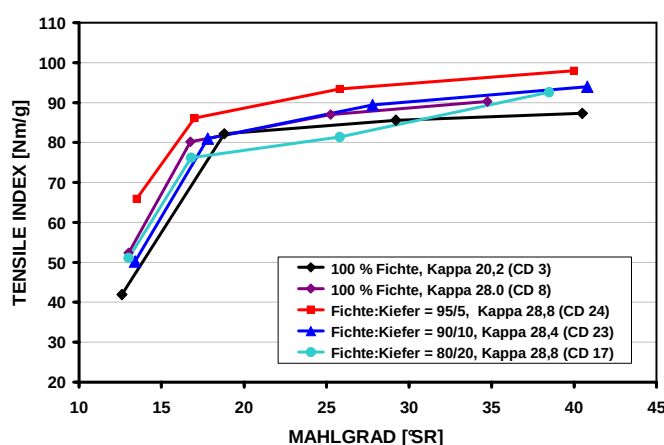


Abbildung 17: Reißfestigkeit der ungebleichten Fichten/Kiefer-Mischzellstoffe

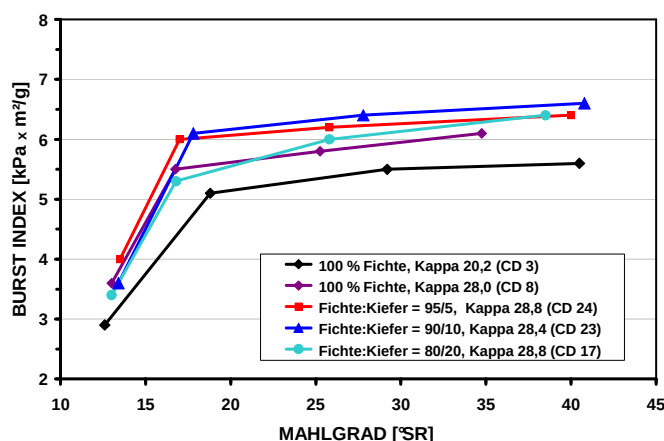


Abbildung 18: Berstfestigkeit der ungebleichten Fichten/Kiefer-Mischzellstoffe

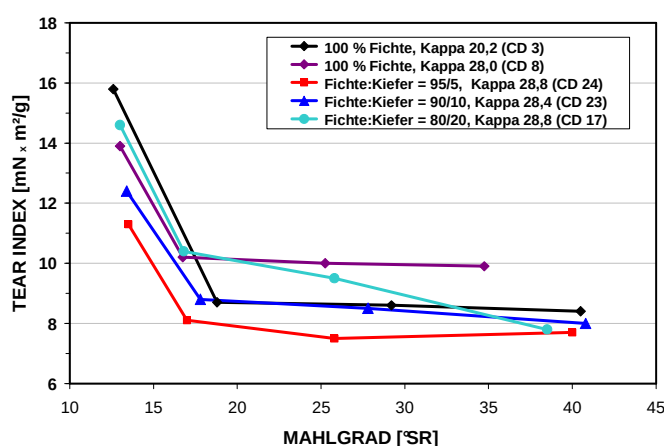


Abbildung 19: Durchreißfestigkeit der ungebleichten Fichten/Kiefer-Mischzellstoffe

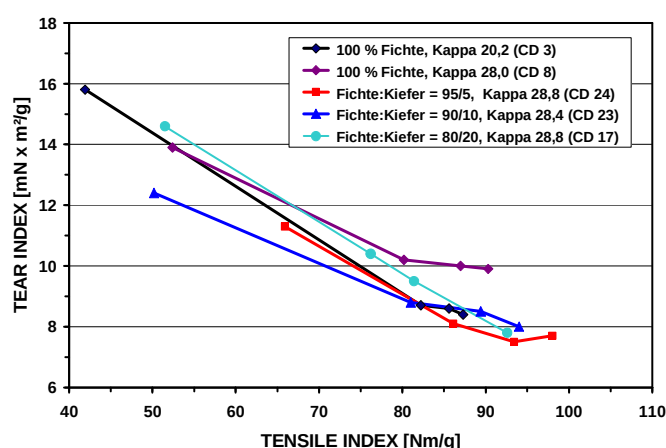


Abbildung 20: Tear/Tensile-Plot für die ungebleichten Fichte/Kiefer-Mischzellstoffe

3.3.6. Festigkeiten der ungebleichten Douglasienmagnetitzellstoffe

Die Festigkeiten der nach dem Magnetitverfahren hergestellten Douglasienzellstoffe gehen aus den Abbildungen 21-24 hervor. In diese Abbildungen wurden auch die Festigkeiten eines Fichten- und eines Kiefern-magnetitzellstoffes mit annähernd gleichem Aufschlussgrad zu Vergleichszwecken mit aufgenommen.

Durch diese vergleichende Betrachtung ist es leichter möglich, rohstoffabhängige Festigkeitsunterschiede aufzuzeigen. Im Festigkeitsverhalten unterscheiden sich die Douglasienzellstoffe deutlich von den beiden aus Fichten- bzw. Kiefernholz hergestellten Magnefitzellstoffen, die, wie bereits zuvor festgestellt, in ihrem Festigkeitsverhalten recht ähnlich sind. Auffällig sind die deutlich niedrigeren Werte der Douglasienzellstoffe sowohl für die Reißfestigkeit (Abb. 21) als auch für die Berstfestigkeit (Abbildung 22), korrespondierend dazu weisen die Douglasienzellstoffe aber eine deutlich höhere Durchreißfestigkeit auf (Abb. 23). Da die niedrigere Reißfestigkeit der Douglasienzellstoffe gewissermaßen durch die höhere Durchreißfestigkeit kompensiert wird und somit nur eine Verschiebung dieses Wertepaares Richtung höherer Durchreißfestigkeit erfolgt, liegt das Festigkeitspotential auf gleichem Niveau wie für die anderen beiden Magnefitzellstoffe (Abbildung 24). Diese Festigkeitsverschiebung kann der höheren Rohdichte der Douglasie gegenüber Fichte und Kiefer zugeschrieben werden, die letztlich auf eine höhere Zellwandstärke der Douglasienfaser hinweist.

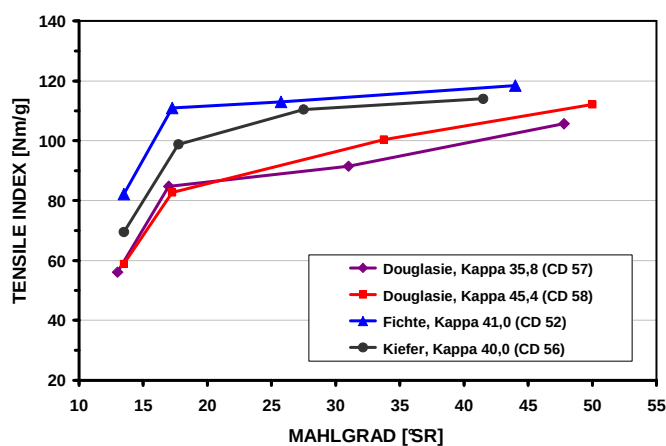


Abbildung 21: Reißfestigkeit der ungebleichten Douglasienmagnefitzellstoffe

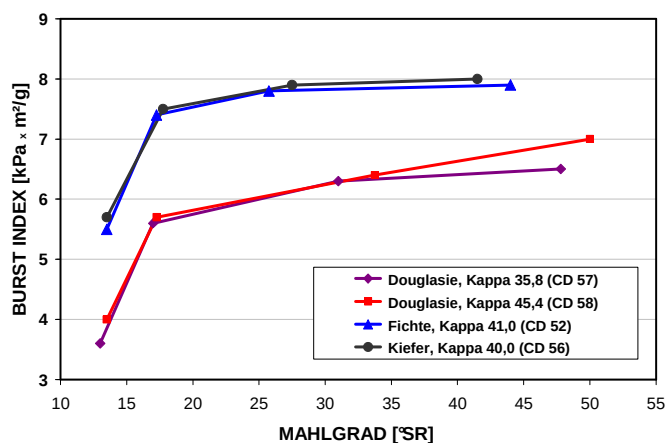


Abbildung 22: Berstfestigkeit der ungebleichten Douglasienmagnefitzellstoffe

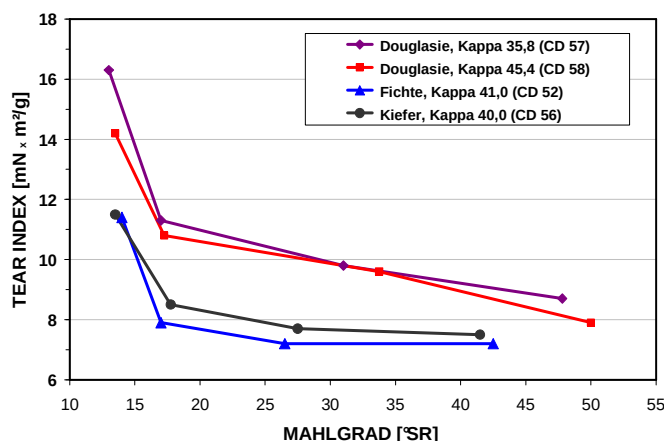


Abbildung 23: Durchreißfestigkeit der ungebleichten Douglasienmagnefitzellstoffe

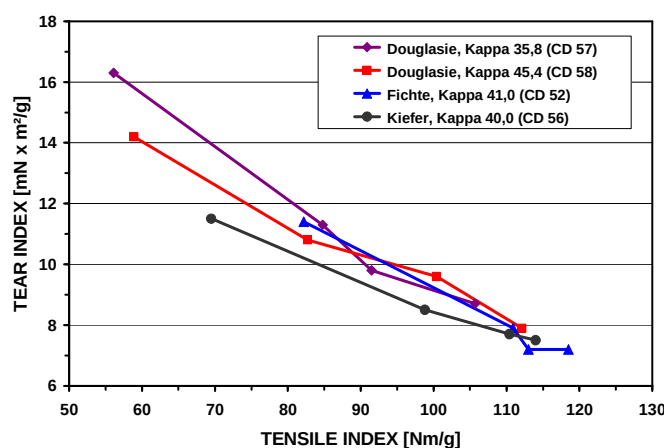


Abbildung 24: Tear/Tensile-Plot für die ungebleichten Douglasienmagnefitzellstoffe

3.4. Untersuchungen zur Bleiche der Nadelholzszellstoffe

3.4.1. Bleiche von sauren Nadelholzsulfitzellstoffen

Für die Bleichuntersuchungen an sauren NH-Sulfitzellstoffen wurden drei Zellstoffe ausgewählt. Dabei handelte es sich um den Fichtenreferenzzellstoff (CD 3), einen Kiefernzellstoff (CD 14) sowie einen gemischten Fichten/Kiefernzellstoff-Zellstoff mit einem Rohstoffmischungsverhältnis von 90 % Fichte und 10 % Kiefer (CD 23). Da Sulfitzellstoffe – auch wenn sie unter Einsatz von Nadelholz hergestellt wurden – leicht bleichbar sind, kann die Bleiche auf einen Weißgrad von 85 % ISO, der als Zielwert vorgegeben wurde, problemlos nur mit Einsatz von Wasserstoffperoxid in zwei Bleichstufen erreicht werden, wenn die Ausgangskappazahl des Zellstoffes niedrig ist, wie dies für den Fichtenreferenzzellstoff mit Kappazahl 20,8 der Fall war. Für diesen Zellstoff wurde daher die Bleichsequenz $Q-P_{NaOH}-P_{NaOH}$ vorgegeben. Die beiden anderen Zellstoffe wiesen mit 29,4 bzw. 28,4 deutlich höhere Kappazahlen auf. Trotzdem wurde die Bleichsequenz aus Gründen der Vergleichbarkeit beibehalten.

Die Bedingungen der Q-Stufe wurden für alle Zellstoffe konstant gehalten. Da Magnesiumsulfitzellstoffe wegen der sauren Aufschlussbedingungen immer einen niedrigen

Schwermetallgehalt aufweisen, kann der Komplexbildnereinsatz in dieser Stufe gering gehalten werden. Unter Umständen kann sogar ganz auf eine Q-Stufe verzichtet werden, was aber einen höheren Peroxidbedarf in der nachfolgenden P-Stufe zur Folge hat. Da die Zellstoffe nach dem Aufschluss mit Leitungswasser gewaschen wurden und auch in der Stoffsortierung mit Leitungswasser gearbeitet wurde, musste in diesem Fall aber davon ausgegangen werden, dass die Zellstoffe einen höheren Schwermetallgehalt aufweisen als industriell erzeugte Zellstoffe. Aus diesem Grunde wurde aus Sicherheitsgründen immer ein verhältnismäßig hoher Einsatz an DTPA von 0,2 %/otro Zellstoff eingesetzt, um eine eventuelle zu starke Peroxidzersetzung durch mit dem Leitungswasser in den Zellstoff eingeschleuste Schwermetalle zu vermeiden.

Die höheren Ausgangskappazahlen des Kiefern- und des Mischzellstoffes bedeuten natürlich, dass der Bleichaufwand gegenüber dem Fichtenzellstoff deutlich größer sein muss, wenn in etwa das gleiche Weißgradniveau erreicht werden soll. Es wurden daher sowohl für die erste als auch für die zweite Peroxidbleichstufe Vorversuche durchgeführt, in denen der Peroxid- und NaOH-Einsatz variiert wurden. Die anderen Bleichbedingungen wurden konstant gehalten. So betrug die Bleichdauer in beiden P-Stufen gleichbleibend 240 min bei einer Bleichtemperatur von 80 °C. In diesen Vorversuchen, die mit kleiner Stoffmenge von 5 g otro durchgeführt wurden, war der erreichbare Weißgrad die entscheidende Zielgröße, die resultierenden Kappazahlen wurden nicht gemessen. Anfangs- und End-pH-Wert sowie der Peroxidverbrauch wurden zur Kontrolle ermittelt. In den Vorversuchen zur ersten P_{NaOH}-Stufe wurde der Peroxideinsatz in 0,5 Prozentschritten von 1,5 auf 3,0 % für alle drei Zellstoffe angehoben. Korrespondierend dazu wurde der NaOH-Einsatz in 0,25 Prozentschritten von 2,0 bis 2,75 % erhöht. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen zur ersten P-Stufe sind in der Tabelle 10 zusammengefasst. Die pH-Werte sowie die erhaltenen Peroxidverbräuche zeigen, dass die Bleichbedingungen gut eingestellt wurden. Erwartungsgemäß sprach der saure Fichtensulfitzellstoff mit der mit Abstand niedrigsten Ausgangskappazahl am besten auf die Bleichbehandlung an, vor allem bei hohem Peroxideinsatz. Es konnte ein Weißgradgewinn von 20-24 Punkten erzielt werden. Die Unterschiede im erzielten Weißgrad sind aber zwischen den Zellstoffen erstaunlich gering, denn auch die beiden Zellstoffe mit hoher Ausgangskappazahl ließen sich in der ersten P_{NaOH}-Bleichstufe sehr gut bleichen.

Tabelle 10: Vorversuche zur P₁-Stufe in der Q-P_{NaOH}-P_{NaOH}-Bleiche der sauren Nadelholzsulfitzellstoffe

Code		CD 3				CD 14				CD 23			
Probe		Fichtensulfit, Kappa = 20,2				Kiefern-sulfit, Kappa 29,4				Fi/Ki = 90/10, Kappa = 28,4			
WG nach Q-Stufe	% ISO	60,4				67,1				59,1			
Stoffeinsatz	g	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Temperatur	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Bleichdauer	min	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
Stoffdichte	%	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
H ₂ O ₂	%	1,5	2,0	2,5	3,0	2,0	2,5	3,0	3,5	2,0	2,5	3,0	3,5
NaOH	%	2	2,25	2,5	2,75	2,25	2,5	2,75	3	2,25	2,5	2,75	3
pH in		11,9	11,8	11,8	11,8	11,9	11,7	11,8	11,7	11,8	11,8	11,8	11,8
pH out		10,5	10,6	10,7	10,9	10,4	10,6	10,8	10,8	10,7	10,8	10,8	11,0
H ₂ O ₂ -Verbrauch	%	70,7	64,8	68,2	61,2	73,0	69,0	71,8	70,3	56,6	57,5	64,6	62,4
Weißgrad	% ISO	80,8	82,9	83,7	84,7	80,7	80,8	82,2	83,1	79,9	80,9	81,7	82,3

Da erfahrungsgemäß ein Weißgrad von 82 % ISO nach der ersten P-Stufe für Nadelholzsulfitzellstoffe ausreichend ist, um nach einer zweiten P-Stufe einen Endweißgrad von 85 % ISO zu erreichen, wurden auf Basis dieser Vorversuche für die Bleiche der

Zellstoffe in größerer Charge ein Einsatz von 2 % H_2O_2 für den Fichtenzellstoff sowie von jeweils 3 % H_2O_2 für den Kiefern- und den Mischzellstoff festgelegt (siehe Tabelle 12).

In der Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Vorversuche zur zweiten P_{NaOH} -Stufe aufgelistet. Auch in diesen Vorversuchen wurden der Peroxideinsatz von 0,75 bis 1,25 und die NaOH-Einsatz korrespondierend von 0,6 bis 1,0 % variiert. Die sonstigen Bedingungen wurden konstant gehalten und entsprachen denen, die in der P_1 -Stufe angewendet worden waren. Anhand der erzielten Weißgrade und des Weißgrades nach der in großer Charge durchgeführten ersten P-Stufe wird ersichtlich, dass die zweite Peroxidbleichstufe wenig effizient war. Der Weißgradgewinn betrug bestenfalls 3 Weißgradpunkte (Tabelle 11, CD 3). Dieser geringe Weißgradanstieg war auch deshalb nicht zur Erreichung des Zielweißgrades ausreichend, weil die P_1 -Bleiche der Zellstoffe in großer Charge schlechtere Ergebnisse lieferte als die Vorversuche. Dies ist ein Effekt, der oftmals zu beobachten ist und vermutlich auf eine weniger homogene Chemikalieneinmischung zurückzuführen ist. Andererseits war ein nur moderater Bleicheffekt der zweiten P-Stufe aber durchaus zu erwarten, weil eine zweite P-Stufe direkt im Anschluss an die erste P-Stufe erfahrungsgemäß nur einen geringen Weißgradgewinn erbringt, insbesondere wenn die Bleichbedingungen gegenüber der ersten Stufe nicht verschärft werden. Ein derart geringer Bleicheffekt wurde jedoch nicht erwartet.

Tabelle 11: Vorversuche zur P_2 -Stufe in der Bleiche der sauren Nadelholzsulfitzellstoffe

Code		CD 3			CD 14			CD 23		
Probe		Fichte, Kappa 20,2			Kiefer, Kappa 29,4			Fi/Ki = 90/10, Kappa 28,4		
WG nach P_1 -Stufe	% ISO	80,5			81,7			82,7		
Stoffeinsatz	g	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Temperatur	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Bleichdauer	min	240	240	240	240	240	240	240	240	240
Stoffdichte	%	10	10	10	10	10	10	10	10	10
H_2O_2	%	0,75	1,00	1,25	0,75	1,00	1,25	0,75	1,00	1,25
NaOH	%	0,60	0,80	1,00	0,60	0,80	1,00	0,60	0,80	1,00
pH in		11,6	11,7	11,8	11,7	11,7	11,8	11,6	11,7	11,7
pH out		10,9	11,1	11,3	11,0	11,0	11,1	11,0	11,1	11,3
H_2O_2 -Verbrauch	%	26,5	32,6	36,3	33,3	42,0	44,5	32,6	35,7	38,8
Weißgrad	% ISO	80,9	82,0	83,6	83,0	83,2	83,7	83,2	83,6	83,5

Die in den P_2 -Vorversuchen gewählten Peroxideinsatzmengen waren zu gering. Hinzu kam, dass die Peroxidumsetzung mit maximal 45 % bezogen auf den H_2O_2 -Einsatz auch sehr gering war. Wegen des geringen Weißgradgewinns in den Vorversuchen wurde der Peroxideinsatz für die Bleiche der drei Zellstoffe in größerer Charge auf 2,0 % erhöht. Daran angepasst wurde die Einsatzmenge an Natronlauge auf 1,75 % angehoben. Die Tabelle 12 fasst die Bedingungen und die Ergebnisse zusammen, die mit der in großer Charge durchgeführten Bleichsequenz für die drei Zellstoffe erzielt wurden.

Mit Weißgraden zwischen 84,2-84,8 % wurde der Zielweißgrad für alle Zellstoffe annähernd erreicht. Dafür war es für die beiden Zellstoffe mit hoher Ausgangskappazahl von 28,4 bzw. 29,4 nur erforderlich, den Gesamt-Peroxideinsatz gegenüber dem Fichtenreferenzzellstoff von 4 auf 5 Prozent/otro Zellstoff zu erhöhen. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass die höheren Kappazahlen sehr wahrscheinlich auf Ligninkondensationsreaktionen zurückzuführen sind, was eine erheblich schwerere Bleichbarkeit zur Folge haben sollte. Vom in den beiden P-Stufen eingesetzten Wasserstoffperoxid wurden maximal etwas über 60 % tatsächlich verbraucht. Dies bedeutet, dass der Peroxidbedarf bei effektivem Recycling des unverbrauchten Peroxids, wie es unter industriellen Bedingungen praktiziert wird, deutlich

niedriger liegt. Das Peroxidrecycling kann effektiver durchgeführt werden, wenn die zweite Peroxidbehandlung als Hochkonsistenzbleiche erfolgt, wie dies in Sulfitzellstoffwerken häufig der Fall ist. Die HC-Peroxidbleiche ist zudem wegen der höheren Peroxidkonzentration etwas effektiver als die in dieser Untersuchung angewendete Peroxidbleiche bei mittlerer Konsistenz, die im Labor einfacher und verlässlicher durchgeführt werden kann.

Tabelle 12: Bleiche der sauren Nadelholzsulfitzellstoffe in großer Charge unter Anwendung der Q-P_{NaOH}-P_{NaOH}-Bleichsequenz

Bleichstufe	Zeit h	Temp. °C	SD %	DTPA %	NaOH %	H ₂ O ₂ %	pH in	pH out	Peroxidverbrauch % vom Einsatz	bez. auf atro %	Ausbeute %	Weißgrad %ISO	Kappazahl	DCM %	CSB kg/t
-	Saurer Fichtensulfitzellstoff (CD 3)										49,2	59,2	20,2	0,50	
Q	0,5	60	3	0,2			5,2	5,2			99,1	60,4	-	-	8,5
P _{NaOH} 1	4	80	10		2,25	2,0	11,7	10,5	64,3	1,29	96,2	80,5	7,8	-	58,2
P _{NaOH} 2	4	80	10		1,75	2,0	11,8	11,6	52,0	1,04	98,3	84,8	5,3	0,23	24,0
gesamt = 93,7											Σ = 90,7				
Ausbeute, gebleicht: 46,1 %/otro Holz															
-	Saurer Kiefernulfitzellstoff (CD 14)										50,2	65,0	29,4	1,37	
Q	0,5	60	3	0,2			5,4	5,6			99,0	67,1	-	-	6,9
P _{NaOH} 1	4	80	10		2,75	3,0	11,7	10,6	65,0	1,95	94,6	81,7	11,1	-	71,9
P _{NaOH} 2	4	80	12		1,75	2,0	11,8	11,6	61,7	1,23	98,3	84,2	7,7	0,33	26,0
gesamt : 92,4											Σ = 104,8				
Ausbeute, gebleicht: 46,9 %/otro Holz															
-	Saurer Fichten/Kiefernulfitzellstoff - 90/10 (CD 23)										52,4	57,1	28,4	0,49	
Q	0,5	60	3	0,2			5,3	5,4			99,3	59,7	-	-	6,8
P _{NaOH} 1	4	80	10		2,75	3,0	11,5	10,5	42,5	1,27	94,9	82,5	9,4	-	65,7
P _{NaOH} 2	4	80	10		1,75	2,0	11,8	11,4	56,1	1,12	98,3	84,6	6,9	0,26	20,8
gesamt : 92,6											Σ = 93,3				
Ausbeute, gebleicht: 48,5 %/otro Holz															

Im Falle des Zellstoffes, der mit Einsatz von 90 % Fichten- und 10 % Kiefernholz hergestellt worden war, lag der Peroxidumsatz in den beiden Bleichstufen trotz der deutlich höheren Kappazahl auf gleichem Niveau wie für den Referenzzellstoff. Für die Bleiche des Kiefernzellstoffes lag der Peroxidverbrauch aber höher, da vor allem in der ersten P-Stufe mehr Peroxid umgesetzt wurde. Dies könnte unter Umständen auf einen höheren Schwermetallgehalt im Kiefernholz, respektive im Kiefernzellstoff, hindeuten. Da jedoch auch bei der Bleiche dieses Zellstoffes kein ungewöhnlich hoher Peroxidverbrauch auftrat, konnte davon ausgegangen werden, dass kein gravierendes Problem hinsichtlich einer schwermetallinduzierten Peroxidzersetzung vorlag. Aus diesem Grunde wurde auch auf die sehr zeitraubende Messung der Schwermetallgehalte der Zellstoffe verzichtet.

Die in der Tabelle 12 aufgeführten Kappazahlen nach der ersten und zweiten P-Stufe zeigen, dass bei hoher Ausgangskappazahl auch das Kappazahlniveau der gebleichten Zellstoffe höher liegt als für den Fichtenreferenzzellstoff mit niedrigerer Ausgangskappazahl. Es findet aber ein gewisse Angleichung im Kappazahlniveau statt, weil die Zellstoffe mit höherer Kappazahl stärker delignifiziert werden. Infolge des höheren Ligninabbaus und dem damit verbundenen, vermutlich auch höheren Verlust an Kohlehydraten liegen die Bleichausbeuten für den Kiefern- und den Mischzellstoff niedriger als für den Fichtenzellstoff. Andererseits wurden für beide Zellstoffe wegen des niedrigeren Aufschlussgrades höhere Kochausbeuten erhalten, die die niedrigeren Bleichausbeuten überkompensieren. Dies ist insbesondere für den Fichten/Kiefer-Mischzellstoff der Fall. Die gebleichte Ausbeute liegt über 2 %/otro Holz höher als für die Referenz. Dies kann als Bestätigung dafür angesehen werden, dass ein früher

Kochungsabbruch nicht nur zu Zellstoffen mit besseren Festigkeitseigenschaften führt, sondern auch eine signifikante Erhöhung der Ausbeute an gebleichtem Zellstoff mit sich bringt. Für den Kiefernzellstoff ist die Steigerung der Ausbeute gegenüber dem Fichtenzellstoff indes nur gering. Dies kann zumindest zum Teil auf den höheren Harzgehalt des Kiefernholzes zurückgeführt werden (siehe Tabelle 1), der nicht nur im Aufschluss, sondern auch in der Bleiche zu einer Ausbeuteverringering führt. Letzteres wird in der drastischen Reduzierung des Wertes für den DCM-Extrakt deutlich. Unter den alkalischen Bedingungen der Peroxidstufe werden noch vorhandene Harzsäuren größtenteils verseift und können ausgewaschen werden.

In der Tabelle 12 sind auch die CSB-Werte für die Bleichfiltrate aufgelistet. Korrespondierend zu den höheren Bleichverlusten bei höherer Ausgangskappazahl wird auch eine höhere CSB-Fracht erhalten. Natriumhaltige Bleichfiltrate aus den P_{NaOH} -Stufen werden üblicherweise nicht in den Kochablaugenkreislauf eingebunden, da die gemeinsame Verbrennung von Magnesium- und Natriumverbindungen wegen glasartiger Ausfällungen der Natriumverbindungen bei den herrschenden Verbrennungstemperaturen sehr problematisch ist. Die erhöhte CSB-Last aus der Bleiche von Zellstoffen mit deutlich erhöhter Kappazahl wäre daher in industrieller Produktion bedenklich, denn die festgelegten Grenzwerte könnten dann nicht mehr eingehalten werden.

Dieses Problem kann grundsätzlich dadurch wesentlich entschärft werden, dass die erste P-Stufe mit MgO statt NaOH als Bleichalkali durchgeführt wird, weil das anfallende Bleichfiltrat dieser Stufe dann ohne die genannten Probleme über eine Gegenstromwäsche in den Kochablaugenkreislauf eingeschleust werden kann. Obwohl die Anwendung einer P_{MgO} -Stufe aus verschiedenen Gründen keinesfalls unproblematisch ist und viele Nachteile nach sich zieht, stellt sie eine erwägenswerte Alternative dar, wenn einerseits Zellstoffe mit höheren Festigkeiten durch früheren Abbruch des Aufschlusses hergestellt werden sollen, andererseits aber die CSB-Belastung nicht erhöht, sondern unter Umständen sogar erniedrigt werden soll. Aus diesem Grunde wurde im Rahmen dieser Untersuchungen auch diese P_{MgO} -Stufe für die halbsauren Sulfitzellstoffe sowie die Magnefitzellstoffe mit hohen Kappazahlen angewendet.

3.4.2. Bleiche von halbsauren Nadelholzsulfitzellstoffen

Für die Bleichversuche an den halbsauren NH-Sulfitzellstoffen wurden wieder drei Zellstoffe ausgewählt, die unter Einsatz von Fichtenholz (CD 8), Kiefernholz (CD 10) und einer Mischung aus 90 % Fichten- und 10 % Kiefernholz (CD 25) hergestellt worden waren. Die Ausgangskappazahl des Fichten- und des Kiefernzellstoffs lagen annähernd auf gleichem Niveau knapp unter 30, während der Mischzellstoff eine höhere Ausgangskappazahl von fast 34 aufwies. Nach erfolgter Komplexbilderbehandlung wurden wiederum zunächst Vorversuche mit kleiner Zellstoffcharge durchgeführt. Wie bereits zuvor angesprochen, sollte die erste Peroxidbleichstufe wegen der hohen Ausgangskappazahl der Zellstoffe mit MgO als Bleichalkali durchgeführt werden, da dadurch die Möglichkeit gegeben ist, das anfallende Bleichfiltrat in die Recovery einzubinden, so dass die der Abwasserreinigungsanlage zugeführte CSB-Fracht reduziert werden kann.

Eine Peroxidbleiche mit MgO als Bleichalkali hat den prinzipiellen Nachteil, dass der pH-Wert wegen der geringeren Alkalinität und Löslichkeit des sich im Wasser bildenden $Mg(OH)_2$ gegenüber NaOH wesentlich niedriger liegt. Dadurch bedingt ist die Bleichwirkung viel geringer. Diese verringerte Bleichwirkung kann durch eine Verschärfung der

Bleichbedingungen nicht problemlos kompensiert werden, da bei verschärften Bleichbedingungen, beispielsweise durch starke Anhebung der Bleichtemperatur, erhöhte Ausbeuteverluste und Festigkeitseinbußen in Kauf genommen werden müssen. Aus diesem Grunde wurden die Bleichbedingungen hinsichtlich Bleichdauer und -temperatur gegenüber der P_{NaOH} -Stufe zunächst nicht verändert.

Ein weiterer Nachteil der Verwendung von MgO besteht darin, dass eine reine MgO-Qualität sehr teuer ist, was die Bleichkosten gegenüber der Anwendung von NaOH deutlich erhöhen würde. Dies ist der Grund dafür, dass diese Stufe unter industriellen Bedingungen mit technischem MgO durchgeführt wird. Dies wiederum hat den gravierenden Nachteil, dass es zu einer starken Peroxidzersetzung kommen kann, weil technisches MgO hohe Gehalte an Schwermetallen aufweist. Wie wir in früheren Untersuchungen festgestellt haben, kann die Peroxidzersetzung in dieser P_{MgO} -Stufe durch Zusatz geringer Einsatzmengen an Natriumsilikat (= Wasserglas) wirkungsvoll inhibiert werden.

In der ersten Serie an Vorversuchen zur P_{MgO} -Bleiche der drei Zellstoffe wurde der Peroxideinsatz mit 3 % konstant gehalten, aber der Einsatz an technischem MgO in 0,25 Prozentschritten von 1,25 bis 1,75 % variiert. In diesen Versuchen wurde jeweils 0,1 % Na_2SiO_3 zugesetzt. Zusätzlich wurde ein weiterer Bleichversuch als Referenz durchgeführt, bei dem 1,5 % an reinem MgO eingesetzt wurde, allerdings wurde dabei auf den Einsatz von Natriumsilikat verzichtet. Die Ergebnisse dieser Vorversuche sind der Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13: Erste Vorversuchserie zur P_{MgO} -Stufe in der Q- P_{MgO} -A- P_{NaOH} -FAS-Bleiche der halbsauren Nadelholzsulfitzellstoffe

Code		CD 8		CD 10		CD 25	
Probe		Fichte, Kappa = 28,0		Kiefer, Kappa = 29,6		Fi/Ki = 90/10, Kappa 33,7	
WG nach Q-Stufe	% ISO	60,3		66,5		59,3	
Stoffeinsatz, otro	g	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Temperatur	°C	85	85	85	85	85	85
Bleichdauer	min	240	240	240	240	240	240
Stoffdichte	%	10	10	10	10	10	10
H ₂ O ₂	%	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
MgO, rein	%	-	1,5	-	1,5	-	1,5
MgO, technisch	%	1,5	-	1,5	-	1,5	-
Na ₂ SiO ₃	%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
pH in		8,8	9,7	8,7	9,7	8,8	9,8
pH out		8,8	9,7	8,7	9,7	8,8	9,8
H ₂ O ₂ -Verbrauch	%	64,6	44,6	68,7	44,9	72,4	52,0
Weißgrad	% ISO	73,1	73,1	74,3	75,2	69,7	70,3

Die Bleichergebnisse zeigen eindeutig, dass eine höhere Peroxidstabilität vorliegt, wenn reines MgO eingesetzt wird. Obwohl in diesem Fall auf den Zusatz von Wasserglas zur Peroxidstabilisierung verzichtet wurde, lag der Peroxidverbrauch für alle drei Zellstoffe deutlich niedriger als für die mit technischem MgO + Na₂SiO₃ durchgeführten Bleichversuche. Ein zusätzlicher Effekt beim Einsatz von reinem MgO besteht darin, dass sich ein höherer Anfangs-pH-Wert einstellt, was auf eine bessere Löslichkeit verglichen mit dem technischen Magnesiumoxid schließen lässt. Trotz der Vorteile, die mit dem Einsatz der reinen MgO-Qualität verbunden sind, wurde nur für den Kiefernzellstoff ein höherer Weißgrad erhalten. Bei der Bleiche der anderen beiden Zellstoffe lag der erreichte Weißgrad sogar niedriger als die Weißgrade, die mit Einsatz von technischem MgO + Na₂SiO₃ erzielt

wurden, was vermutlich auf die sehr niedrige Peroxidumsetzungsrate bei Einsatz von reinem MgO zurückzuführen ist. Die höheren Weißgrade des gebleichten Kiefernzellstoffes erklären sich aus dem höheren Ausgangsweißgrad. Die niedrigeren Weißgrade nach P_{MgO} -Bleiche des Mischzellstoffes sind dahingegen der höhere Ausgangskappazahl zuzuschreiben.

Ein Vergleich der Bleichergebnisse, die mit Einsatz von MgO als Bleichalkali erzielt wurden, mit denen, die an den sauren Sulfitzellstoffen mit in etwa gleicher Ausgangskappazahl unter Einsatz von NaOH erzielt wurden (Tabelle 10, CD 14, CD 23), veranschaulicht sehr deutlich, dass NaOH das wesentlich effektivere Alkali darstellt, denn die Weißgraddifferenz beträgt rund 10 Weißgradpunkte.

In einer zweiten Vorversuchsserie zur P_{MgO} -Bleiche der ausgewählten halbsauren Nadelholz-zellstoffe wurde die Bleichtemperatur moderat von 80 auf 85 °C erhöht, um dadurch eine höhere Peroxidumsetzung zu erreichen. Nochmals wurde der Einsatz von reinem und technischem MgO miteinander verglichen, wobei aber in diesem Fall auch bei Einsatz des reinen Magnesiumoxid 0,1 % Natriumsilikat zugesetzt wurde. Die in der Tabelle 14 aufgeführten Ergebnisse dieser Versuchsserie zeigen, dass der Einsatz der reinen MgO-Qualität bei Zusatz von Wasserglas einen geringfügig besseren Bleicheffekt liefert als der Einsatz des technischen Magnesiumoxids. Auch in diesen Vorversuchen lag der Anfangs-pH-Wert bei Einsatz der reinen MgO-Qualität deutlich höher. Der Vorteil der Verwendung der besseren MgO-Qualität ist aber vor allem darin zu sehen, dass weniger Peroxid verbraucht wird, was im Falle des Filtratrecyclings zu Einsparungen an Wasserstoffperoxid führen würde. Die Erhöhung der Bleichtemperatur auf 85 °C hat keinen bzw. nur einen vernachlässigbaren Weißgradanstieg zur Folge, obwohl mehr Wasserstoffperoxid verbraucht wurde. Deshalb wurde darauf bei der P_{MgO} -Bleiche der Zellstoffe in großer Charge verzichtet. Im Anschluss an die P_{MgO} -Stufe wurden die drei Stoffe einer Ansäuerungsstufe auf einen pH-Wert von 3 unter Zusatz von 0,1 % DTPA unterzogen (siehe Tabelle 17, Aq-Stufe). Danach wurde die zweite Peroxidstufe, die mit NaOH als Alkaliquelle durchgeführt wurde, in Vorversuchen optimiert.

Tabelle 14: Zweite Vorversuchsserie zur P_{MgO} -Stufe in der Q- P_{MgO} -Aq- P_{NaOH} -FAS-Bleiche der halbsauren Nadelholzsulfitzellstoffe

Code		CD 8				CD 10				CD 25			
Probe		Fichtensulfit, Kappa = 28,0				Kiefernsulfit, Kappa = 29,6				Fi/Ki = 90/10, Kappa = 33,7			
WG nach Q-Stufe	% ISO	60,3				66,5				59,3			
Stoffeinsatz, otro	g	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Temperatur	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Bleichdauer	min	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
Stoffdichte	%	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
H ₂ O ₂	%	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
MgO, rein	%	-	-	-	1,5	-	-	-	1,5	-	-	-	1,5
MgO, technisch	%	1,25	1,5	1,75	-	1,25	1,5	1,75	-	1,25	1,5	1,75	-
Na ₂ SiO ₃	%	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-
pH in		8,9	9,4	9,3	10,1	8,9	9,3	9,3	10,0	9,1	9,3	9,2	10,1
pH out		9,4	9,7	9,7	9,9	-	9,7	9,5	9,9	9,3	9,8	-	9,9
H ₂ O ₂ -Verbrauch	%	54,4	52,7	55,1	28,9	56,5	55,1	59,2	35,7	57,8	58,8	56,8	34,7
Weißgrad	% ISO	72,2	71,6	72,2	70,8	74,0	73,8	73,6	75,5	72,7	69,6	71,1	69,0

In der ersten Vorversuchsserie zur P_{NaOH} -Bleiche der halbsauren Nadelholzsulfitzellstoffe in der Q- P_{MgO} -Aq- P_{NaOH} -FAS-Bleichsequenz wurden zunächst nur die Einsatzmengen an H₂O₂ und NaOH variiert, die anderen Bleichbedingungen wurden konstant gehalten und entsprachen denen der P_{NaOH} -Bleichstufen in der Q- P_{NaOH} - P_{NaOH} -Sequenz, die für die sauren

Sulfitzellstoffe angewendet wurde. Nach einer mit MgO als Bleichalkali durchgeführten Peroxidstufe stellt die Verwendung von NaOH in der nachfolgenden P-Stufe eine deutliche Verschärfung der Bleichbedingungen dar, weil bei ausreichender Dosierung der Natronlauge eine wesentlich höhere Alkalinität gegeben ist. Die zwischengeschaltete Absäuerung des Stoffes kann außerdem durchaus als eine Aktivierungsstufe angesehen werden, nach der die erneute Peroxidbleichbehandlung effektiver abläuft. Wegen der niedrigeren Weißgrade nach der P_{MgO} -Stufe wurden zudem hohe Peroxideinsatzmengen bis zu 3 % eingesetzt. Daher wurde für diese P_{NaOH} -Bleichstufe ein besserer Bleicheffekt erwartet als für die P_{NaOH} -Stufe nach einer zuvor durchgeführten, ebenfalls mit NaOH als Bleichalkali betriebenen P_1 -Stufe.

Die in der Tabelle 15 zusammengefassten Ergebnisse dieser Bleichserie deuten zwar an, dass dies durchaus der Fall ist, denn im Vergleich zur gleichen Bleichstufe nach vorangegangener P_{NaOH} -Stufe wurde ein höherer Weißgradanstieg erreicht, insbesondere für den Kiefernzellstoff. Wegen der niedrigen Weißgrade vor dieser Bleichstufe (Tabelle 15, Weißgrad nach Aq-Stufe) reichte der in dieser Bleichstufe erzielte Weißgradgewinn jedoch nicht aus, um auch nur annähernd den zuvor festgelegten Zielweißgrad von 85 % ISO zu erreichen. Als abschließende Bleichbehandlung war optional eine FAS-Stufe vorgesehen, auf die Laubholzsulfitzellstoffe in früheren Untersuchungen erstaunlich gut ansprachen. Da jedoch im Falle von Nadelholzsulfitzellstoffen mit noch hohem Restligningehalt ein geringerer Bleicheffekt in dieser reduzierend wirkenden Bleichstufe erwartet wurde, wurde es als notwendig erachtet, die Bleichwirkung der P_{MgO} -Stufe durch weitere Verschärfung der Bleichbedingungen zu verbessern. Es wurde daher eine zweite Vorversuchserie zu dieser Bleichstufe durchgeführt, in der die Bleichdauer um zwei Stunden verlängert wurde, um mehr Peroxid bleichwirksam umzusetzen (Tabelle 16).

Tabelle 15: Erste Vorversuchserie zur P_{NaOH} -Stufe in der Q- P_{MgO} -Aq- P_{NaOH} -FAS-Bleiche der halbsauren Nadelholzsulfitzellstoffe

Code		CD 8			CD 10			CD 25		
Probe		Fichtensulfit, Kappa = 28,0			Kiefernsulfit, Kappa = 29,6			Fi/Ki = 90/10, Kappa = 33,7		
WG nach Aq-Stufe	% ISO	74,7			75,7			73,0		
Stoffeinsatz, otro	g	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Temperatur	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Bleichdauer	min	240	240	240	240	240	240	240	240	240
Stoffdichte	%	10	10	10	10	10	10	10	10	10
H ₂ O ₂	%	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
NaOH	%	1,25	2,0	2,25	1,25	2,0	2,25	1,25	2,0	2,25
pH in		11,7	11,9	11,7	11,9	11,9	11,7	11,8	11,9	11,7
pH out		10,8	11,2	11,2	10,9	11,2	11,2	11,0	11,4	11,3
H ₂ O ₂ -Verbrauch	%	60,2	62,8	52,0	68,4	57,1	48,3	62,2	61,7	55,4
Weißgrad	% ISO	75,9	78,4	79,8	76,3	80,0	81,6	73,8	76,6	78,6

Diese Bleichversuche wurden jeweils mit der zuvor höchsten Einsatzmenge an Wasserstoffperoxid von 3 % durchgeführt. In einem zweiten Bleichversuch wurde jeweils die Wirkungsweise von zugesetzten Additiven getestet. Es wurde 0,1 % Magnesiumsulfat in Kombination mit 0,05 % DTPMPA eingesetzt. DTPMPA (Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure) ist ein Komplexbildner, der unter alkalischen Bedingungen eine höhere Komplexbildungsrate gegenüber den üblicherweise eingesetzten Aminocarboxylaten DTPA und EDTA besitzt. In früheren Untersuchungen wurde die Wirkungsweise dieses Komplexbildners mehrfach in Kombination mit Magnesiumsulfat in der Bleiche von alkalisch erzeugten Zellstoffen getestet, wobei es sich wiederholt zeigte, dass die oben angegebenen

Einsatzmengen eine optimale Stabilisierung der Peroxids bewirken und dadurch den Bleicheffekt verbessern.

Tabelle 16: Zweite Vorversuchserie zur P_{NaOH} -Stufe in der Q- P_{MgO} -Aq- P_{NaOH} -FAS-Bleiche der halbsauren Nadelholzsulfitzellstoffe

Code		CD 8		CD 10		CD 25	
Probe		Fichte, Kappa = 28,0		Kiefer, Kappa = 29,6		Fi/Ki = 90/10, Kappa 33,7	
WG nach Aq-Stufe	% ISO	74,7		75,7		73,0	
Stoffeinsatz, otro	g	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Temperatur	°C	80	80	80	80	80	80
Bleichdauer	min	360	360	360	360	360	360
Stoffdichte	%	10	10	10	10	10	10
H ₂ O ₂	%	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
NaOH	%	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
MgSO ₄	%	-	0,1	-	0,1	-	0,1
DTPMPA	%	-	0,05	-	0,05	-	0,05
pH in		11,7	11,6	11,7	11,7	11,7	11,6
pH out		11,2	10,9	11,0	11,0	10,9	10,8
H ₂ O ₂ -Verbrauch	%	54,4	50,3	49,3	48,6	49,0	46,6
Weißgrad	% ISO	81,9	82,9	84,0	85,4	82,2	82,9

Durch die verlängerte Bleichdauer konnte ein zusätzlicher Weißgradgewinn um 3-4 Punkte erreicht werden. Mit der Additivkombination war eine weitere Erhöhung des Weißgrades möglich. Der geringe Weißgradzugewinn rechtfertigt jedoch den Einsatz in der Regel nicht, da der Komplexbildner recht teuer ist (ca. 1,50 €/kg). In der Bleiche der Zellstoffe in großer Charge von 120 g wurde daher auf den Additivzusatz verzichtet. Im Anschluss an die P_{NaOH} -Stufe wurde eine FAS-Stufe unter zuvor an anderen Sulfitzellstoffen optimierten Bleichbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Q- P_{MgO} -Aq- P_{NaOH} -FAS-Bleiche sind in der Tabelle 17 zusammengestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass auch Nadelholzsulfitzellstoffe mit hoher Ausgangskappazahl von etwa 30 sogar dann auf einen Zielweißgrad von 85 % ISO gebleicht werden können, wenn in der ersten Bleichstufe technisches MgO statt NaOH als Bleichalkali angewendet wird, wodurch sowohl der Bleicheffekt als auch das Delignifizierungsausmaß signifikant beeinträchtigt werden, wie ein Vergleich der in den Tabellen 12 und 17 aufgeführten Ergebnisse klar erkennen lässt, obwohl nicht die gleichen Zellstoffe gebleicht wurden. Die geringere Effizienz der P_{MgO} -Stufe kann durch Anwendung deutlich schärferer Bedingungen in der nachfolgenden P_{NaOH} -Stufe nahezu kompensiert werden. Wird im Anschluss daran noch eine FAS-Bleichstufe mit moderatem FAS-Einsatz von 0,5 % durchgeführt, dann können sogar Weißgrade über 85 % ISO erreicht werden.

Der zu betreibenden Bleichaufwand bei Anwendung einer initialen P_{MgO} -Stufe wird dadurch noch erhöht, dass zwischen der P_{MgO} und der P_{NaOH} -Stufe eine Absäuerungsstufe eingeschaltet werden muss, in der der pH-Wert mit verdünnter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3 oder niedriger eingestellt werden sollte. Diese Stufe ist unverzichtbar, da noch vorhandene Restmengen an Magnesium aus dem Zellstoff herausgewaschen werden müssen, zum einem um das Magnesium zurückzugewinnen zu können, zum anderen weil ansonsten das Magnesiumoxid in zu hoher Konzentration den pH-Wert in der anschließenden P_{NaOH} -Stufe abpuffern würde, was die Bleichwirksamkeit dieser Stufe stark beeinträchtigen würde. Eine weitere Funktion dieser Stufe ist das Herauslösen von Schwermetallionen, die über das technische MgO in den Zellstoff eingetragen werden. Die Schwermetallentfernung wird durch

Zusatz von DTPA in einer Aq-Stufe wirkungsvoll unterstützt. Zudem wird durch die Komplexbildnerzugabe in dieser Stufe ein starker Weißgradabfall vermieden, der sich nachteilig auf den erreichbaren Endweißgrad auswirken würde. Der pH-Wert-Wechsel durch die saure Wäsche übt außerdem eine Aktivierungswirkung auf die nachfolgende P-Stufe aus. Darüber hinaus besteht bei Anwendung der P_{MgO} -Bleiche als erster Bleichstufe der wesentliche Vorteil darin, dass das aus dieser Stufe stammende Bleichfiltrat sowie auch die Filtrate aus der Q- und die Aq-Stufe über Gegenstromführung in den Kochablaugenkreislauf eingeschleust werden können.

Tabelle 17: Bleiche der halbsauren Nadelholzsulfitzellstoffe in großer Charge unter Anwendung der Q- P_{MgO} -Aq- P_{NaOH} -FAS-Bleichsequenz

Bleichstufe	Zeit h	Temp. °C	SD %	DTPA %	MgO techn. %	Na ₂ SiO ₃ %	NaOH %	H ₂ O ₂ %	FAS %	pH in	pH out	Peroxidverbrauch % vom Einsatz	bez. auf atro %	Ausbeute %	Weißgrad %ISO	Kappazahl	DCM %	CSB kg/t
-	Halbsaurer Fichtensulfitzellstoff (CD 8)													53,2	56,6	28,0	0,45	
Q	0,5	60	3	0,2											60,3	-	-	8,6
P_{MgO}	4	80	10		1,5	0,1		3,0		9,6	9,4	57,5	1,73	97,4	72,3	14,1	-	44,8
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	5,3			98,9	74,7	13,4	-	3,8
P_{NaOH}	6	80	10				2,25	3,0		11,4	10,7	54,1	1,62	98,3	83,1	8,9	-	26,6
FAS	0,5	99	10				0,3		0,5	10,7	7,9			99,1	85,6	8,9	0,31	2,1
gesamt : 93,8														$\Sigma = 85,9$				
Ausbeute, gebleicht: 49,9 %/otro Holz																		
-	Halbsaurer Kiefernulfitzellstoff (CD 10)													49,7	63,7	29,6	1,13	
Q	0,5	60	3	0,2											66,5	-	-	10,8
P_{MgO}	4	80	10		1,5	0,1		3,0		9,4	9,2	60,2	1,81	96,9	74,6	12,7	-	56,3
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	4,7			99,1	75,7	12,6	-	4,3
P_{NaOH}	6	80	12				2,25	3,0		11,4	10,8	62,6	1,88	97,6	84,2	8,3	-	19,5
FAS	0,5	99	10				0,3		0,5	10,1	7,8			99,7	86,0	7,9	0,53	1,9
gesamt : 93,4														$\Sigma = 92,8$				
Ausbeute, gebleicht: 46,4 %/otro Holz																		
-	Halbsaurer Fichten/Kiefernulfitzellstoff - 90/10 (CD 25)													51,7	57,5	33,7	0,41	
Q	0,5	60	3	0,2											59,3	-	-	9,3
P_{MgO}	4	80	10		1,5	0,1	2,75	3,0		9,5	9,4	61,9	1,86	96,7	70,0	17,4	-	56,8
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	4,2			98,3	73,0	16,6	-	4,9
P_{NaOH}	6	80	10				2,25	3,0		11,4	10,7	53,7	1,68	97,8	82,9	10,9	-	24,3
FAS	0,5	99	10				0,3		0,5	10,0	7,8			99,6	84,5	10,3	0,28	3,0
gesamt : 92,6														$\Sigma = 98,3$				
Ausbeute, gebleicht: 47,9 %/otro Holz																		

Trotz der im Vergleich zur Bleiche der sauren Sulfitzellstoffe wesentlich schärferen Bleichbedingungen in der zweiten P-Stufe weisen die halbsauren Sulfitzellstoffe nach Anwendung der Q- P_{MgO} -Aq- P_{NaOH} -FAS-Bleichsequenz noch höhere Kappazahlen im Bereich von 8 bis 10 aus. Die höheren Werte für die Bleichausbeuten bei gleicher Ausgangskappazahl weisen zudem darauf hin, dass offensichtlich auch weniger Kohlenhydrate gelöst wurden, was insbesondere auf die geringere Alkalinität der P_{MgO} -Stufe zurückgeführt werden kann. Aus dieser Stufe resultiert somit eine wesentlich geringere CSB-Belastung als aus der ersten P_{NaOH} -Stufe der Q- P_{NaOH} - P_{NaOH} -Sequenz. Dadurch bedingt ist auch die Gesamt-CSB-Belastung bei Anwendung der Q- P_{MgO} -Aq- P_{NaOH} -FAS-Bleichsequenz etwas geringer. Wie bereits zuvor ausgeführt, bestand der wesentliche Beweggrund, diese Bleichsequenz bei den Zellstoffen mit hoher Ausgangskappazahl anzuwenden, darin, die CSB-Belastung gering zu halten. Da das Bleichfiltrat aus der P_{MgO} -Stufe sowie auch die Filtrate aus der Q- und der Aq-Stufe über eine Gegenstromwäsche dem Kochsäurekreislauf zugeführt werden können, kann die zu Abwasserreinigungsanlage gehende Restbelastung um rund 70 % reduziert werden. Idealerweise sollte in Hinblick auf eine weitere Reduzierung der CSB-Restbelastung versucht werden, die P_{MgO} -Stufe durch Erhöhung der Peroxideinsatzmenge schärfer durchzuführen, um dadurch die anschließende P_{NaOH} -Stufe zu entlasten. Aber auch ohne diese weiteren

Möglichkeiten zur CSB-Reduzierung auszuschöpfen, ist die Verringerung der CSB-Restfracht beträchtlich. Mit einer CSB-Restbelastung von unter 30 kg/t Zellstoff aus den beiden letzten Stufen der Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}-FAS-Sequenz wird im Vergleich zur unter industriellen Bedingungen angewendeten Q-P_{NaOH}-P_{NaOH}-Bleiche von sauren NH-Sulfitzellstoffen mit niedriger Ausgangskappazahl weniger als die Hälfte an zu entsorgender CSB-Belastung generiert.

3.4.3. Bleiche von Nadelholzmagnefitzellstoffen

Wie zuvor bei den Untersuchungen zur Bleiche der sauren und halbsauren Nadelholzzellstoffe wurden wieder drei Zellstoffe für die Bleichversuche ausgewählt, und zwar ein Fichten- (CD 59), ein Kiefern- (CD 55) und eine Douglasienmagnefitzellstoff (CD 57). Aus zuvor genannten Gründen kam wiederum die Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}-FAS-Bleichsequenz zur Anwendung (Tabelle 19).

Für diese Stoffe wurde auf Vorversuche zur P_{MgO}-Bleichstufe verzichtet. Es wurden die Bedingungen angewendet, die sich bereits in der Bleiche der halbsauren Nadelholzzellstoffe als geeignet erwiesen hatten. Nach dieser Bleichstufe wurden für die Magnefitzellstoffe jedoch noch deutlich höhere Kappazahlen und niedrigere Weißgrade erhalten, was in erster Linie auf die etwas höheren Ausgangskappazahlen von über 30 zurückgeführt werden kann. Dies war der Grund dafür, nochmals Vorversuche mit kleiner Zellstoffcharge für die anschließende P_{NaOH}-Stufe durchzuführen. Da die zunächst mit geringerem Peroxideinsatz und kürzerer Verweildauer durchgeführten Vorversuche zu niedrige Weißgrade lieferten, wurde die Verweildauer, wie zuvor für die Bleiche der halbsauren Sulfitzellstoffe, um zwei Stunden verlängert und die Peroxideinsatzmenge erhöht.

Wie die Ergebniszusammenstellung für diese Vorversuchserie zeigt, konnten dadurch Weißgrade von über 80 % ISO erreicht werden (Tabelle 18). Eine Erhöhung des Peroxideinsatzes von 3 auf 4 %/otro Zellstoff lieferte dabei nur einen geringen zusätzlichen Weißgradzugewinn, der den höheren Chemikalieneinsatz nicht rechtfertigt. Bei der Bleiche in größerer Charge wurden daher in dieser P_{NaOH}-Stufe nur 3 % H₂O₂ eingesetzt.

Tabelle 18: Vorversuchserie zur P_{NaOH}-Stufe in der Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}-FAS-Bleiche der Nadelholzmagnefitzellstoffe

Code		CD 59			CD 55			CD 57		
Probe		Fichtenmagnefit, Kappa = 31,0			Kiefern-magnefit, Kappa = 31,3			Douglasienmagnefit, Kappa = 35,8		
WG nach Aq-Stufe		76,5			74,3			74,4		
Stoffeinsatz	g	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Temperatur	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Bleichdauer	min	360	360	360	360	360	360	360	360	360
Stoffdichte	%	10	10	10	10	10	10	10	10	10
H ₂ O ₂	%	2,0	3,0	4,0	2,0	3,0	4,0	2,0	3,0	4,0
NaOH	%	2,0	2,25	2,5	2,0	2,25	2,5	2,0	2,25	2,5
pH in		11,4	11,8	11,6	11,7	11,4	11,4	11,2	11,3	11,4
pH out		11,0	10,9	11,0	10,9	11,0	11,0	10,9	11,0	10,9
H ₂ O ₂ -Verbrauch	%	65,8	55,8	54,8	73,5	65,0	56,4	69,4	57,5	53,8
Weißgrad	% ISO	80,5	82,4	82,8	79,3	81,1	82,8	78,4	80,3	82,6

Die Tabelle 19 liefert eine Zusammenstellung der Ergebnisse, die in der Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}-FAS-Bleiche der Nadelholzmagnefitzellstoffe erzielt wurden. Mit allen drei Zellstoffen konnte der Zielweißgrad von 85 % ISO nicht erreicht werden. Dies sollte aber bei gründlicher Optimierung der Bleichbedingungen durchaus möglich sein. Beispielsweise lieferte die

abschließende FAS-Stufe nur einen sehr bescheidenen Weißgradzugewinn um 2 Punkte, was nicht den Erwartungen entsprach, da zuvor an anderen Nadelholzsulfitzellstoffen ein Weißgradanstieg um bis zu 4 Punkte erreicht wurde. Die Bleichwirkung der FAS-Stufe kann durch Zusatz geringer Mengen an Wasserglas (0,1 %/otro Zellstoff) verbessert werden. Unter Umständen wirkt sich auch der Ersatz von NaOH durch MgO günstig aus, da MgO als Depotalkali einen zu starken pH-Wert-Abfall in der FAS-Stufe verhindert.

Eine Optimierung der Bleiche war jedoch nicht das primäre Forschungsziel. Ein anderer, durchaus praktikabler Ansatz, bei hoher Ausgangskappazahl den Weißgrad zu verbessern, ist die Anwendung einer Ozonstufe, entweder als erste Bleichstufe oder zwischengeschaltet zwischen den beiden P-Stufen⁴⁷. Durch die Erweiterung der Q-P_{NaOH}-Aq-P_{MgO}-Bleichsequenz kann nicht nur der erzielbare Weißgrad erhöht werden, sondern auch Wasserstoffperoxid eingespart und die zu emittierende CSB-Fracht verringert werden.

Tabelle 19: Bleiche der Nadelholzmagnefitzellstoffe in großer Charge unter Anwendung der Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}-FAS-Bleichsequenz

Bleichstufe	Zeit h	Temp. °C	SD %	DTPA %	MgO techn. %	Na ₂ SiO ₃ %	NaOH %	H ₂ O ₂ %	FAS %	pH in	pH out	Peroxidverbrauch % vom Einsatz	bez. auf atro %	Ausbeute %	Weißgrad %ISO	Kappazahl	DCM %	CSB kg/t
-	Fichtensulfitmagnefitzellstoff (CD 59)													54,0	58,4	31,0	0,48	
Q	0,5	60	3	0,2										99,5	60,3	-	-	9,1
P _{MgO}	4	80	10		1,5	0,1		3,0		9,7	9,5	65,6	1,97	97,9	70,9	17,0	-	40,0
Aq	0,5	60	3	0,1						3,2	4,2			98,4	76,5	16,9	-	3,5
P _{NaOH}	6	80	10				2,25	3,0		11,4	10,3	51,3	1,54	97,1	81,3	10,4	-	31,4
FAS	0,5	99	10				0,3		0,5	11,2	9,8			99,5	83,2	10,2	0,25	4,1
gesamt : 92,6														Σ = 88,1				
Ausbeute, gebleicht: 50,0 %/otro Holz																		
-	Kiefern-magnefitzellstoff (CD 55)													50,9	60,3	31,3	0,86	
Q	0,5	60	3	0,2										99,7	63,5	-	-	8,9
P _{MgO}	4	80	10			0,1	2,75	3,0		9,5	9,3	76,5	2,30	97,3	70,4	16,3	-	42,7
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	4,1			98,3	74,3	15,9	-	3,8
P _{NaOH}	6	80	12				2,25	3,0		11,4	11,04	50,8	1,52	97,6	80,8	10,8	-	33,8
FAS	0,5	99	10				0,3		0,5	11,0	9,9			99,4	82,8	10,7	0,28	4,2
gesamt : 92,5														Σ = 89,6				
Ausbeute, gebleicht: 47,1 %/otro Holz																		
-	Douglasien-magnefitzellstoff (CD 57)													53,4	43,6	35,8	0,52	
Q	0,5	60	3	0,2										99,3	47,2	-	-	9,1
P _{MgO}	4	80	10			0,1	2,75	3,0		9,6	9,5	70,7		97,7	70,2	20,3	-	45,2
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	4,8			98,3	74,4	20,0	-	3,6
P _{NaOH}	6	80	10				2,25	3,0		11,5	11,1	52,5	1,58	97,2	80,2	13,2	-	30,6
FAS	0,5	99	10				0,3		0,5	11,2	9,3			99,3	82,0	12,9	0,25	3,7
gesamt : 92,0														Σ = 92,2				
Ausbeute, gebleicht: 49,1 %/otro Holz																		

Zusammenfassend kann anhand der Bleichergebnisse festgestellt werden, dass sich Kiefern-sulfitzellstoffe im Bleichverhalten offensichtlich nicht von Fichtensulfitzellstoffen unterscheiden. Der hohe Extraktstoffgehalt der Kiefern-zellstoffe wird in der Bleiche größtenteils gelöst, so dass nach der Bleiche kaum Unterschiede im DCM-Wert vorliegen. Unter den Aspekt der Bleichbarkeit kann eine Beimischung von Kiefern-sägerestholz im Aufschluss von Fichte daher als unkritisch angesehen werden. Eine Aussage darüber, inwieweit gelöste Extraktstoffe aus dem Kiefernholz filtratseitig zu Störungen führen könnten, kann allerdings anhand der Ergebnisse nicht gemacht werden.

Wie die Untersuchungen zur Bleiche der Magnefitzellstoffe zeigen, lassen sich auch derartige Douglasienzellstoffe überraschend gut bleichen. Trotz höherer Ausgangskappazahl und deutlich niedrigerem Ausgangsweißgrad gegenüber den Fichten- und Kiefern-magnefit-

zellstoffen (siehe Tabelle 19, CD 57) wurde ein annähernd gleicher Weißgrad nach der Bleiche erhalten. Die Ergebnisse zeigen auch, dass Zellstoffe mit hoher Ausgangskappazahl von 30 durchaus in einer peroxidbasierten Bleichsequenz auf Weißgrade von 85 % ISO bleichbar sind, auch wenn aus Gründen der Vermeidung einer hohen CSB-Abwasserfracht MgO statt NaOH in der ersten Peroxidstufe eingesetzt wird. Wird aber ein deutlich höherer Weißgrad gefordert, dann ist dieser Ansatz nicht sinnvoll.

In Bezug auf die Gesamtausbeute nach Bleiche bezogen auf den Holzeinsatz zeigen die Untersuchungen, dass Fichtenholz deutlich höhere Ausbeuten liefert als Kiefer. Auch bei Einsatz von Douglasie muss aufgrund dieser Untersuchungen mit einem gewissen Ausbeuterückgang gerechnet werden. Bei geringer Beimengung an Kiefer oder Douglasie dürfte sich dies jedoch kaum negativ auswirken. Aus den Ergebnissen zum Fichtenaufschluss unter Anwendung der Sulfitaufschlussmodifikationen geht hervor, dass die Anwendung des halbsauren Sulfitverfahrens bzw. des Magnesitverfahrens auf höhere Kappazahlen um fast 4 %/otro Holz bessere Ausbeuten an gebleichtem Zellstoff liefert.

3.5. Festigkeitseigenschaften der gebleichten Nadelholzsulfitzellstoffe

3.5.1. Festigkeiten der gebleichten sauren NH-Sulfitzellstoffe

Die Festigkeiten der sauren Nadelholzsulfitzellstoffe nach der $Q-P_{NaOH}-P_{NaOH}$ -Bleiche sind in den Abbildungen 25-28 zusammengefasst. Um die Festigkeitsveränderungen durch die Bleiche der Zellstoffe besser abschätzen zu können, sind jeweils auch die Festigkeiten der Ausgangsstoffe mit dargestellt.

Aus den Abbildungen 25 und 26 geht deutlich hervor, dass die sauren Sulfitzellstoffe dem typischen Festigkeitsverhalten der Sulfitzellstoffe in der TCF-Bleiche unter Einsatz von Wasserstoffperoxid unterliegen. Durch den Verlust an Bindungsfestigkeit werden die von den Zwischenfaserbindungen abhängigen Festigkeitseigenschaften stark beeinträchtigt. Dieser Effekt beruht auf einer Verringerung des Feinstoffgehaltes, auch an der Faseroberfläche, wodurch eine Faserglättung eintritt. Der Verlust an Bindungsfähigkeit zeigt sich insbesondere in deutlich verringerten statischen Festigkeiten der ungemahlten Zellstoffe. Mit Mahlung steigen diese Festigkeitswerte zwar schnell an, es wird aber keinesfalls das Niveau der ungebleichten Zellstoffe erreicht. So liegt die Reißlänge, als üblicherweise wichtigster Festigkeitsparameter für Sulfitzellstoffe, nach der Bleiche im relevanten Mahlgradbereich zwischen 20 und 30 °SR um 1,5 bis fast 2 km niedriger (Abb. 25). In Bezug auf die Höhe der mit der Bleiche einhergehenden Verluste an Reißlänge unterscheiden sich die Zellstoffe praktisch nicht. Die etwas besseren Reißfestigkeiten des Kiefern- und des Fi/Ki-Mischzellstoffs sind auf die höheren Ausgangskappazahlen zurückführbar, ein Rohstoffeinfluss ist nicht erkennbar.

In Bezug auf die Berstfestigkeit zeigten die ungebleichten Zellstoffe insofern eine deutliche Differenzierung, als dass der Mischzellstoff ungebleicht mit Abstand die höchsten Werte aufwies. Dies ist nach der Bleiche nicht der Fall. Eine Begründung dafür kann nicht gegeben werden. Nach der Bleiche liegen die Werte wesentlich enger beisammen (Abb. 26). Aus Abbildung 27 geht eindeutig hervor, dass die Durchreißfestigkeit, gemäß dem reziproken Verhalten von Reiß- und Durchreißfestigkeit, nach der Bleiche deutlich höher liegt. Diese Verschiebung im Festigkeitsverhalten der sauren Nadelholzsulfitzellstoffe zeigt sich auch deutlich im Tear/Tensile-Plot am veränderten Kurvenverlauf, wobei die beiden Zellstoffe mit höherer Ausgangskappazahl deutlich besser abschneiden als der Referenzzellstoff.

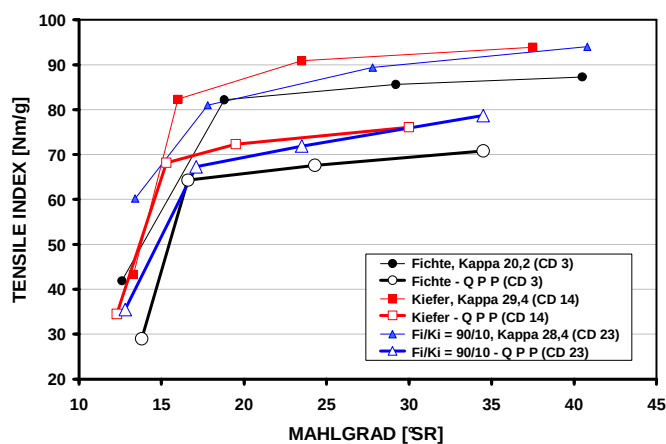


Abbildung 25: Reißfestigkeit der Q-P_{NaOH}-P_{NaOH} gebleichten sauren Nadelholzsulfitzellstoffe

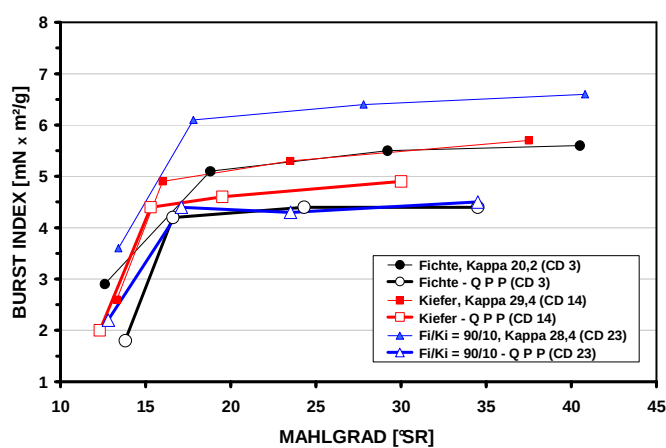


Abbildung 26: Berstfestigkeit der Q-P_{NaOH}-P_{NaOH} gebleichten sauren Nadelholzsulfitzellstoffe

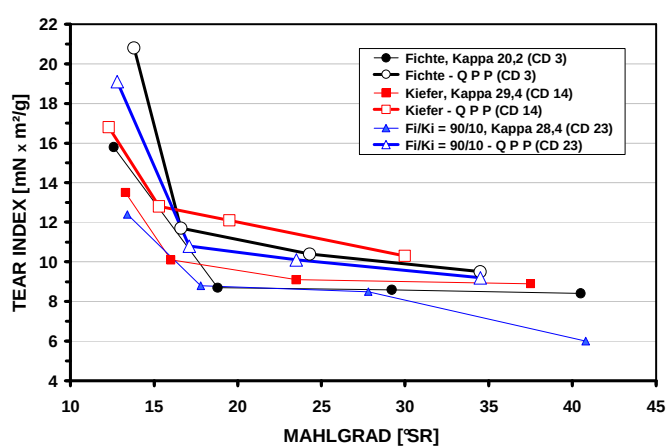


Abbildung 27: Durchreißfestigkeit der Q-P_{NaOH}-P_{NaOH} gebleichten sauren NH-Sulfitzellstoffe

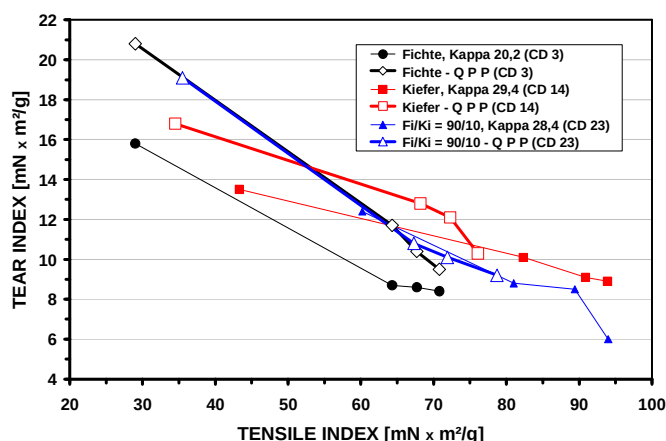


Abbildung 27: Festigkeitsvergleich der gebleichten sauren Nadelholzsulfitzellstoffe im Tear/Tensile-Plot

3.5.2. Festigkeiten der gebleichten halbsauren NH-Sulfitzellstoffe

In den Abbildungen 28-31 werden die Festigkeitseigenschaften der halbsauren Nadelholzsulfitzellstoffe vor und nach der Bleiche verglichen. Während für die nach dem sauren Sulfiterverfahren hergestellten Nadelholzsulfitzellstoffe die $Q-P_{NaOH}-P_{NaOH}$ -Bleiche Anwendung fand, wurde für die halbsauren Zellstoffe die Bleichsequenz $Q-P_{NaOH}-Aq-P_{NaOH}-FAS$ angewendet.

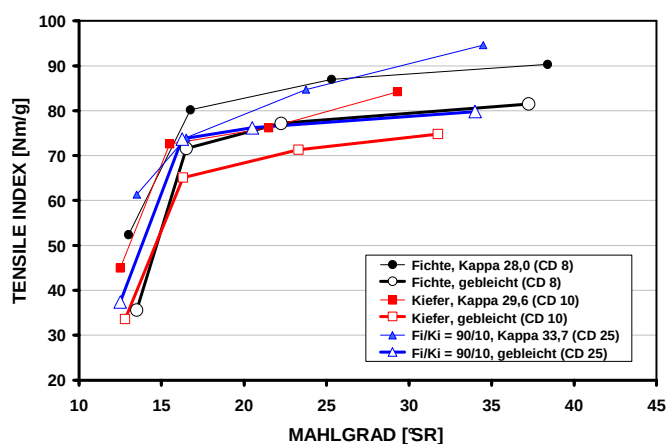


Abbildung 28: Reißfestigkeit der halbsauren NH-Sulfitzellstoffe gebleicht und ungebleicht

Ungeachtet dieser unterschiedlichen Bleichverfahren zeigt sich eine sehr ähnliche Festigkeitsentwicklung. Auch bei den halbsauren Sulfitzellstoffen ist die Bleichbehandlung mit einem Verlust an statischer Festigkeit verbunden. Die Reißlänge ist aber nach der Bleiche nur etwa um 1 km erniedrigt. Die geringeren Verluste der von den Zwischenfaserbindungen abhängigen Festigkeiten können auf einen geringeren Faserschadigungsgrad durch Hydrolyse im halbsauren Aufschluss hindeuten, aber auch die geringere Alkalinität in der ersten mit MgO als Bleichalkali durchgeführten P-Stufe ist eine mögliche Erklärung. Auf alle Fälle weisen die halbsauren Sulfitzellstoffe nach der Bleiche etwas bessere Reiß- und Berstfestigkeiten auf als die sauren Sulfitzellstoffe, wobei allerdings beim Fichtenzellstoff der Unterschied im Aufschlussgrad starken, sulfitzellstofftypischen Verlust an statischer Festigkeit verbunden. In diesem Fall sind die Verluste jedoch deutlich geringer, insbesondere

für die Reißlänge, die zu berücksichtigen ist. Andererseits liegt demzufolge die Durchreißfestigkeit etwas niedriger. Der Kiefernzellstoff weist im Vergleich zum Fichtenzellstoff und dem überwiegend aus Fichtenholz hergestellten Mischzellstoff zwar die höchste Durchreißfestigkeit auf, aber dafür sind die Reiß- und auch die Berstfestigkeit niedriger. Demzufolge liegt das im Tear/Tensile-Plot ausgedrückte Festigkeitspotential auf gleichem Niveau.

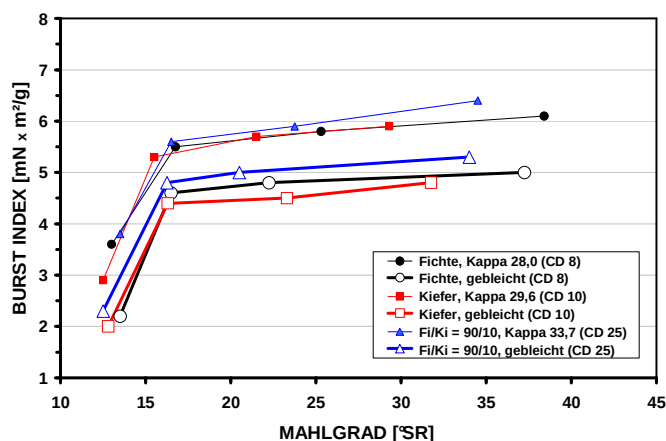


Abbildung 29: Berstfestigkeit der halbsauren NH-Sulfitzellstoffe gebleicht und ungebleicht

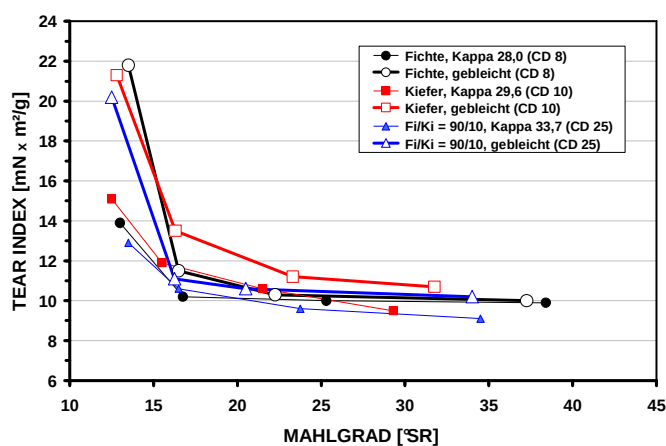


Abbildung 30: Durchreißfestigkeit der halbsauren NH-Zellstoffe gebleicht und ungebleicht

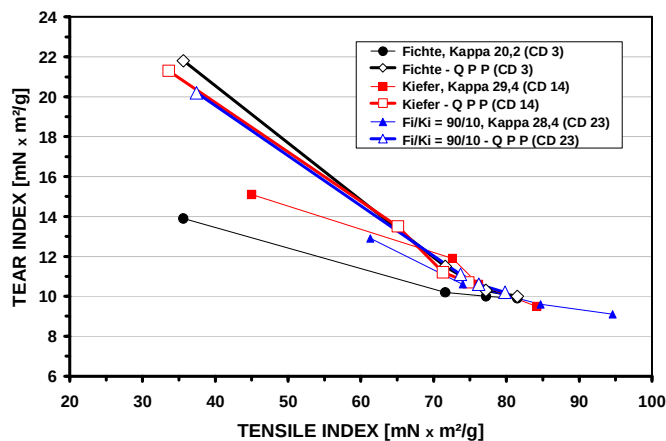


Abbildung 31: Tear/Tensile-Plot für die halbsauren NH-Zellstoffe gebleicht und ungebleicht

3.5.3. Festigkeiten der gebleichten NH-Magnefitzellstoffe

Die Abbildungen 32-35 zeigen die Festigkeitswerte der gebleichten Nadelholzmagnefitzellstoffe. Wie zuvor für die sauren und halbsauren Nadelholzsulfitzellstoffe sind die Festigkeiten der ungebleichten Zellstoffe zu Vergleichszwecken mit aufgeführt. In Entsprechung zu den halbsauren NH-Sulfitzellstoffen wurden auch diese Zellstoffe der Bleichsequenz $Q-P_{NaOH}-Aq-P_{NaOH}-FAS$ unterworfen, um dadurch trotz der hohen Ausgangszahlen die nicht über Filtratrückführung entsorgbare Abwasserbelastung gering zu halten.

Aus den Abbildungen 32 und 33 geht ist ersichtlich, dass der Fichten-, aber auch der Kiefern-magnefitzellstoff, die beide ungebleicht sehr hohe Reiß- und Berstfestigkeiten aufwiesen, durch die Bleichbehandlung ganz erhebliche Verluste in diesen von der Zwischenfaserbindung abhängigen Festigkeitseigenschaften hinnehmen mussten, während die Verluste für den Douglasienzellstoffe mit niedrigeren Ausgangswerten deutlich moderater ausfielen. Dadurch bedingt trat eine Angleichung dieser Festigkeitswerte nach der Bleiche ein, so dass die Reiß- und Berstfestigkeiten für alle drei Zellstoffe, die für diese Untersuchungen herangezogen worden waren, nach der Bleiche in etwa auf einem Niveau liegen. Die hohen Festigkeitsverluste des Fichten- und des Kiefern-magnefitzellstoffes, die in Bezug auf die Reißlänge im relevanten Mahlgradbereich über zwei km betragen, bedeuten, dass die deutlichen Festigkeitsvorteile der Magnefitzellstoffe gegenüber den halbsauren NH-Sulfitzellstoffen bedauerlicherweise über die Bleiche verloren gegangen sind.

In Bezug auf die Entwicklung der Durchreißfestigkeit über die Bleiche zeigen die drei Magnefitzellstoffe ein uneinheitliches Verhalten. Auffällig ist die mit Abstand höchste Durchreißfestigkeit des gebleichten Fichtenzellstoffs, die mit einem starken Anstieg der Durchreißfestigkeit im Einklang mit dem hohen Verlust an Reiß- und Berstfestigkeit zu erklären ist. Dahingegen fällt die Zunahme an Durchreißfestigkeit beim Kiefernzellstoff wesentlich geringer aus, und für den Douglasienzellstoff kann praktisch kein Zugewinn an Durchreißfestigkeit durch die Bleichbehandlung festgestellt werden (Abb. 34).

Diese unterschiedliche Festigkeitsentwicklung der drei Magnefitzellstoffe über die Bleiche wirkt sich auch auf die Gesamtfestigkeit der Zellstoffe aus. Wie aus Abbildung 35 zu erkennen ist, weist der Fichtenmagnefitzellstoff aufgrund der hohen Durchreißfestigkeit das höchste Festigkeitspotential auf.

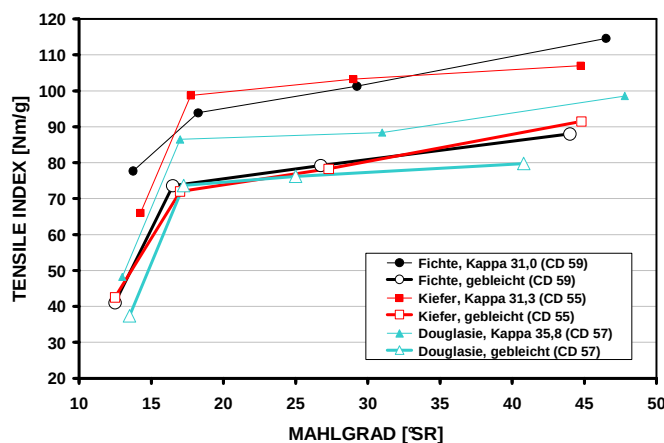


Abbildung 32: Reißfestigkeit der NH-Magnefitzellstoffe vor und nach der Bleiche

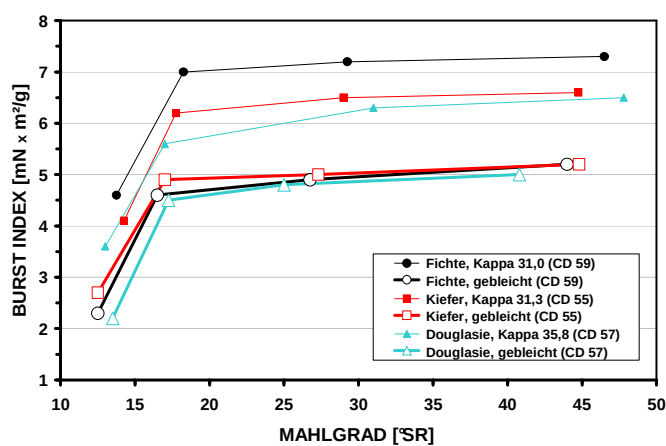


Abbildung 33: Berstfestigkeit der NH-Magnefitzellstoffe vor und nach der Bleiche

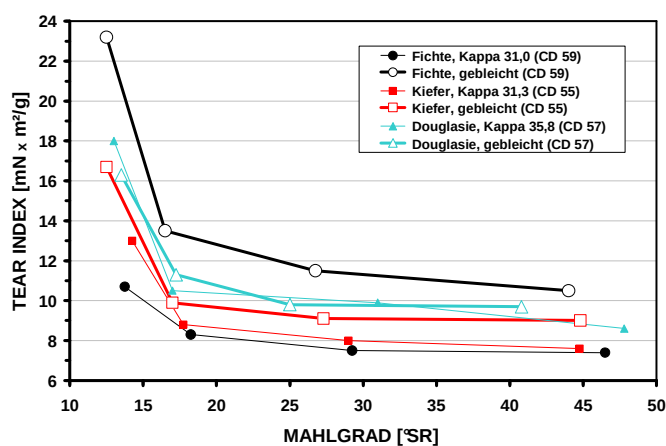


Abbildung 34: Durchreißfestigkeit der NH-Magnefitzellstoffe vor und nach der Bleiche

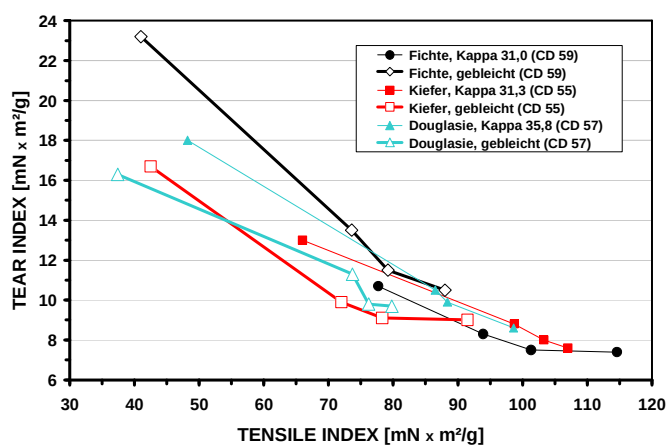


Abbildung 35: Tear/Tensile-Plot für die gebleichten und ungebleichten NH-Magnefitzellstoffe

3.5.4. Vergleich der Festigkeiten der verschiedenen Fichtensulfitzellstoffe

Abschließend werden die Festigkeiten der Fichtensulfitzellstoffe, die unter Anwendung der verschiedenen Sulfitaufschlussmodifikationen hergestellt wurden, nochmals direkt miteinander verglichen. Die Abbildungen 36-39 zeigen die ermittelten wesentlichen Festigkeitseigenschaften des sauren und des halbsauren Sulfitzellstoffes sowie des Magnefitzellstoffes ungebleicht und nach der TCF-Bleiche.

Für die Reißfestigkeit und analog auch für die Berstfestigkeit ist für die ungebleichten Zellstoffe eine klare Abstufung derart gegeben, dass der Magnefitzellstoff mit deutlichem Abstand am besten abschneidet, während der halbsaure Sulfitzellstoff mit nur etwas niedrigerer Kappazahl als der Magnefitzellstoff nur über geringfügig bessere Festigkeitswerte verfügt als der Fichtenreferenzzellstoff mit vergleichsweise niedriger Kappazahl. Die zwischen dem Magnefit- und den halbsauren Sulfitzellstoff bestehende Unterschiede in den von den Faser-zu-Faser-Bindungen abhängigen Festigkeitseigenschaften können als verfahrensbedingt angesehen werden, da die Unterschiede in den Kappazahlen dieser beiden Zellstoffe gering ist und sich diese Festigkeitsunterschiede auch an den entsprechenden Kiefernzellstoffen zeigten. In Bezug auf die nur geringen Festigkeitsunterschiede zwischen dem ungebleichten sauren und halbsauren Fichtensulfitzellstoff liegt die Vermutung nahe, dass diese im Wesentlichen durch die Unterschiede im Aufschlussgrad bedingt sind.

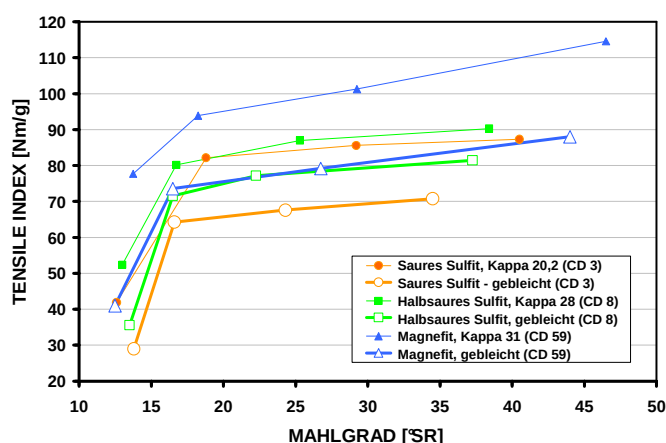


Abbildung 36: Reißfestigkeit der Fichtensulfitzellstoffe, gebleicht und ungebleicht

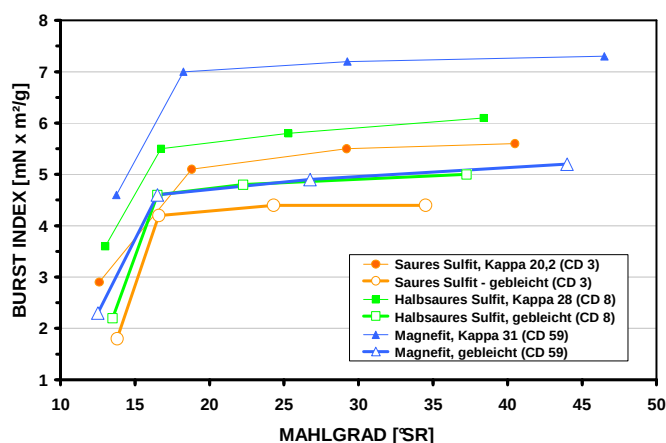


Abbildung 37: Berstfestigkeit der Fichtensulfitzellstoffe, gebleicht und ungebleicht

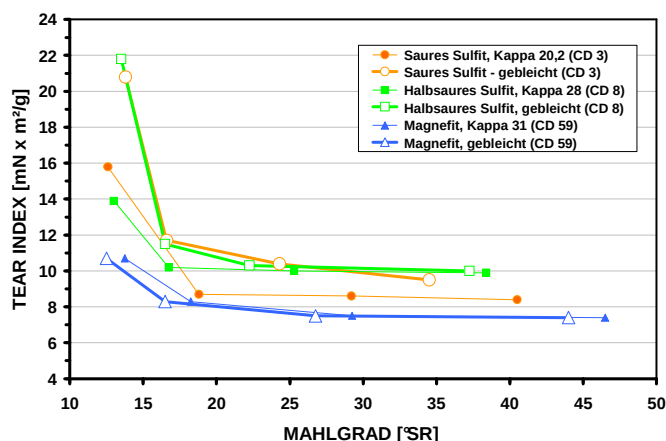


Abbildung 38: Durchreißfestigkeit der Fichtensulfitzellstoffe, gebleicht und ungebleicht

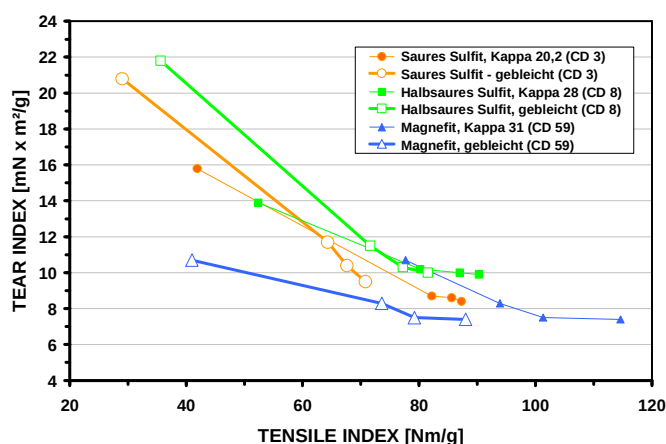


Abbildung 39: Tear/Tensile-Plot für die Fichtensulfitzellstoffe vor und nach Bleiche

Die Anordnung der Fichtensulfitzellstoffe hinsichtlich der Reiß- und Berstfestigkeit bleibt aber nach der Bleiche nicht erhalten, da die durch die Bleiche hervorgerufenen Festigkeitsverluste für die drei Zellstoffe sehr unterschiedlich sind. Sehr hohe Verluste traten vor allem in der Bleiche des Magnefitzellstoffes auf. Hohe Festigkeitsverluste sind aufgrund der hohen Ausgangswerte und der bekanntermaßen hohen Einbußen von unter saurem pH-Wert erzeugten Sulfitzellstoffen an Bindungsfähigkeit in der Bleiche durchaus erklärlich, dennoch waren die Verluste unerwartet hoch. Auch die Verluste des sauren Referenzzellstoffes an Reiß- und Berstfestigkeit lagen auf hohem Niveau, insbesondere wenn man die im Vergleich zum Magnefitzellstoff deutlich niedrigeren Ausgangswerte in die Betrachtungen einbezieht. Die mit Abstand geringsten Festigkeitsverluste traten in der Bleiche des halbsauren Sulfitzellstoffes auf.

Den unterschiedlich hohen Festigkeitseinbußen in der Bleiche zufolge ergibt sich eine andere Rangordnung für die gebleichten Zellstoffe. Der gebleichte halbsaure Sulfitzellstoff und der Magnefitzellstoff weisen ähnlich hohe Reiß- und Berstfestigkeiten auf, während der saure Referenzzellstoff doch deutlich schlechter abschneidet. In Bezug auf die Reißfestigkeit bzw. Reißlänge als wichtigste Festigkeitseigenschaft für Sulfitzellstoffen bedeutet dies, dass der Referenzzellstoff bei einem Mahlgrad von 30 °SR eine Reißlänge von 7 km aufweist, was

gegenüber entsprechenden Industriezellstoffen einen guten Wert darstellt. Die beiden anderen Zellstoffe verfügen aber bei gleichem Mahlgrad über eine Reißlänge von etwa 8 km.

In der Durchreißfestigkeit liegen der saure und der halbsaure Sulfitzellstoffe auf gleichem Niveau, während der Magnefitzellstoff deutlich abfällt (Abb. 38). Die Unterschiede in Reiß- und Durchreißfestigkeit der gebleichten Zellstoffe wirken sich auf die Gesamtfestigkeit der Zellstoffe dahingehend aus, dass der halbsaure Fichtenzellstoff am besten abschneidet (Abb. 39).

Aufgrund des vorgegebenen Zeitrahmens für die Untersuchungen und der Vielzahl an in die Untersuchungen einbezogenen Holzarten war es nicht möglich, den Einfluss alternativer Nadelhölzer auf den in unter verschiedenen Modifikationen durchgeführten Sulfitaufschluss systematisch zu untersuchen und die Aufschluss- und Bleichergebnisse sowie die Festigkeitsprüfung durch Wiederholungsversuche abzusichern. Die erhaltenen, in diesem Bericht dargestellten Ergebnisse haben daher nur exemplarischen Charakter. Dennoch konnten charakteristische Besonderheiten, die insbesondere mit dem Einsatz von Kiefernholz verknüpft sind, herausgearbeitet werden. Auch die mit der Modifikation des Sulfitverfahrens und dem Aufschluss auf höhere Kappazahlen verbundenen Effekte konnten aufgezeigt werden.

Die gewonnenen Ergebnisse liefern eine gute Grundlage für weitere, detailliertere Untersuchungen zum Einsatz alternativer Nadelhölzer im Sulfitverfahren unter sauren pH-Wertbedingungen. In weiterführenden Untersuchungen müsste besonderes Augenmerk auf die Rohstoffqualität gelegt werden. Gerade im Aufschluss von Kiefern-, aber auch von Douglasienholz spielen der Harzgehalt und der Gehalt an Kernholz eine große Rolle. Probleme sind aus bereits zuvor genannten Gründen vor allem im sauren Sulfitaufschluss zu erwarten, wenn Holzchargen mit hohem Harzgehalt oder Kernholzanteil verarbeitet werden. Das heißt auch, dass in solchen Untersuchungen nicht nur der Harzgehalt des eingesetzten Rohstoffes, sondern immer auch der Kernholzanteil bestimmt werden sollte.

3.6. Untersuchungen zum Sulfitaufschluss von Laubholz

3.6.1. Aufschluss von Buchenholz

In Mitteleuropa ist Buchenholz der klassische Laubholzrohstoff für die Sulfitzellstofferzeugung. Unter den Laubhölzern ist Buchenholz für den Sulfitaufschluss insofern auch prädestiniert, als dass der Aufschluss wegen des geringen Extraktstoffgehaltes des Buchenholzes keinerlei Schwierigkeiten bereitet. Trotz hoher Rohdichte von über $0,6 \text{ g/cm}^3$ (Mittelwert = $0,68 \text{ g/cm}^3$ ³¹) ist auch die Imprägnierung von Buchenholzhackschnitzeln unproblematisch. Die hohe Rohdichte der Buche ist sogar durchaus von Vorteil, weil Faserholz nach Volumen eingekauft wird und Buche unter den gängigen Rohstoffen für die Sulfitzellstofferzeugung mit Abstand das höchste Gewicht per Volumeneinheit aufweist. Die hohe Rohdichte der Buche bedeutet auch, dass die zur Herstellung einer definierten Menge an Zellstoff benötigte Holzmenge in Festmetern deutlich geringer ist als bei Einsatz von Fichte oder anderer in Frage kommender Laubhölzer ¹⁷. Auch die Zellstoffproduktion bezogen auf vorhandene Kocherkapazität ist deutlich höher, insbesondere im Vergleich zu Fichtenholz als dem klassischen Nadelholzrohstoff für die Sulfitzellstofferzeugung. Der günstige Preis für Buchenholz und die hohe Ergiebigkeit bezogen auf installierte Kocherkapazität, bzw. die hohe Kocherdurchsatzmenge, sind die Gründe dafür, dass man bestrebt ist, wenn keine Festigkeitsanforderungen dagegen stehen, eher Buche als Fichte für die Sulfitzellstoffproduktion einzusetzen. Buchensulfitzellstoff wird vor allem zur Herstellung holzfreier graphischer Papiere eingesetzt und verleiht diesen eine gute Oberflächenglätte und Formation sowie eine hohe Opazität, woraus letztlich eine gute Bedruckbarkeit resultiert.

Aufgrund dieser Vorzüge ist Buchenholz als Rohstoff für die Erzeugung von Sulfitzellstoffen durchaus attraktiv, und es besteht offenbar kein triftiger Grund auf alternative Laubhölzer auszuweichen, zumal Buche mit 15,2 % Flächenanteil der Baumarten in Deutschland die häufigste Laubholzbaumart darstellt ³⁶. Die temporäre Verknappung an Buchenwaldrestholz sowie der generelle Trend der verstärkten Holznutzung für andere Produktionslinien gibt aber natürlich reichlich Anlass, über den Einsatz anderer Laubhölzer zum Zwecke der Sulfitzellstoffproduktion nachzudenken. In diesem Zusammenhang sollte auch der Aspekt in die Überlegungen einbezogen werden, dass saurer Buchensulfitzellstoff leider nur über sehr mäßige Festigkeitseigenschaften verfügt. Es ist daher durchaus vorstellbar, dass die Beimengung eines anderen Laubholzes mit besseren fasermorphologischen Eigenschaften eine Verbesserung der Festigkeitseigenschaften bewirkt. Die mäßigen Festigkeiten des sauren Buchensulfitzellstoffes und die oftmals damit verbundene Limitierung im Einsatz für die Erzeugung hochwertiger Papierprodukte war ein Grund dafür, ebenso wie bei dem Sulfitaufschluss von Nadelholz, den halbsauren Sulfite- und den Magnesiumsulfitaufschluss mit in der Untersuchungen einzubeziehen.

Die Ergebnisse der sauren und halbsauren Magnesiumsulfitaufschlüsse mit Buche als alleinigem Rohstoff sind in der Tabelle 20 aufgelistet. Wie zuvor beim Aufschluss von Fichtenholz wurde das saure Sulfiteverfahren angewendet, um Referenzzellstoffe herzustellen, die in etwa die Qualität von industriell erzeugten Zellstoffen widerspiegeln sollen. Um jedoch zu vermeiden, dass in den im Labormaßstab durchgeführten Aufschlüssen Zellstoffe hergestellt werden, die möglicherweise niedrigere Festigkeiten aufweisen als gute Industriezellstoffe und somit eine untaugliche Referenz darstellen, wurde wiederum eine etwas höhere Kappazahl als industriell üblich angestrebt. Die beiden nach dem sauren Sulfiteverfahren hergestellten Referenzzellstoffe wiesen mit 16,6 bzw. 18,7 Kappazahlen im Zielbereich auf (Tabelle 20, CD 45, CD 46). Die dabei erhaltenen Ausbeuten betrugen 46-47 %/otro Holz.

Diese im Vergleich zu den entsprechenden Fichtensulfitaufschlüssen deutlich niedrigeren Ausbeuten erklären sich daraus, dass Laubhölzer wesentliche höhere Gehalte an Xylan aufweisen, welches weniger resistent gegenüber einem Abbau unter sauren Aufschlussbedingungen ist als das in höheren Mengen im Nadelholz vorkommende Glucomannan. Hinzu kommt, dass Buche im Vergleich zu anderen Laubhölzern einen relativ hohen Hemicellulosen- bzw. Xylangehalt aufweist (siehe auch Tabelle 2).

Bei den halbsauren Buchensulfitaufschlüssen mit einem pH-Wert der Aufschlusslösung um 2,3 wurden wiederum höhere Kappazahlen im Bereich von 30-40 angestrebt. In Entsprechung zu den Fichtensulfitkochungen wurde die maximale Aufschlussstemperatur zu diesem Zweck von 140 auf 150 °C angehoben. Bedingt durch die Erhöhung der Aufschlussstemperatur und wegen des angestrebten niedrigeren Aufschlussgrades konnte die Aufschlussdauer gegenüber den sauren Aufschlüssen drastisch verkürzt werden. Der halbsaure Aufschluss auf höhere Kappazahlen liefert höhere Gesamtausbeuten, wobei allerdings der Rejektanteil, auch bei sorgfältiger Imprägnierung der Hackschnitzel, mit Anstieg der Kappazahl im starken Maße zunimmt. Aus diesem Grund sollten Kappazahlen von 40 oder gar noch höher nicht angestrebt werden. Noch besser ist es, die Kappazahl auf maximal 35 zu begrenzen.

Tabelle 20: Aufschlussdaten für den sauren und halbsauren Sulfitaufschluss von Buchenholz

Versuchsnummer	CD 45	CD 46	CD 48	CD 6	CD 47	CD 7
Aufschlussverfahren	saures Sulfit		halbsaures Sulfit			
Holzart	Buche	Buche	Buche	Buche	Buche	Buche
Flottenverhältnis (ohne Holzwasser)	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Flottenverhältnis nach Dämpfen	3,86:1	3,86:1	3,83:1	3,80:1	3,79:1	3,78:1
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	24	24	18	17,1	18	17,1
Aktiv-MgO/atro Holz [%]	4,7	4,7	5,1	4,8	5,1	4,8
SO ₂ /MgO aktiv	5,1	5,1	3,5	3,6	3,5	3,6
Kochdauer bei Tmax [min]	255	225	170	160	150	140
Temperatur [°C]	140	140	150	150	150	150
SO ₂ -Verbrauch	73,1	71,6	68,1	67,5	64,4	63,3
pH-Wert Anfang	1,6	1,6	2,3	2,3	2,3	2,3
pH-Wert Ende	1,6	1,6	2,2	2,2	2,4	2,4
Gesamtausbeute [%]	46,2	47,0	47,9	47,9	50,1	50,7
Gutstoffausbeute [%]	46,1	46,9	47,3	47,3	49,0	46,9
Splitter [%]	0,1	0,1	0,6	0,6	1,2	3,7
Weißgrad [%ISO]	51,1	51,3	52,7	49,0	46,5	47,3
DCM-Extrakt [%]	0,24	0,27	0,32	0,40	0,38	0,31
Kappazahl	16,6	18,7	27,3	29,9	35,0	39,5

Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

Neben den sauren und halbsauren Sulfitaufschlüssen wurden auch vier Magnefitzellstoffe mit Einsatz von Buchenholz hergestellt. Die Ergebnisse dieser Kochungen sind der Tabelle 21 zu entnehmen. Da der Magnefitaufschluss wegen des höheren Anfangs-pH-Wertes unter wesentlich milderen Bedingungen abläuft als der halbsaure Sulfitaufschluss, ist es erforderlich, die Kochdauer deutlich zu verlängern, wenn bei gleicher Maximaltemperatur von 150 °C aufgeschlossen wird. In diesem Fall entsprach die Aufschlussdauer in etwa der Aufschlussdauer, die für den sauren Sulfitaufschluss gewählt worden war, obwohl höhere Kappazahlen angestrebt und auch erhalten wurden. In Bezug auf die Ausbeute liefert der Magnefitaufschluss von Buchenholz gegenüber dem sauren bzw. halbsauren Sulfitaufschluss keine Ausbeutevorteile. Analog zum halbsauren Aufschluss steigt der Splittergehalt mit steigender Kappazahl deutlich an, weshalb ein Aufschluss auf zu hohe Kappazahlen ebenfalls

nicht sinnvoll ist. Bemerkenswert ist, dass der Magnefitaufschluss von Buchenholz Zellstoffe mit deutlich höheren Weißgraden gegenüber den Zellstoffen aus den sauren und halbsauren Aufschlüssen liefert. Die erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen einer früheren Untersuchung, in welcher Buchenholz unter Anwendung des sauren Sulfite- und des Magnefitverfahrens jeweils auf Kappazahlen von etwa 30, 35 und 40 aufgeschlossen wurde ³².

Tabelle 21: Magnefitaufschluss von Buchenholz

Versuchsnummer	CD 29	CD 30	CD 27	CD 28
Aufschlussverfahren	Magnefit			
Holzart	Buche	Buche	Buche	Buche
Flottenverhältnis (ohne Holzwasser)	3:1	3:1	3:1	3:1
Flottenverhältnis nach Dämpfen	3,8:1	3,76:1	3,79:1	3,77:1
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	18	18	18	18
Aktiv-Mgo/atro Holz [%]	5,65	5,65	5,63	5,63
SO ₂ /MgO aktiv	3,18	3,18	3,2	3,2
Kochdauer bei Tmax [min]	280	260	260	240
Temperatur [°C]	150	150	150	150
SO ₂ -Verbrauch	73,0	69,3	65,4	62,7
pH-Wert Anfang	4,06	4,06	4,2	4,2
pH-Wert Ende	2,77	1,47	2,96	2,98
Gesamtausbeute [%]	47,4	45,4	50,5	50,5
Gutstoffausbeute [%]	47,2	45,2	49,8	49,2
Splitter [%]	0,2	0,2	0,7	1,3
Weißgrad [%ISO]	59,9	60	58,9	57,9
DCM-Extrakt [%]	0,29	0,21	0,28	0,25
Kappazahl	24,9	27,0	32,0	36,3

Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

3.6.2. Aufschluss von Birkenholz

Die Birke wird in Deutschland als Nebenholzart geführt und hat wirtschaftlich betrachtet nur eine geringe Bedeutung. In den nordischen Ländern hat die Birke hingegen eine große Verbreitung und wird auch als Rohstoff für die Herstellung von Sulfatzellstoff sehr geschätzt. Wegen des geringen Aufkommens in Deutschland kommt die Birke als alleiniger Rohstoff für die Sulfitzellstoffherzeugung praktisch nicht in Frage, allerdings könnte Birke durchaus in Beimischung zur Buche eingesetzt werden. Um jedoch die generelle Eignung von Birke für den Sulfitaufschluss unter sauren Bedingungen mit anschließender TCF-Bleiche zu untersuchen und charakteristische Unterschiede zur Verwendung von Buchenholz herauszuarbeiten, wurden zunächst verschiedene Birkensulfitaufschlüsse durchgeführt. Im Anschluss daran wurden Aufschlüsse durchgeführt, in denen Birke in geringen Anteilen dem Buchenholz zugemischt wurde.

Die Ergebnisse der durchgeführten Birkensulfitaufschlüsse sind in der Tabelle 22 zusammengefasst. Sie zeigen, dass Birkenholz etwas schwerer aufschließbar ist als Buchenholz und daher unter vergleichbaren Bedingungen etwas höhere Kappazahlen erhalten werden. Aus diesem Grund wurden auch zwei Magnefitaufschlüsse bei 160 °C durchgeführt,

um eine zu lange Aufschlussdauer zu vermeiden. Dies führte allerdings zu etwas zu niedrigen Kappazahlen außerhalb des Zielbereichs (CD 33, CD 34).

Die Ausbeuten der Birkensulfitkochungen liegen etwas höher als für vergleichbare Buchensulfitkochungen, die Weißgrade der Zellstoffe aber niedriger. Auffällig sind die sehr hohen Extraktstoffgehalte für die Magnefitzellstoffe. Der Extraktstoffgehalt des sauren Sulfitzellstoffs liegt im Vergleich dazu wesentlich niedriger. Bekanntermaßen weist Birkenholz einen hohen Gehalt an Fetten auf, die möglicherweise unter stärker sauren pH-Wert-Bedingungen teilweise hydrolytisch abgebaut werden.

Tabelle 22: Aufschlussdaten für die Magnesiumsulfitaufschlüsse von Birkenholz

Versuchsnummer	CD 19	CD 21	CD 22	CD 33	CD 34	CD 31	CD 32
Aufschlussverfahren	saures Sulfit	halbsaures Sulfit	Magnesit				
Holzart	Birke	Birke	Birke	Birke	Birke	Birke	Birke
Flottenverhältnis (ohne Holzwasser)	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Flottenverhältnis nach Dämpfen	3,87:1	3,89:1	3,84:1	3,86:1	3,86:1	3,88:1	3,91:1
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	24	18	18	18	18	18	18
Aktiv-MgO/atro Holz [%]	4,52	5,03	5,03	5,54	5,54	5,77	5,77
SO ₂ /MgO aktiv	5,32	3,57	3,57	3,25	3,25	3,14	3,14
Kochdauer bei Tmax [min]	225	160	140	130	150	260	240
Temperatur [°C]	140	150	150	160	160	150	150
SO ₂ -Verbrauch	72,6	64,8	65,2	58,6	66,1	64,8	64,5
pH-Wert Anfang	1,60	2,31	2,31	4,18	4,18	4,20	4,20
pH-Wert Ende	1,57	2,21	2,41	2,07	2,27	2,90	3,05
Gesamtausbeute [%]	48,2	52,1	53,5	48,1	50,5	52,9	53,2
Gutstoffausbeute [%]	48,2	51,7	52,5	47,9	50,3	52,6	52,2
Splitter [%]	0,1	0,4	1,0	0,2	0,2	0,3	1,0
Weißgrad [%ISO]	37,5	35,8	35,3	50,3	51,8	44,4	45,3
DCM-Extrakt [%]	0,62	0,85	1,10	1,45	1,53	0,93	1,05
Kappazahl	20,3	36,6	41,3	23,1	28,6	37,0	39,8

Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

3.6.3. Aufschluss von Buchenholz mit Beimischung von Birke

Um den Einfluss geringer Beimischungen von 5-10 % Birke in Buchensulfitkochungen zu untersuchen, wurden saure und halbsaure Sulfitaufschlüsse sowie Magnesitkochungen durchgeführt (Tabelle 23). Beim sauren Sulfitaufschluss waren mehrerer Anläufe nötig, bis Zellstoffe mit der angestrebten Kappazahl erreicht wurden. In den Kochungen CD 35 und CD 36 wurde ein zu hohes SO₂/MgO_{aktiv}-Verhältnis gewählt, mit der Folge, dass der Aufschluss zu scharf auf sehr niedrige Kappazahlen geführt wurde, während die Kochungen CD 37 und CD 38 wegen zu kurzer Kochdauer zu hohe Kappazahlen lieferten. Zu Vergleichszwecken wurden die Ergebnisse dieser Kochungen dennoch in die Tabelle 23 aufgenommen. Der Vergleich der Ergebnisse der sauren Sulfitkochungen auf den gewünschten Aufschlussgrad (CD 43, CD 44) sowie der halbsauren Sulfitkochungen und der Magnesitkochungen mit den Ergebnissen, die in diesen Aufschlüssen mit Buchenholz unter vergleichbaren Bedingungen erzielt wurden (Tabellen 20 und 22), lassen auf eine gewisse Retardierung des Aufschlusses durch den Zusatz von Birkenholz schließen. Auch die etwas höhere Kappazahl nach Magnesitkochung mit 10 % Birkenholzanteil gegenüber der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Kochung mit nur 5 % Birkenholzanteil, deutet dies an (Tabelle 23, CD 42 versus CD 41). Dieser Vergleich der Ergebnisse der Buchensulfitkochungen mit den entsprechenden Kochungen mit Zusatz von Birkenholz deuten auch an, dass der Zusatz von Birkenholz zu einer leichten Erhöhung der Ausbeute führt, sich aber andererseits negativ auf den Weißgrad und den Extraktstoffgehalt auswirkt. Insofern konnten

die Unterschiede in den Aufschlussergebnissen bei Einsatz von nur Buchenholz und von nur Birkenholz in den Ergebnissen der Aufschlüsse von Buche mit Beimischung von Birke in abgeschwächter Form wiedergefunden werden. Aufgrund der nur geringen Beeinflussung der Aufschlussergebnisse bei geringer Zumischung von Birkenholz zum Buchensulfitaufschluss kann vermutet werden, dass dies in der industriellen Praxis nicht zu schwerwiegenden Komplikationen führt. Dem etwas verzögerten Aufschluss kann durch etwas längere Kochdauer oder durch Intensivierung der Bleiche entgegengewirkt werden. Problematischer ist der hohe Extraktstoffgehalt der Birke bzw. des hergestellten Zellstoffs, der unter Umständen den Einsatz geeigneter Prozesschemikalien (Harzbekämpfungsmittel) erforderlich macht. Einschränkend muss angemerkt werden, dass die Beschaffenheit, insbesondere der Extraktstoffgehalt von Birkenholz stark schwanken kann, so dass der Zusatz von Birkenholz zunächst nur auf wenige Prozente begrenzt werden sollte.

Tabelle 23: Magnesiumsulfitaufschluss von Buchenholz mit Beimischung von Birke

Versuchsnummer	CD 36	CD 35	CD 44	CD 43	CD 37	CD 38	CD 40	CD 39	CD 42	CD 41
Aufschlussverfahren	saures Sulfit						halbsaures S.		Magnefit	
Holzeinsatz Buche : Birke	95/5	90/10	95/5	90/10	90/10	95/5	95/5	90/10	95/5	90/10
Flottenverhältnis (ohne Holzw.)	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Flottenverhältnis nach Dämpfer	3,93:1	3,94:1	3,86:1	3,85:1	3,92:1	3,94:1	3,88	3,88	3,9	3,89
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	24	24	24	24	24	24	18	18	18	18
Aktiv-MgO/atro Holz [%]	4,05	4,05	5,55	5,55	5,67	5,67	5,1	5,1	5,54	5,54
SO ₂ /MgO aktiv	5,33	5,33	4,32	4,32	4,22	4,22	3,52	3,52	3,24	3,24
Kochdauer bei Tmax [min]	225	225	280	280	225	225	150	150	260	260
Temperatur [°C]	140	140	140	140	140	140	150	150	150	150
SO ₂ -Verbrauch	71,6	69,8	65,0	64,6	60,3	63,2	64,8	65,5	68,1	71,7
pH-Wert Anfang	1,56	1,56	1,62	1,62	1,6	1,6	2,17	2,17	4,16	4,16
pH-Wert Ende	1,4	1,43	1,67	1,63	1,6	1,81	2,24	2,29	2,79	3,09
Gesamtausbeute [%]	45,8	46,7	48,3	48,5	50,7	51,2	52,7	53,2	51,8	53,2
Gutstoffausbeute [%]	45,8	46,6	48,3	48,5	50,2	50,8	49,8	51,4	51,2	51,6
Splitter [%]	0,06	0,11	0,04	0,01	0,5	0,4	2,9	1,9	0,7	1,6
Weißgrad [%ISO]	49,9	48,7	50,5	48,0	47,1	47,1	52,6	48,3	58,8	61,1
DCM-Extrakt [%]	0,43	0,40	0,38	0,33	0,52	0,38	0,22	0,39	0,46	0,38
Kappazahl	11,6	13,3	18,9	19,2	29,2	30,1	36,6	38,7	32,2	34,9

Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

3.6.4. Aufschluss von Pappelholz

Große natürliche Pappelbestände kommen vor allem in Kanada und Russland vor. Dort wird Pappelholz in großer Menge für die Sulfatzellstoffherzeugung verwendet. In Deutschland ist der Pappelbestand unbedeutend und dürfte unter 1% des gesamten Baumbestands ausmachen. Sie ist aber ein häufiger Bestandteil von Auwäldern und wird auch gerne als Flurgehölz angebaut. Andererseits könnten ertragreiche Pappelhybride - quasi als Pendant zu Eukalyptus - auf der nördlichen Hemisphäre in Schnellwuchsplantagen angebaut werden, um dem rasant steigenden Holzbedarf zu decken. Unter diesem Aspekt wurden bereits vor über 50 Jahren intensive Studien zur Eignung von Pappelholz für die Herstellung von sauren Sulfitzellstoffen durchgeführt, die viel versprechende Ergebnisse lieferten²⁻¹⁰. Noch wesentlich bessere Ergebnisse konnten später bei Anwendung eines alkalischen Sulfitverfahrens, dem ASAM-Prozess, erhalten werden^{43, 44}. Wie auch aus der Rohstoffanalyse der untersuchten Rohstoffe (Tabelle 1 und 2) hervorgeht, ist Pappelholz durch einen sehr hohen Cellulosegehalt und demzufolge niedrige Gehalte an Lignin und Hemicellulosen

gekennzeichnet. Wegen des geringen Ligningehaltes und der im Vergleich zu anderen Laubhölzern niedrigen Rohdichte und leichten Imprägnierbarkeit lässt sich Pappelholz verhältnismäßig leicht aufschließen. Die niedrige Rohdichte der Pappel von etwa $0,40 \text{ g/cm}^3$ ³¹ bedeutet allerdings auch, dass Pappel gerade gegenüber der Buche deutliche Nachteile in der Ergiebigkeit aufweist, weil auf das Volumen bezogen in etwa das 1,6-1,7-fache an Holz für die gleiche Produktionsmenge an Zellstoff eingesetzt werden muss. Eine Beimischung an Pappelholz im Aufschluss von Buche würde daher auch die Produktionskapazität vermindern und ist daher nicht sonderlich attraktiv. Aus diesem Grunde beschränkten sich die im Rahmen dieses Forschungsprojektes durchgeführten Untersuchungen zur Eignung von Pappelholz nur auf den Einsatz als alleinigem Rohstoff, um zu prüfen, inwieweit Pappelholz für die verschiedenen Modifikationen des Magnesiumsulfidverfahrens geeignet wäre, falls es durch Anbau in Schnellwuchsplantagen in ausreichender Menge in Deutschland zur Verfügung stünde.

Die Ergebnisse der sauren Pappelsulfitaufschlüsse sind in den Tabellen 24-25 aufgeführt. Die für die Untersuchungen eingesetzte Hackschnitzelcharge stammte aus Österreich, wo Pappelholz prozentual häufiger vorkommt und auch als Zumischung in Magnesiumsulfidkochungen zum Einsatz kommt.

Tabelle 24: Saurer Sulfitaufschluss von Pappelholz

Versuchsnummer	CD 75	CD 76	CD 73	CD 74	CD 71	CD 72
Holzart	Pappel	Pappel	Pappel	Pappel	Pappel	Pappel
Aufschlussverfahren	saures Sulfid					
Holzeinsatz [g]	800	800	800	800	800	800
Flottenverhältnis (inkl. Holzwasser)	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	24	24	24	24	24	24
Aktiv-MgO/atro Holz [%]	4,82	4,82	4,71	4,71	4,64	4,64
SO ₂ /MgO aktiv	4,94	4,94	5,1	5,1	5,17	5,17
Kochdauer bei Tmax [min]	250	230	210	200	180	180
Temperatur [°C]	140	140	140	140	140	140
SO ₂ -Verbrauch	61,7	55,7	58,3	57,8	54,2	57,3
pH-Wert Anfang	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
pH-Wert Ende	1,7	1,7	1,8	1,8	1,7	1,8
Gesamtausbeute [%]	54,9	56,8	56,0	56,6	57,6	57,9
Gutstoffausbeute [%]	54,6	56,4	55,7	56,3	57,4	57,5
Splitter [%]	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4
Weißgrad [%ISO]	49,7	49,3	52,8	52,3	49,4	47,6
DCM-Extrakt [%]	0,65	0,68	0,63	-	-	0,60
Kappazahl	21,5	26,1	26,2	27,2	31,4	31,4

Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

Für den sauren Aufschluss von Pappelholz wurde anfänglich eine zu kurze Aufschlussdauer gewählt (Tabelle 24, CD 71, CD 72), weil davon ausgegangen wurde, dass Pappelholz wesentlich leichter aufschließbar ist als Buchenholz. Diese Kochungen CD 71 und CD 72 mit einer Aufschlussdauer von 180 min. bei 140 °C wurden (versehentlich) unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die gute Übereinstimmung in Aufschlussgrad und Ausbeute sind ein Indiz für eine gute Reproduzierbarkeit der in mit Programmreglern ausgerüsteten MK-Kochern durchgeführten Aufschlussversuche. Die Aufschlussdauer wurde anschließend

sukzessive verkürzt. Dabei mussten wir feststellen, dass sich die uns zur Verfügung stehende Pappelcharge nicht leichter als Buchenholz aufschließen ließ. Bei Einsatz von jüngeren Pappeln aus Schnellumtriebsplantagen dürfte die Aufschließbarkeit aber wesentlich besser sein.

Die wesentlich höheren Ausbeuten der Pappelaufschlüsse im Vergleich zu den Buchenholzaufschlüssen entsprachen den Erwartungen und können auf den hohen Cellulosegehalt des Pappelholzes zurückgeführt werden. Durch diese hohen Ausbeuten bezogen auf den Holzeinsatz kann der mit der niedrigen Rohdichte verbundene Nachteil der niedrigeren Kocherausbeute unter industriellen Bedingungen teilweise kompensiert werden.

Tabelle 25: Halbsaurer Sulfit und Magnefitaufschluss von Pappelholz

Versuchsnummer	CD 67	CD 68	CD 69	CD 65	CD 66	CD 64	CD61	CD 62
Holzart	Pappel	Pappel	Pappel	Pappel	Pappel	Pappel	Pappel	Pappel
Aufschlussverfahren	halbsaures Sulfit			Magnefit				
Holzeinsatz [g]	800	800	800	800	800	800	800	800
Flottenverhältnis (inkl. Holzwasser)	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	18	18	18	18	18	18	18	18
Aktiv-MgO/atro Holz [%]	5,49	5,49	5,18	5,77	5,77	5,71	5,64	5,64
SO ₂ /MgO aktiv	3,28	3,28	3,46	3,12	3,12	3,15	3,18	3,18
Kochdauer bei Tmax [min]	220	200	180	315	295	275	230	210
Temperatur [°C]	150	150	150	150	150	150	150	150
SO ₂ -Verbrauch	63,8	60,9	62,5	63,1	60,1	57,3	55,1	50,9
pH-Wert Anfang	2,3	2,3	2,3	4	4	4	4	4
pH-Wert Ende	2,4	2,3	2,4	3,1	3,1	3,0	3,1	3,1
Gesamtausbeute [%]	56,3	57,4	57,4	57,9	58,3	59,5	59,4	62,2
Gutstoffausbeute [%]	56,0	59,9	57,1	57,7	58,1	59,0	57,5	56,5
Splitter [%]	0,3	0,5	0,4	0,2	0,2	0,5	1,9	5,7
Weißgrad [%ISO]	54,5	52,3	50,4	52,1	53,2	56,2	51,2	53,1
DCM-Extrakt [%]	0,51	0,53	0,60	0,54	0,53	0,58	0,48	0,48
Kappazahl	26,7	29,5	36,6	34,9	37,1	42,0	49,5	51,5

Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

Die deutlich höheren Ausbeuten bei Einsatz von Pappelholz werden auch durch die halbsauren Sulfit- und die Magnefitkochungen auf höhere Kappazahlen bestätigt (Tabelle 25). In Bezug auf den Weißgrad liefert Pappel als Rohstoff gegenüber Buche nur leichte Vorteile. Auch diesbezüglich dürfte Holz aus Schnellwuchsplantagen zu besseren Werten führen. Gegenüber den Buchensulfitzellstoffen sind die DCM-Extraktwerte der Pappelzellstoffe deutlich erhöht, was aufgrund der Rohstoffanalyse zu erwarten war. Allerdings liegen die Werte nicht auf dem sehr hohen Niveau der halbsauren Birkensulfit- und Magnefitzellstoffe.

3.6.5. Aufschluss von Eukalyptusholz

Als weiterer Rohstoff wurde *Eukalyptus globulus* ausgewählt. Bei dem für die Untersuchungen herangezogenen Ausgangsmaterial handelte es sich um lufttrockene Hackschnitzel aus Chile. Die Entscheidung, diesen Rohstoff mit zu untersuchen, wurde getroffen, weil wiederholt lufttrockene Eukalyptushackschnitzel aus Südamerika zu günstigen Preisen in Europa angeboten wurden und nur spärliche Erfahrungen über die Eignung für den Sulfitaufschluss zur Herstellung von Papierzellstoffqualitäten vorliegen.

Eine Option bestand darin, Eiche statt Eukalyptus als weitere Laubholzart auf ihre Eignung für das Magnesiumsulfitverfahren zu testen. Mit einem Flächenanteil von 9,8 % ist sie in

Deutschland die zeithäufigste Laubholzbaumart, allerdings liegt der jährliche Einschlag an Eiche prozentual deutlich niedriger. Gegen die Nutzung von Eiche spricht der hohe Ligningehalt von fast 30 %³¹, der hohe Gerbstoffgehalt im Kernholz sowie die hohe Anzahl an Thyllen, die die Wegbarkeit bei der Imprägnierung stark beeinträchtigen. Demzufolge wurden in einer früheren Untersuchung für den sauren Sulfite- und den Magnefitaufschluss von Eiche niedrige Ausbeuten und hohe Splittergehalte bei geringem Aufschlussgrad erhalten. Da die Eichenholzfasern eine geringe Faserlänge bei hohem Durchmesser besitzen⁴⁵ und somit einen für die Zellstoffherzeugung ungünstigen niedrigen Schlankheitsgrad aufweisen, wurden zudem für beide Aufschlussvarianten sogar schlechtere Werte für die Reißfestigkeit erhalten als bei Einsatz von Buchenholz¹⁶. Aus diesen Gründen wurde Eichenholz nicht als Rohstoff berücksichtigt, sondern stattdessen Eukalyptus als weitere Laubholzart mit in die Untersuchungen einbezogen.

Es ist natürlich bekannt, dass Eukalyptus, speziell *E. globulus*, ein ausgezeichneter Rohstoff für die Herstellung von Sulfatzellstoffen ist. Andererseits ist aber auch bekannt, dass dieser Rohstoff für die Herstellung von sauren Sulfitepapierzellstoffen nicht sonderlich geeignet ist, da derartige Sulfitezellstoffe sehr bindungsarm sind und daher durch eine geringe Reißfestigkeit gekennzeichnet sind. Im Vergleich zu sauren Buchensulfitezellstoffen weisen entsprechende Eukalyptuszellstoffe zwar höhere Opazitäten und spezifische Volumina auf, in Bezug auf die Reißlänge schneiden sich aber ähnlich schlecht ab. Da von dem Rohstoff nur eine begrenzte Menge zur Verfügung stand und keine Informationen über die Eigenschaften von aus Eukalyptusholz hergestellten Magnefitezellstoffen erhältlich sind, wurden deshalb ausschließlich Magnefitkochungen durchgeführt (Tabelle 26).

Tabelle 26: Magnefitaufschluss von *Eukalyptus globulus*

Versuchsnummer	CD 81	CD 82	CD 84	CD 87	CD 88	CD 85	CD 86	CD 79	CD 80	CD 77	CD 78
Holzart	Eukalypt.	Eukalypt.	Eukalypt.	Eukalypt.	Eukalypt.	Eukalypt.	Eukalypt.	Eukalypt.	Eukalypt.	Eukalypt.	Eukalypt.
Aufschlussverfahren	Magnefit										
Holzeinsatz [g]	900	900	900	1000	1000	900	900	900	900	900	900
Flottenverhältnis (inkl. Holzw.)	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
Gesamt-SO ₂ /atro Holz [%]	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Aktiv-MgO/atro Holz [%]	5,86	5,86	5,81	5,58	5,58	5,71	5,81	5,69	5,69	5,71	5,71
SO ₂ /MgO aktiv	3,07	3,07	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,16	3,16	3,15	3,15
Kochdauer bei Tmax [min]	300	280	230	280	240	200	170	300	280	260	240
Temperatur [°C]	155	155	155	150	150	155	155	150	150	150	150
SO ₂ -Verbrauch	85,8	97,8	79,3	65,1	58,7	65,6	58,7	61,6	60,9	55,1	52,4
pH-Wert Anfang	4,19	4,19	4,18	4,04	4,04	4,19	4,19	4,17	4,17	4,2	4,2
pH-Wert Ende	2,30	2,01	2,30	2,84	2,86	2,56	2,56	2,69	2,57	2,77	2,9
Gesamtausbeute [%]	52,6	53,0	53,9	54,8	56,6	56,6	57,7	57,0	57,7	58,7	59,1
Gutstoffausbeute [%]	50,8	49,1	49,5	54,1	55,4	51,3	48,8	54,8	53,8	53,8	54,8
Splitter [%]	1,8	3,9	4,4	0,7	1,2	5,3	8,9	2,2	3,9	4,9	4,3
Weißgrad [%ISO]	49,3	41,0	41,4	53,3	52,9	44,1	42,3	48,0	49,5	47,9	49,7
DCM-Extrakt [%]	0,03	0,06	0,18	0,14	0,17	0,19	0,18	0,05	0,02	0,25	0,29
Kappazahl	20,4	23,8	27,1	31,0	37,4	37,4	37,7	44,1	45,5	49,9	52,6

Dämpfen: 30 min

Aufheizmodus: 30 min auf 90 °C, 90 min Imprägnierung bei 90 °C, 90 min auf Tmax

Die ersten Magnefitkochungen mit diesem Rohstoff bei einer Aufschlusstemperatur von 150 °C lieferten trotz langer Kochdauer sehr hohe Kappazahlen (Tabelle 25, CD 77-CD 80). Dies lag auch daran, dass der eingestellte pH-Wert deutlich über 4 lag. Durch einen zu hohen pH-Wert wird der Magnefitaufschluss stark verzögert und erfordert daher eine höhere Aufschlusstemperatur. Durch Anhebung der Aufschlusstemperatur auf 155 °C, aber auch durch Einstellung eines niedrigeren Anfangs-pH-Wertes konnte der Aufschlussgrad in den nachfolgenden Aufschlüssen deutlich erhöht werden. Im Vergleich zur Buche war die Aufschließbarkeit jedoch schlechter, was sicherlich auch an der Verwendung von luftgetrocknetem Holz gelegen hat. Auch der hohe, teilweise sehr hohe Splittergehalt kann auf

die Verwendung von luftgetrocknetem Holz zurückgeführt werden. Wie aus den Daten der Rohstoffanalyse (Tabelle 2) hervorgeht, weist *Eukalyptus globulus* gegenüber Buche einen deutlich höheren Cellulosegehalt auf. Dies wirkt sich positiv auf die Gesamtausbeute auf, die um etwa 5 % höher liegt als für entsprechende Buchenmagnetitkochen. Wegen des hohen Splitteranfalls fällt der Ausbeutegewinn an Gutstoff jedoch deutlich geringer aus. Für die aus *E. globulus* hergestellten Zellstoffe wurden stark abweichende Weißgrade zwischen 41 und 53 % ISO erhalten. Diese liegen aber allesamt deutlich niedriger als die Weißgrade der Buchenmagnetitzellstoffe. Wie die niedrigen Werte für den DCM-Extrakt ausweisen, ist der Einsatz von *E. globulus* (luftgetrocknet) im Sulfitaufschluss im Hinblick auf störende Extraktstoffe unkritisch. Da die Entrindung von Eukalyptusholz Schwierigkeiten bereitet, könnten phenolische Inhaltsstoffe der Rinde aber prinzipiell zu Problemen im Sulfitaufschluss führen.

3.7. Festigkeiten der ungebleichten Laubholzzellstoffe

3.7.1. Morphologische Daten der eingesetzten Laubhölzer

Die technologischen Eigenschaften von Laubholzzellstoffen sind in wesentlich stärkerem Maße von der morphologischen Beschaffenheit des Rohstoffes abhängig als bei den Nadelhölzern. Dies liegt zum einen an der stärkeren Zelldifferenzierung mit Tracheiden („Fasern“), Gefäßen, longitudinales Parenchym und Markstrahlen, zum anderen an den stärker ausgeprägten Unterschieden in der Fasermorphologie. In der Tabelle 27 sind aus verschiedenen Literaturstellen^{16, 45, 46} extrahierte Daten zur Morphologie der untersuchten Laubhölzer zusammengestellt. Diese Daten stellen ungefähre Mittelwerte dar und sind nur als Anhaltswerte zu betrachten, da die Zellartenzusammensetzung und Morphologie zwischen einzelnen Bäumen und auch im Baum starken Schwankungen unterliegen, wobei insbesondere die Wuchsbedingungen und das Baumalter starken Einfluss haben.

Tabelle 27: Morphologische Daten der in den Aufschlüssen eingesetzten Laubhölzer^{16, 45, 46}

	Buche <i>Fagus sylvatica</i>	Birke <i>Betula verrucosa</i>	Pappel <i>Populus tremula</i>	Eukalyptus <i>Eukalyptus globulus</i>
Rohdichte (g/cm ³)	0,68	0,61	0,45	0,52
Faseranteil (Vol.-%)	40	65	60	60
Faserlänge (µm)	800	1000	1300	1000
Faserdicke (µm)	14,6	13,8	21,4	14,3
Wanddicke, 2w (µm)*	7,5	5,3	4,3	5,6
Lumen (µm)	7,1	8,5	15,0	8,7
Wandigkeit, 2W/L**	1,06	0,62	0,29	0,64
Schlankheitsgrad ***	54,8	72,5	61,0	69,9

* 2w = zweifache Wanddicke; ** = Runkelfaktor = Quotient aus zweifache Wanddicke zu Lumen; *** = Faserlänge zu Faserdicke

Starke Unterschiede zwischen den eingesetzten Rohstoffen sind nicht nur in Bezug auf die Rohdichte und den Faseranteil, sondern auch in Bezug auf die Faserdimensionen und den davon abgeleiteten Kennzahlen, dem Runkelfaktor und dem Schlankheitsgrad, gegeben. Diese Unterschiede haben natürlich einen starken Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften der aus diesen Rohstoffen hergestellten Zellstoffe. Bezüglich der Dimensionen liefern Pappel- und Buchenfasern die gegensätzlichen Extremwerte. Die großlumigen, aber dünnwandigen Pappelfasern mit niedrigem Runkelfaktor kollabieren sehr leicht und bilden bändchenförmige, flexible Fasern mit hoher Bindungsfläche aus. Demzufolge weisen daraus hergestellte Papiere eine hohe Dichte, eine niedrige Opazität und hohe Reiß- und Berstfestigkeitswerte auf. Im

Gegensatz dazu sind die Buchenfasern sehr dickwandig und englumig. Aufgrund des daraus resultierenden hohen Runkelfaktors bleibt die Röhrenform der Fasern nach dem Aufschluss weitgehend erhalten, was zu voluminösen Papieren und guter Opazität führt. Wegen der Röhrenform der steifen Fasern und ihrer hohen Steifigkeit ist die für Zwischenfaserbindungen verfügbare Faserfläche gering, was sich im Zusammenwirken mit dem geringen Faseranteil und der geringen Faserlänge in niedrigeren Werten für Reiß- und Berstfestigkeit niederschlägt.

3.7.2. Festigkeiten der Buchenzellstoffe

Die Festigkeitseigenschaften ausgewählter Buchenzellstoffe sind in den Abbildungen 40-43 zusammengefasst. Für die LH-Zellstoffe wird auf die Präsentation der Festigkeiten im Tear/Tensile-Plot verzichtet, da diese Ergebnisdarstellung für LH-Zellstoffe wenig aussagekräftig ist.

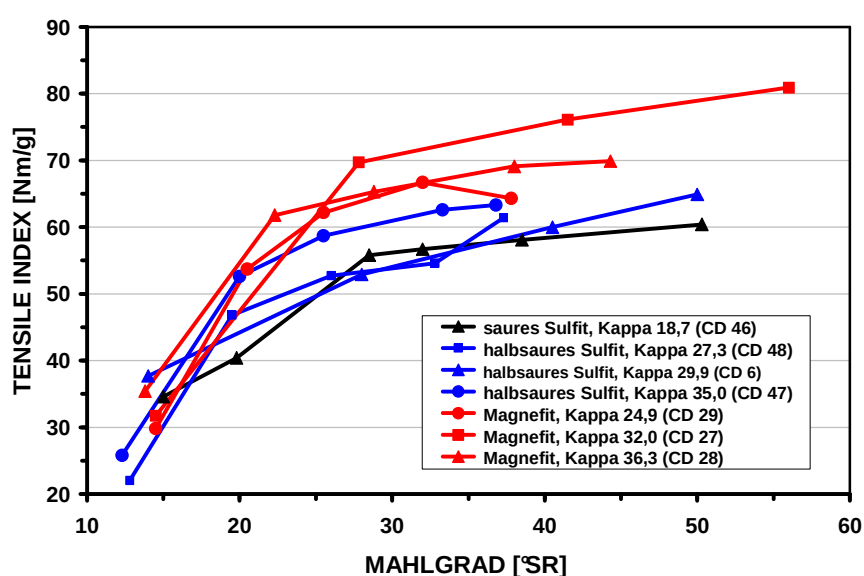


Abbildung 40: Reißfestigkeit der Buchensulfitzellstoffe

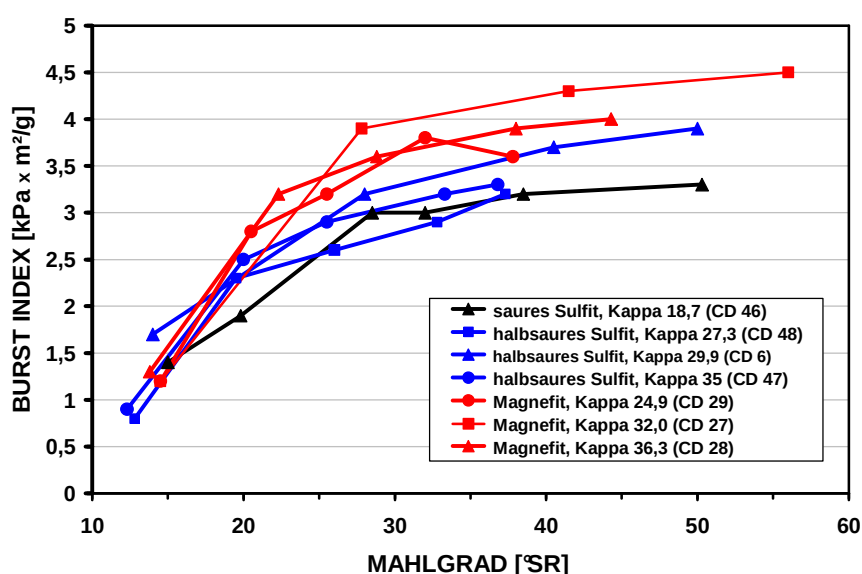


Abbildung 41: Berstfestigkeit der Buchensulfitzellstoffe

Der nach dem sauren Sulfithverfahren hergestellte Referenzzellstoff mit einer Kappazahl von 18,7 (CD 46) liegt hinsichtlich der Reißfestigkeit mit Werten zwischen 55-60 Nm/g bzw. mit Reißlängen zwischen 5,5-6 km bei 30 °SR auf dem Niveau industriell erzeugter Buchensulfitzellstoffe (Abbildung 40). Für die halbsauren Sulfitzellstoffe mit Kappazahlen unter 30 wurden entsprechende Werte ermittelt. Nur beim Aufschluss auf eine höhere von 35 konnte im halbsauren Aufschluss eine Festigkeitssteigerung auf über 6 km erzielt werden (CD 47). Dahingegen weisen aller Magnefitzellstoffe deutlich bessere Reißlängen von 6,5 bis über 7 km bei einem Mahlgrad von 30 °SR auf. Dies ist auch für den Magnefitzellstoff mit der niedrigsten Kappazahl von 25 der Fall (CD 29). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen, die mit Einsatz der Nadelhölzer erzielt wurden, und bestätigt, dass der Magnefitaufschluss gegenüber dem sauren oder halbsauren Sulfitaufschluss reißfestere Zellstoffe liefert.

Beim Vergleich der Berstfestigkeitswerte der Buchenzellstoffe wird eine entsprechende Anordnung der Zellstoffe erhalten (Abb. 41). Die Magnefitzellstoffe heben sich deutlich vom Referenzzellstoff, aber auch von den halbsauren Sulfitzellstoffen mit gleichem Kappazahlniveau ab. Dahingegen liefert die Gegenüberstellung der Durchreißfestigkeitswerte ein indifferentes Bild. Die niedrigste Durchreißfestigkeit des Magnefitzellstoffes CD 27 steht dabei wegen der gegenläufigen Entwicklung von Reiß- und Durchreißfestigkeit aber im Einklang mit der höchsten Reißlänge dieses Zellstoffes (Abb. 42).

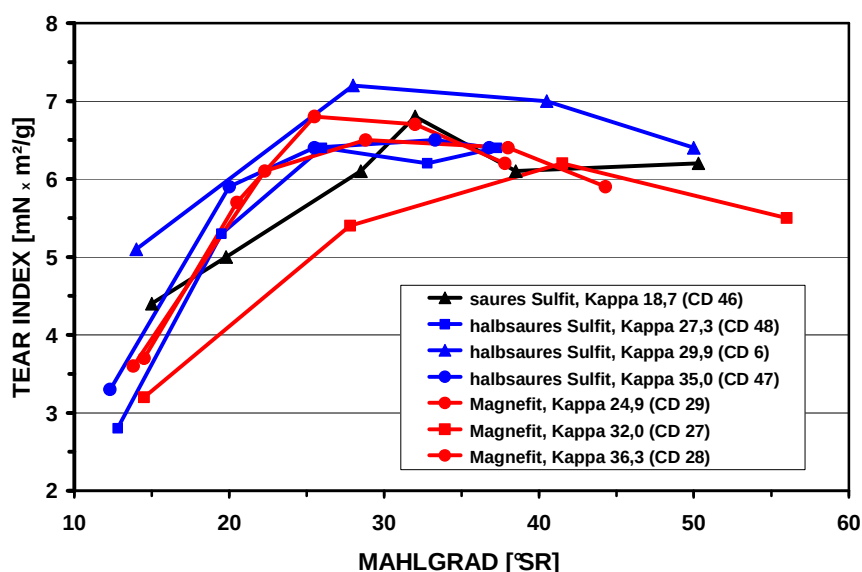


Abbildung 42: Durchreißfestigkeit der Buchensulfitzellstoffe

3.7.3. Festigkeiten der Birkenzellstoffe

Bekanntermaßen ist Birke ein sehr guter Rohstoff für den Sulfataufschluss und daraus hergestellte Sulfatzellstoffe zeichnen sich durch hohe Werte für die Festigkeiten aus, welche im Wesentlichen durch die Faser-zu-Faser-Bindungen geprägt werden. Dass aus Birkenholz hergestellte Zellstoffe über gute Festigkeitseigenschaften verfügen, erklärt sich aus den in Tabelle 28 aufgeführten morphologischen Daten. Im Vergleich zu anderen Laubhölzern weist Birkenholz einen recht hohen Anteil an Fasern mit hohem Schlankheitsgrad aus. Gegenüber der Buche sind die Fasern länger und der Runkelfaktor liegt niedriger, was vermuten lässt, dass die aus Birkenholz erzeugten Sulfitzellstoffe gegenüber den analogen Buchenzellstoffen

deutliche Vorteile hinsichtlich der Reiß- und Berstfestigkeit aufweisen sollten. Aus den Abbildungen 43 und 44 geht eindeutig hervor, dass dies auch zweifelsfrei der Fall ist. Sogar die Durchreißfestigkeit liegt etwas höher (Abb. 45), was in erster Linie auf die längeren Fasern und den höheren Faseranteil zurückzuführen ist, aber auch bei niedrigem Mahlgrad darin begründet ist, dass die Fasern wegen des besseren Faserbindungsvermögens stärker in der Matrix des Prüfblattes eingebunden sind und sich somit beim Prüfvorgang nicht so leicht herausziehen lässt.

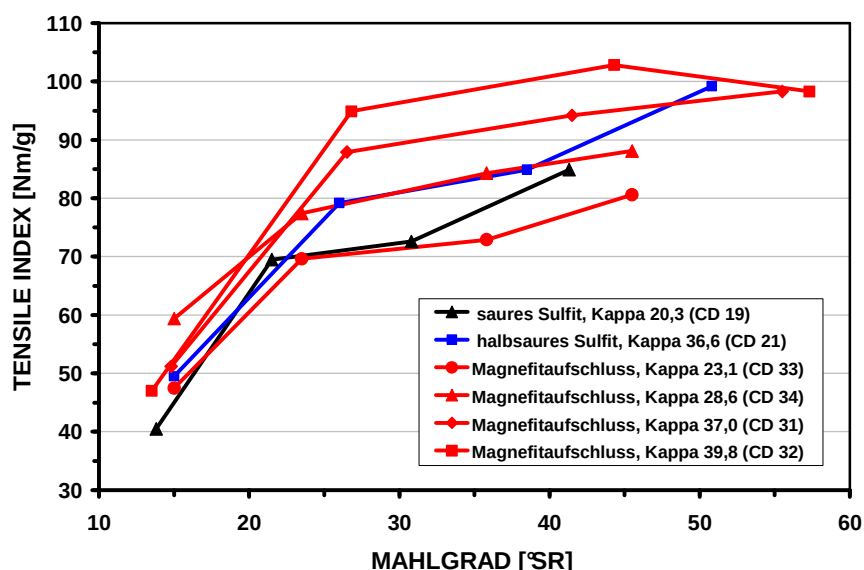


Abbildung 43: Reißfestigkeit der Birkensulfitzellstoffe

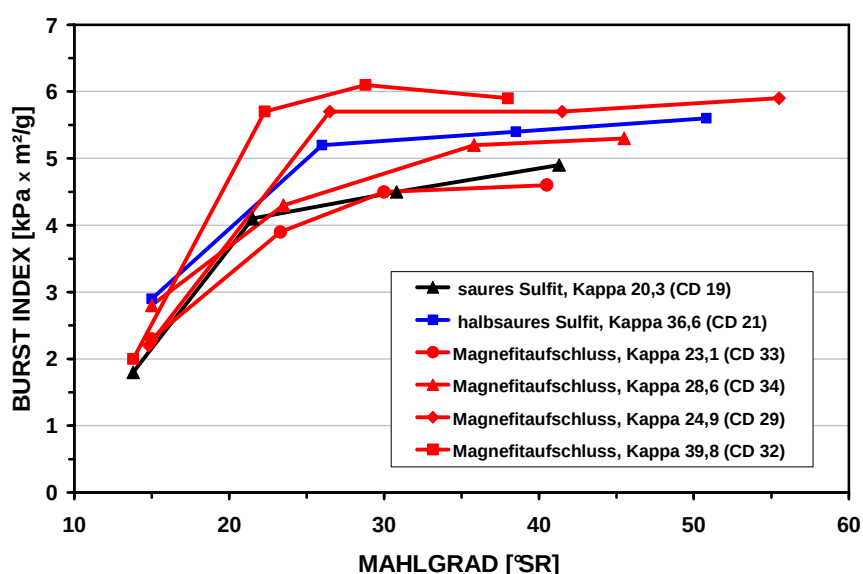


Abbildung 44: Berstfestigkeit der Birkensulfitzellstoffe

In Bezug auf die Festigkeiten der nach den unterschiedlichen Magnesiumsulfitverfahren hergestellten Zellstoffe können entsprechenden Aussagen wie für den Aufschluss von Buchenholz getroffen werden. Auch beim Aufschluss von Birkenholz liefert das Magnefitverfahren auf hohe Kappazahlen die mit Abstand besten Werte für Reiß- und Berstfestigkeit.

Anhand des Zellstoffes *CD 38* ist allerdings klar zu erkennen, dass dieser Festigkeitsvorteil gegenüber dem Referenzzellstoff gänzlich verloren gehen kann, wenn der Magnefitaufschluss auf eine zu niedrige Kappazahl geführt wird (siehe auch ⁴²). Der deutliche Festigkeitsvorteil der Magnefitzellstoffe - auch gegenüber dem unter halbsauren Bedingungen aufgeschlossenen Zellstoff mit hoher Kappazahl (*CD 21*) - ist nur dann gegeben, wenn der Aufschluss bei noch hoher Kappazahl abgebrochen wird. So kann die Reißlänge bei 30 °SR gegenüber dem sauren Referenzzellstoff um über zwei Kilometer auf 9 km gesteigert werden, obwohl dieser im Vergleich zum entsprechenden Buchenzellstoff (*CD 45*) mit einer Reißlänge von 7 km bereits ein beachtliches Festigkeitsniveau aufweist. Die deutliche Überlegenheit der Birkensulfitzellstoffe gegenüber den Buchenzellstoffen in Bezug auf die Reißfestigkeit wird vor allem daran deutlich, dass alle hergestellten Birkenzellstoffe bei 30 °SR eine Reißlänge von über 7 km aufwiesen, während dies bei den Buchensulfitzellstoffen nur bei einem der Magnefitzellstoffe der Fall war.

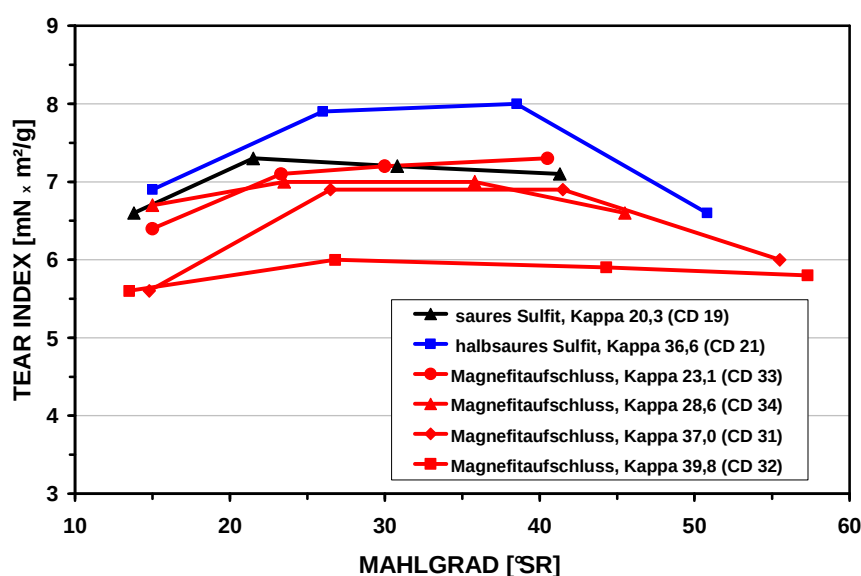


Abbildung 45: Durchreißfestigkeit der Birkensulfitzellstoffe

Die stark ausgeprägten Unterschiede zwischen Buchen- und Birkenzellstoffe in der Reißfestigkeit, der wichtigsten Festigkeitseigenschaft für unter sauren pH-Wertbedingungen erzeugte Sulfitzellstoffe, werden ganz besonders deutlich, wenn die Festigkeiten der Zellstoffe in einem Diagramm gegenübergestellt werden, wie dies in Abb. 46 für die sauren und halbsauren Zellstoffe und in Abb. 47 für die Magnefitzellstoffe praktiziert wurde. Bereits beim (halb)sauren Sulfitaufschluss ist ein enormes Potential zur Festigkeitssteigerung durch Einsatz von Birken- statt Buchenholz zu erkennen. Das Potential zur Erhöhung der Reißlänge ist aber noch weitaus höher, wenn das Magnefitverfahren angewendet wird. Die Staffelung der Kurven für die gegen den Mahlgrad aufgetragene Reißfestigkeit der Birkenmagnefitzellstoffe zeigt zudem, dass die Festigkeitserhöhung durch Einsatz von Birken- statt Buchenholz beträchtlich gesteigert werden kann, wenn der Aufschlussgrad verringert wird und somit Zellstoffe mit hohen Kappazahlen zwischen 30 und 40 erhalten werden.

Diese Birkenmagnefitzellstoffe mit hoher Kappazahl weisen übrigens auch deutlich höhere Reißlängen auf als unter den üblichen industriellen Bedingungen aufgeschlossene saure Fichtensulfitzellstoffe.

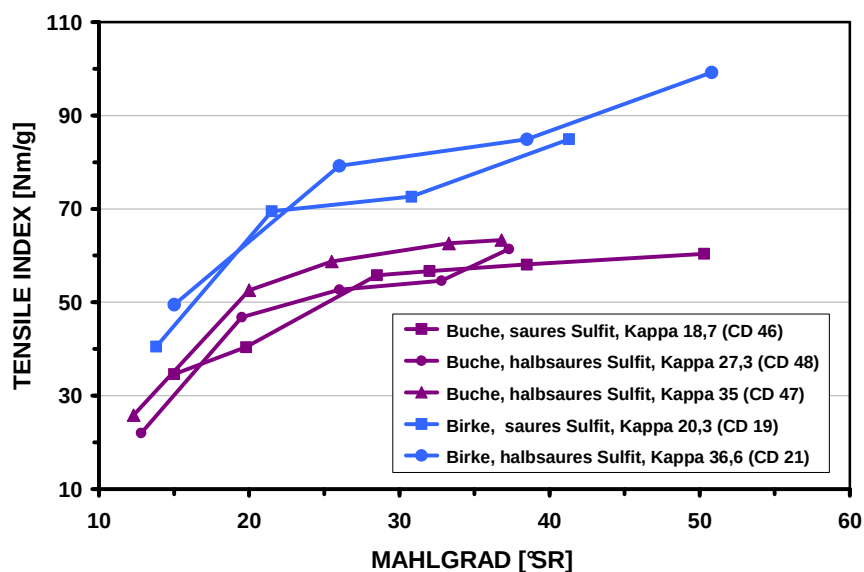


Abbildung 46: Vergleich der Reißfestigkeit der sauren und halbsauren Buchen- und Birken-Sulfitzellstoffe

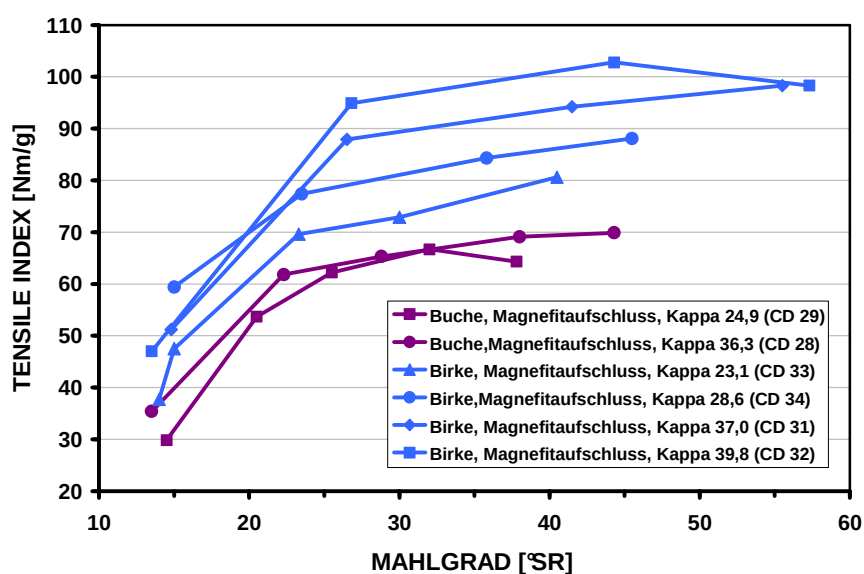


Abbildung 47: Vergleich der Reißfestigkeit der Buchen- und Birken-Magnefitzellstoffe

3.7.4. Festigkeiten der mit Beimischung von Birke hergestellten Buchensulfitzellstoffe

Wegen der begrenzten Verfügbarkeit von Birkenholz in Deutschland kommt der alleinige Einsatz dieses Rohstoffes für deutsche Sulfitzellstoffwerke nicht in Frage. Die Ergebnisse der Buchenholzaufschlüsse mit Beimischung von Birkenholz haben aber gezeigt, dass durchaus in Betracht gezogen werden kann, nur 5 bis 10 % Birkenholz zuzusetzen, allerdings nur, wenn der hohe Extraktstoffgehalt des Birkenholzes zu keinen ernsthaften Komplikationen führt.

Die deutlich besseren Festigkeitswerte der hergestellten Birkensulfitzellstoffe lassen vermuten, dass sich bereits die Zumischung kleiner Mengen an Birkenholz positiv auf die Festigkeitseigenschaften auswirken könnte. Aus diesem Grunde wurden einige der aus Buche/Birke hergestellten Zellstoffe auf ihre Festigkeiten hin untersucht. Zum einen werden die hergestellten sauren Sulfitzellstoffe miteinander verglichen (Abb. 48), zum anderen wurden Zellstoffe ausgewählt und miteinander verglichen, die im halbsauren Sulfitaufschluss oder im Magnefitaufschluss auf hohe Kappazahlen aufgeschlossen worden waren (Abb. 49).

Aus Abbildung 48 geht hervor, dass bereits geringe Zugaben an Birkenholz in der Größenordnung von 5 bis 10 % zu einem eindeutig feststellbaren Anstieg in der Reißlänge führen. Dies wird anhand der hohen Reißlänge des sauren Birkenzellstoffes verständlich, der zu Vergleichsgründen in der Abbildung 48 mit aufgeführt ist.

Dass derart geringe Beimengungen von Birkenholz im Aufschluss von Buchenholz einen klar ausgeprägten Einfluss auf die Reißfestigkeit haben, kann dadurch begründet werden, dass die Birkenfasern länger und vor allem flexibler sind (geringere Zellwanddicke, geringere Wandigkeit) als die Buchenfasern, so dass mehr Kontaktstelle zwischen den Fasern gegeben sind und sich dadurch vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen aufbilden können.

Auch der Vergleich der halbsauren Sulfitzellstoffe und der Magnefitzellstoffe, die zu 100 % aus Buchenholz oder mit 5- bzw. 10 % Birkenholzanteil hergestellt worden waren, zeigt den positiven Effekt der Zumischung geringer Mengen an Birkenholz eindeutig (Abb. 49).

In Hinblick auf die Problematik, dass Buchensulfitzellstoffe oftmals zu geringe Festigkeiten aufweisen, ist es somit durchaus erwägenswert, geringe Mengen an Birke zum Buchensulfitaufschluss zuzusetzen.

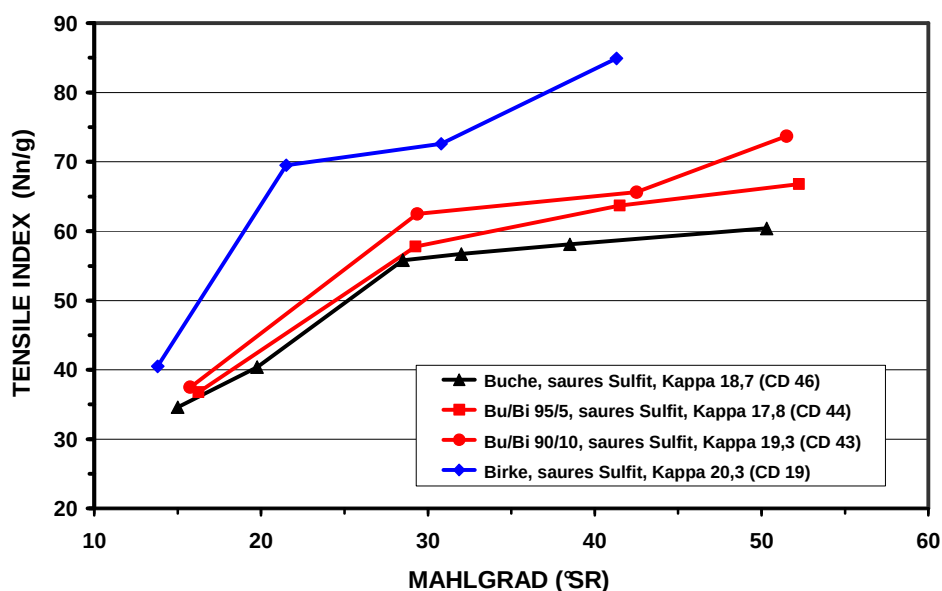


Abbildung 48: Vergleich der Reißfestigkeit der aus Buche, Birke und Mischung beider Rohstoffe hergestellten sauren Sulfitzellstoffe

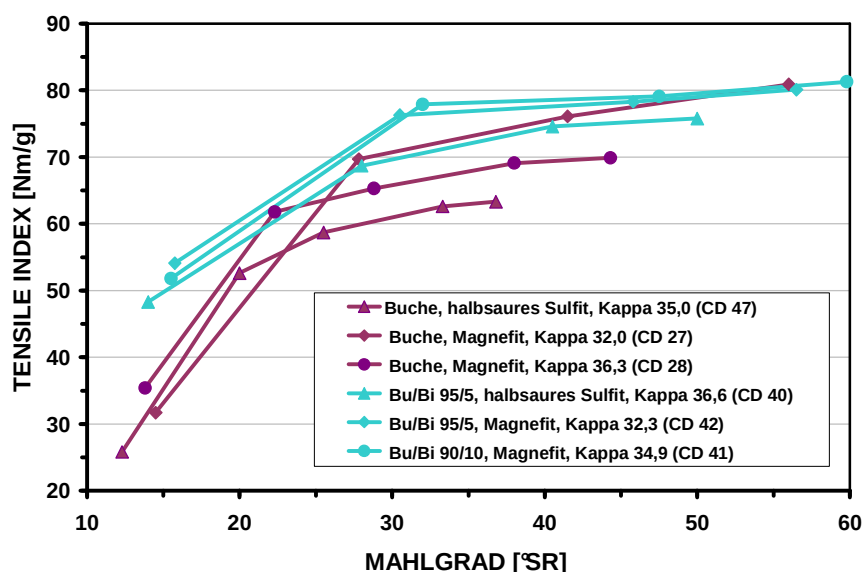


Abbildung 49: Vergleich der Reißfestigkeit ausgewählter Buchenzellstoffen mit Zellstoffen, die unter Beimengung von 5 bzw. 10 % Birkenholz hergestellt wurden

3.7.5. Festigkeiten der Pappzellstoffe

Aus zuvor dargelegten Gründen wurden nur Aufschlüsse mit Pappelholz als alleinigem Rohstoff durchgeführt und darauf verzichtet, Pappel im Aufschluss von Buchenholz beizumischen. An ausgewählten Pappzellstoffen wurden die papiertechnologischen Eigenschaften bestimmt. Die Festigkeitseigenschaften dieser Zellstoffe werden in den Abbildungen 50-52 präsentiert.

Für die Pappelsulfitzellstoffe ist eine straffe Staffelung der von den Zwischenfaserbindungen abhängigen Festigkeiten zu erkennen. Trotz der Unterschiede in den Kappazahlen der für den Vergleich herangezogenen Zellstoffe kann eindeutig festgestellt werden, dass sowohl die Reißlänge als auch die Berstfestigkeit mit Erhöhung des pH-Wertes im Sulfitaufschluss ansteigen.

Es zeigt sich an den Pappelsulfitzellstoffen erneut, dass das Magnefitverfahren die höchsten Festigkeitswerte liefert. Es zeigt sich in diesem Fall auch aber, dass die Festigkeiten der halbsauren Sulfitzellstoffe über den der sauren Referenzzellstoffe liegen, was offensichtlich nicht nur auf die höheren Kappazahlen der halbsauren Sulfitzellstoffe zurückzuführen ist.

Interessant ist die Durchreißfestigkeit der verschiedenen Pappelsulfitzellstoffe. Aufgrund der niedrigeren Werte der sauren Sulfitzellstoffe für die Reiß- und Berstfestigkeit und dem normalerweise revers-reziproken Verhalten der statischen und dynamischen Festigkeitseigenschaften wären höhere Durchreißfestigkeiten dieser Zellstoffe zu erwarten. Aus der Abb. 51 geht aber hervor, dass dies nicht der Fall ist. Die Durchreißfestigkeitswerte dieser sauren Sulfitzellstoffe liegen sogar, trotz der geringeren statischen Festigkeitswerte, auf niedrigerem Niveau als für die halbsauren Sulfit- und die Magnefitzellstoffe.

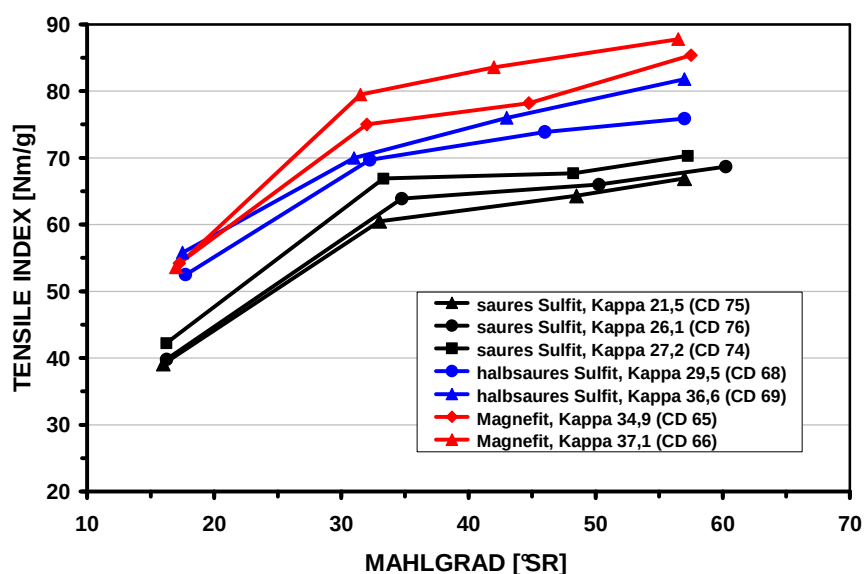


Abbildung 50: Reißfestigkeit der Pappelsulfitzellstoffe

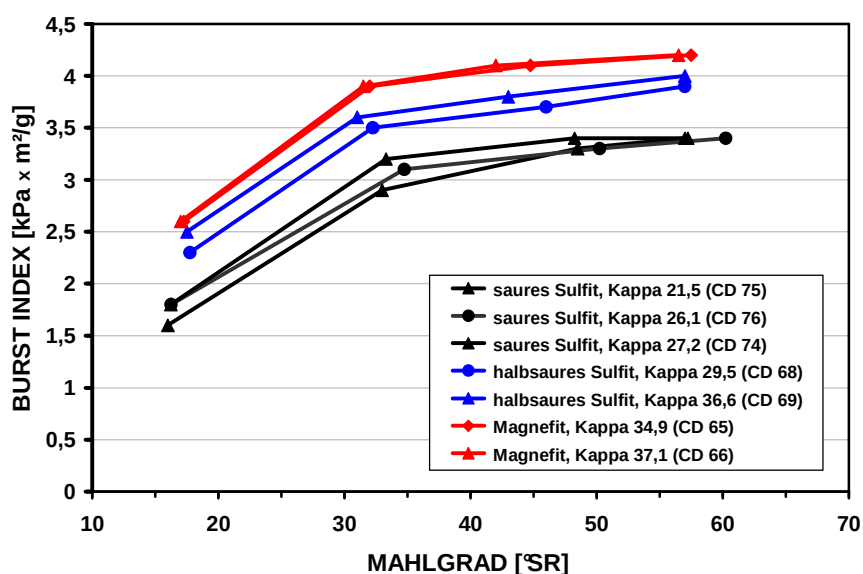


Abbildung 51: Berstfestigkeit der Pappelsulfitzellstoffe

Eine mögliche Erklärung des abweichenden Festigkeitsverhaltens der Pappelzellstoffe im Vergleich zu den anderen Laubholz Zellstoffen kann darin gesehen werden, dass die Pappelfasern sehr dünne Faserwände aufweisen (siehe Tabelle 28), die durch den intensiveren hydrolytischen Angriff unter den stärker sauren Bedingungen einer stärkeren Schwächung unterliegen als dickwandige Fasern.

Die Fasermorphologie der Pappelfasern erklärt die leichte Mahlbarkeit der Pappelzellstoffe und auch die Festigkeitsunterschiede zu den entsprechenden Buchensulfitzellstoffen. Die etwas längeren, sehr weitlumigen und dünnwandigen Pappelfasern kollabieren sehr leicht und bilden breite, dünne Faserelemente aus, die sich eng aneinanderlagern können, was sich

positiv auf die Reiß- und Berstfestigkeit, aber negativ auf die Durchreißfestigkeit auswirkt. Demzufolge weisen die ungebleichten Pappelsulfitzellstoffe bessere statische Festigkeitseigenschaften auf, aber die Durchreißfestigkeit und auch das spezifische Volumen liegen wesentlich niedriger als für die Buchenzellstoffe.

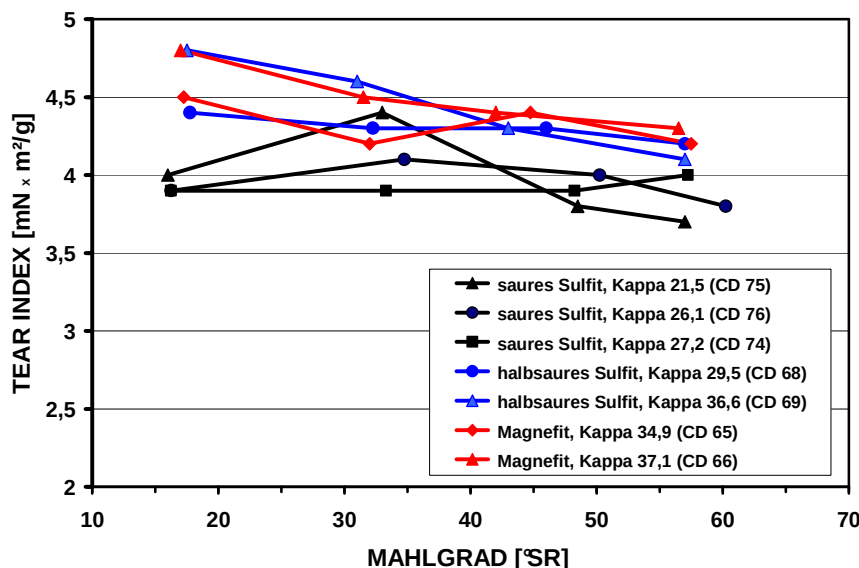


Abbildung 52: Durchreißfestigkeit der Pappelsulfitzellstoffe

Mit Blick auf den möglichen Anbau von Pappeln in Plantagen, muss berücksichtigt werden, dass die juvenilen Fasern von jungem Pappelholz aus Kurzumtriebsplantagen noch dünnere Zellwände aufweisen, was die hier aufgezeigten Effekte noch verstärkt. Die Morphologie der Pappelfasern und der Aspekt der Nutzung von aus Kurzumtriebsplantagen stammendem Holz bedingt, dass es bei Einsatz von Pappelholz im besonderen Maße vorteilhaft ist, das Magnefitverfahren anzuwenden und den Aufschluss bei noch hoher Kappazahl zu beenden, vorausgesetzt derartige Zellstoffe lassen sich mit vertretbarem Aufwand auf das geforderte Weißgradniveau bleichen.

Die Beimischung von Pappelholz zum Sulfitaufschluss von Buche wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens – letztlich auch aus Zeitgründen – nicht untersucht. Man kann aber im Analogieschluss zu den Untersuchungen zur Beimischung von Birkenholz davon ausgehen, dass sich der Zusatz von 5-10 % Pappelholz auch positiv auf die Reißfestigkeit der Zellstoffe auswirkt, da die eher steifen, bindungsarmen Buchensulfitfasern besser in das Blattgefüge eingebunden werden. Allerdings dürfte der positive Einfluss weniger stark ausgeprägt sein als bei Beimischung von Birkenholz. Weiterhin muss dabei auch der Kapazitätsverlust in der Kocherei berücksichtigt werden, der durch die sehr niedrige Rohdichte des Pappelholzes bedingt ist.

3.7.6. Festigkeiten der Eukalyptuszellstoffe

Die Festigkeiten einiger der Magnefitzellstoffe, die auf Basis lufttrockener *Eucalyptus globulus* Hackschnitzel aus Chile hergestellt wurden, sind in den Abbildungen 53-55 zusammengefasst.

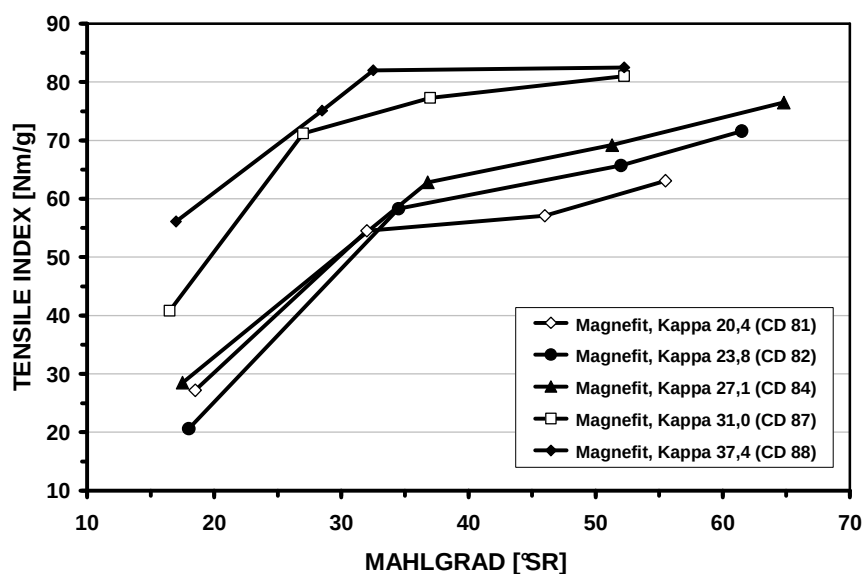


Abbildung 53: Reißfestigkeit der nach dem Magnefitverfahren hergestellten Eukalyptuszellstoffe

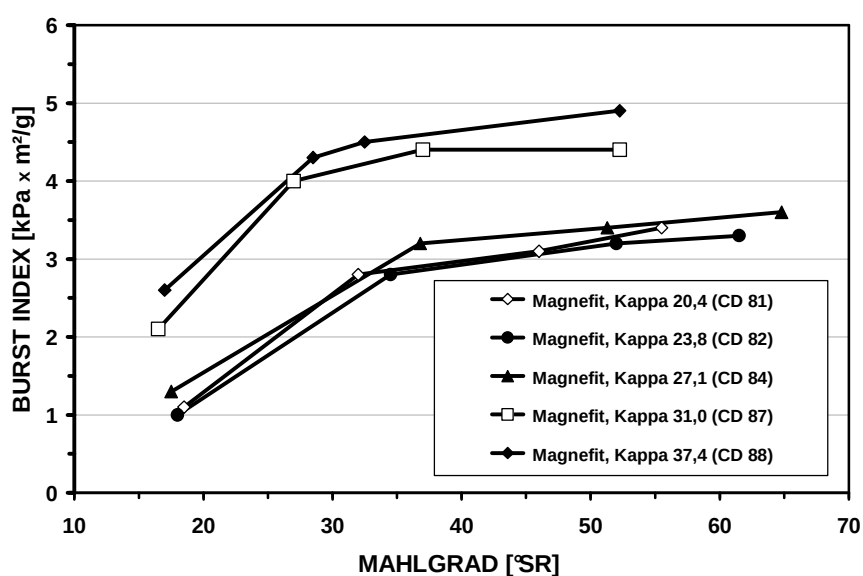


Abbildung 54: Berstfestigkeit der Eukalyptuszellstoffe

Aus den Abbildungen 53 und 54 geht hervor, dass auch bei Einsatz von Eukalyptus im Magnefitaufschluss eine hohe Kappazahl von über 30 angestrebt werden sollte, wenn Zellstoffe mit deutlich verbesserten Bindungseigenschaften hergestellt werden sollten. Da *E. globulus* und demzufolge auch die daraus hergestellten Zellstoffe einen vergleichsweise niedrigen Hemicellulosegehalt aufweisen und die Fasern eher dickwandig und somit wenig flexible sind, weisen die Eukalyptuszellstoffe mit niedrigerer Kappazahl niedrige Werte für Reiß- und Berstfestigkeit auf, die bei einem Mahlgrad von 30 °SR nur auf dem Niveau wie analoge Buchenzellstoffe liegen. Die geringe Bindungsfähigkeit dieser Eukalyptuszellstoffe tritt auch anhand der niedrigen Festigkeitswerte der ungemahlenen Zellstoffe deutlich zu Tage. Die Eukalyptuszellstoffe mit höherer Kappazahlen weisen dahingegen deutlich bessere statische Festigkeiten auf und übertreffen entsprechende Buchenzellstoffe recht deutlich. Auffallend sind die hohen Mahlgrade der ungemahlenen Zellstoffe sowie die sehr leichte

Mahlbarkeit. Beide Eigenschaften dürften im Wesentlichen dadurch bedingt sein, dass getrocknetes Holz für die Aufschlüsse eingesetzt wurde. Es sollte auch darauf hingewiesen werden, dass sich die Verwendung von trockenem Holz nachteilig auf die Reiß- und Berstfestigkeit daraus hergestellter Zellstoffe auswirkt, wohingegen die Durchreißfestigkeit dadurch etwas verbessert wird. Erwähnenswert ist weiterhin, dass sich die hergestellten Eukalyptuszellstoffe durch hohe spezifische Volumina und hohe Werte für den Lichtstreuungskoeffizienten auszeichneten.

Insgesamt betrachtet liefern Eukalyptusmagnefitzellstoffe ein ähnliches Eigenschaftsprofil wie Buchensulfitzellstoffe, so dass der Zusatz von Eukalyptushackschnitzel im Sulfitaufschluss von Buchenholz i. d .R. unkritisch sein sollte.

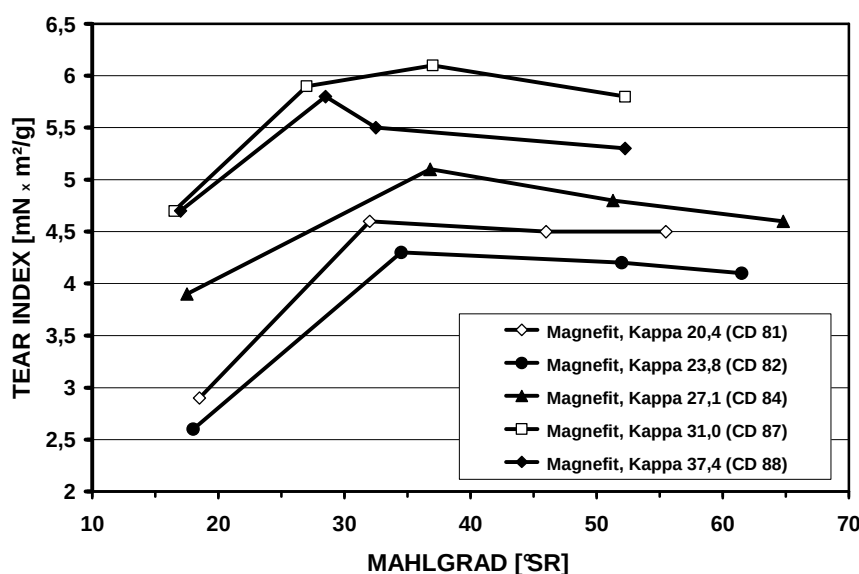


Abbildung 55: Durchreißfestigkeit der Eukalyptuszellstoffe

3.8. Untersuchungen zur Bleiche der Laubholzzellstoffe

3.8.1. Bleiche von sauren Buchen- und Birkensulfitzellstoffen

Für die Bleichuntersuchungen an sauren Buchen- und Birkensulfitzellstoffen wurden vier Zellstoffe ausgewählt. Neben jeweils einem sauren Buchen- (CD 46) und Birkensulfitzellstoff (CD 19) wurden zwei weitere Zellstoffe für die Bleichuntersuchungen herangezogen, die mit hauptsächlichem Einsatz von Buchenholz und Beimengung von 5 % (CD 44) bzw. 10 % Birkenholz (CD 43) hergestellt worden waren. Abweichend von den Bleichuntersuchungen an den sauren Nadelholzsulfitzellstoffen wurde die Bleichsequenz $Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}$ anstatt der Bleichsequenz $Q-P_{NaOH}-P_{NaOH}$ angewendet, die zuvor bereits für die Bleiche der halbsauren NH-Sulfit- und der NH-Magnefitzellstoffe Anwendung fand. Diese Änderung der Bleichsequenz für die sauren Laubholzsulfitzellstoffe wurde vorgenommen, da die Laubholzzellstoffe leichter bleichbar sind als entsprechende Nadelholzzellstoffe und sich diese Bleichsequenz als durchaus tauglich erwiesen hat, um auch Nadelholzzellstoffe mit hoher Ausgangskappazahl auf hohe Weißgrade zu bleichen. Weitere Argumente für die Wahl dieser Bleichsequenz mit initialer P_{MgO} -Stufe waren die damit verbundenen Vorteile hinsichtlich der zu emittierende CSB-Last und die bessere Vergleichbarkeit zur Bleiche der halbsauren Sulfitzellstoffe und der Magnesitzellstoffe mit hohen Ausgangszellstoffen. Diese machen die

Anwendung der Bleichsequenz Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH} erforderlich, wenn die aus der Bleiche resultierende CSB-Endbelastung gegenüber der Bleiche der sauren Sulfitzellstoffe mit niedriger initialer Kappazahl nicht wesentlich höher ausfallen soll, da dies bei industrieller Anwendung nicht zu akzeptieren wäre. Für die Bleiche der Laubholz Zellstoffe wurde wegen deren leichter Bleichbarkeit ein höherer Zielweißgrad von mindestens 86 % ISO vorgegeben. Die Ergebnisse der Bleichuntersuchungen an den sauren Buchen- und Birken-sulfitzellstoffen sind in der Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Bleiche der sauren Buchen- und Birkensulfitzellstoffe unter Anwendung der Bleichsequenz Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}

Bleich- stufe	Zeit h	Temp. °C	SD %	DTPA %	MgO techn. %	Na ₂ SiO ₃ %	NaOH %	H ₂ O ₂ %	FAS %	pH in	pH out	Peroxidverbrauch % vom Einsatz	bez. auf atro %	Aus- beute %	Weiß- grad %ISO	Kappa- zahl	DCM %	CSB kg/t
-	Saurer Buchensulfitzellstoff (CD 46)													47,0	51,3	18,7	0,27	
Q	0,5	60	3	0,2						5,9	6,1			99,2	55,3	-	-	9,2
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,3	8,8	82,7	2,48	97,3	84,0	7,4	-	34,2
Aq	0,5	60	3	0,1						2,9	3,6			99,6	86,2	6,9	-	2,9
P _{NaOH}	4	80	10				0,60	0,75		11,3	10,1	38,6	0,31	98,4	88,8	5,5	0,21	10,1
gesamt = 94,6														Σ = 56,4				
Ausbeute, gebleicht: 44,5 %/otro Holz																		
-	Saurer Birkensulfitzellstoff (CD 19)													48,2	37,5	20,3	0,62	
Q	0,5	60	3	0,2						6,2	6,4			98,2	43,4	-	-	16,2
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,3	8,7	94,0	2,82	97,1	80,7	7,8	-	32,4
Aq	0,5	60	3	0,1						3,2	3,8			99,6	86,8	7,1	-	3,0
P _{NaOH}	4	80	10				0,60	0,75		11,4	10,0	44,2	0,33	98,2	88,4	6,2	0,44	10,3
gesamt = 93,4														Σ = 61,9				
Ausbeute, gebleicht: 45,0 %/otro Holz																		
-	Saurer Bu/Bi 90/10-Zellstoff (CD 43)													48,5	48,0	19,2	0,33	
Q	0,5	60	3	0,2						6,3	6,6			99,3	49,7	17,3	-	9,6
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,5	8,7	87,9	2,64	97,2	83,5	8,0	-	41,2
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	3,5			99,4	87,1	7,7	-	3,2
P _{NaOH}	4	80	10				0,60	0,75		11,3	10,0	40,1	0,30	98,5	88,6	6,5	0,30	6,4
gesamt = 94,5														Σ = 60,4				
Ausbeute, gebleicht: 45,8 %/otro Holz																		
-	Saurer Bu/Bi 95/5-Zellstoff (CD 44)													48,3	50,5	18,9	0,38	
Q	0,5	60	3	0,2						6,2	6,6			99,1	52,3	17,0	-	10,3
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,3	8,8	83,4	2,50	97,4	84,5	7,6	-	36,0
Aq	0,5	60	3	0,1						2,6	2,9			99,2	83,0	7,1	-	2,6
P _{NaOH}	4	80	10				0,60	0,75		11,2	9,3	33,3	0,25	98,9	88,2	5,4	0,32	6,4
gesamt = 94,5														Σ = 55,3				
Ausbeute, gebleicht: 45,6 %/otro Holz																		

Um den Bleichaufwand für die Bleiche der Laubholz Zellstoffe in akzeptablen Grenzen zu halten, wurden nur Vorversuche zur zweiten Peroxidbleiche durchgeführt, um den zur Erzielung eines ausreichend hohen Endweißgrades erforderlichen Peroxid- respektive NaOH-Einsatz zu ermitteln. Die Einsatzmenge an Bleichchemikalien wurde nicht für die einzelnen Zellstoffe der jeweiligen Bleichserie differenziert, sondern für diese Zellstoffe gleich gehalten. Auf die Ergebnisse dieser Vorversuche wird im Folgenden nicht eingegangen.

Bei der Bleiche der Nadelholzsulfitzellstoffe sowie in früheren eigenen Untersuchungen an Buchensulfitzellstoffen hatte es sich als günstig erwiesen, in der P_{MgO}-Stufe 3 % H₂O₂ und 1,5 % MgO einzusetzen. Wegen der Verwendung von technischem MgO aus Gründen der industriellen Anwendbarkeit dieser Bleichstufe wurden zudem 0,1 % Wasserglas zugesetzt. Diese Bedingungen wurden für die Bleiche der verschiedenen LH-Sulfitzellstoffe übernommen. Für die Bleichdauer bei 85 °C und 11 % Stoffdichte wurden vier Stunden festgelegt.

Die Ergebnisse der Bleiche des sauren Buchenreferenzzellstoffes (CD 46) zeigen, dass dieser Zellstoff problemlos mit der Bleichsequenz Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH} auf einen hohen Weißgrad von über 88 % ISO gebleicht werden konnte. Dafür wurden mit insgesamt 3,75 % H₂O₂ eingesetzt. Damit liegt die Peroxideinsatzmenge zwar um etwa 1-1,5 % höher als bei industrieller Anwendung der Bleichsequenz Q-P_{NaOH}-P_{NaOH}, hält sich aber dennoch im akzeptablen Rahmen. Gegenüber dieser konventionellen Bleichsequenz liegt andererseits die Ausbeute etwas höher und die Gesamt-CSB-Fracht niedriger, weil in der P_{MgO}-Bleichstufe mit niedrigerem pH-Wert weniger organische Substanz in Lösung geht. Diese P_{MgO}-Stufe erwies sich zudem als außerordentlich effektiv in Bezug auf den erzielten Weißgradgewinn. Bereits nach dieser Bleichstufe konnte ein Weißgrad von 84 % ISO erreicht werden. Dies war auch für die beiden Zellstoffe der Fall, die unter Beimengung von 5 bzw. 10 % Birkenholz hergestellt worden waren (CD 43, CD 44). Für den sauren Birkensulfitzellstoff (CD 19) wurde dahingegen ein niedrigerer Weißgrad von etwas über 80 % ISO nach dieser Bleichstufe erzielt. Im Hinblick auf den niedrigen Ausgangsweißgrad dieses Stoffes von 37,5 % ISO ist der Weißgradzugewinn durch die Q-P_{MgO}-Bleichbehandlung mit über 40 Weißgradpunkten aber als außerordentlich hoch einzustufen.

Eine anschließende saure Wäsche, die erforderlich ist, um Magnesium, aber auch über das technische MgO eingeschleppte Schwermetalle aus dem Zellstoff herauszulösen, führt üblicherweise zu einem deutlichen Weißgradabfall. Dies kann vermieden werden, wenn - wie hier praktiziert - DTPA in geringer Menge von 0,1 %/t Zellstoff in der sauren Wäsche zudosiert wird (sogenannte Aq-Stufe). Die abschließende P_{NaOH}-Stufe mit geringem Peroxideinsatz von 0,75 % zeigte zwar keinen hohen Bleicheffekt, aber diese Bleichstufe mit geringem Einsatz an Bleichchemikalien reichte aus, um diese Zellstoffe - auch den Birkensulfitzellstoff - auf Weißgrade über 88 % ISO zu bringen, obwohl die Restkappazahlen mit Werten über 5 noch vergleichsweise hoch lagen. Das gute Bleichverhalten des Birkensulfitzellstoffes, der trotz wesentlicher niedrigerer Ausgangsweiße mit gleichem Bleichchemikalieneinsatz auf das Weißgradniveau des Buchenzellstoffes gebracht werden konnte, zeigt, dass keine Unterschiede in der Bleichbarkeit gegenüber Buchensulfitzellstoff bestehen. Allerdings weist der Birkenzellstoff auch nach der Bleiche einen gegenüber dem Buchensulfitzellstoff eindeutig erhöhten DCM-Wert auf. Bei Zumischung geringer Mengen an Birke kann aufgrund der geringen Unterschiede im Bleichverhalten des Buchen- und des Birkenzellstoffes gleichfalls kein signifikanter Unterschied im Bleichverhalten und gegenüber dem Referenzzellstoff festgestellt werden. Der DCM-Wert ist allerdings leicht erhöht.

Bemerkenswert sind die niedrigen CSB-Werte, die aus der Bleiche dieser sauren Laubholzsulfitzellstoffe resultieren. Insbesondere liegen sie deutlich niedriger als für den sauren Fichtenreferenzzellstoff (siehe Abb. 12). Dies kann zum einen darauf zurückgeführt werden, dass dieser Zellstoff unter Anwendung der Sequenz Q-P_{NaOH}-P_{NaOH} gebleicht wurde und die erste P_{NaOH}-Stufe zu einer hohen CSB-Belastung führte, zum anderen aber auch an dem geringeren Einsatz an Wasserstoffperoxid und Natronlauge in der zweiten P-Stufe. Betrachtet man jedoch das Verhältnis von Bleichausbeute zu generierter CSB-Fracht, dann sind die Korrelation zwischen diesem Fichten- und den Laubholzzellstoffen nicht stimmig. Diesbezüglich muss darauf hingewiesen werden, dass es nicht möglich ist, an den relativ kleinen Stoffproben, die für die Bleiche verwendet wurden, exakt die gravimetrische Ausbeute zu bestimmen. Somit muss über die gesamte Bleichsequenz immer mit einer gewissen Fehlermarge hinsichtlich der Gesamtleichausbeute gerechnet werden. Auch wenn die Ermittlung der Bleichausbeute mit gewissen Ungenauigkeiten behaftet ist, kann dennoch festgestellt werden, dass die Bleichausbeute für die sauren LH-Zellstoffe wegen der milderer Bleichbedingungen höher liegt als für den sauren Fichtensulfitzellstoff. In Bezug auf die

Ausbeute an gebleichtem Zellstoff liefert Fichtenholz jedoch im sauren Sulfitaufschluss deutliche Vorteile, da die Kochausbeute signifikant höher liegt.

Wie zuvor ausgeführt, liegt der wesentliche Vorteil der Verwendung von MgO als Bleichalkali in der P₁-Stufe darin, dass das in dieser Stufe anfallende Bleichfiltrat über den Kochlaugenkreislauf entsorgt werden kann, so dass eigentlich nur das Bleichfiltrat aus der abschließenden P₂-Stufe als über die biologische Abwasserbehandlungsanlage zu entsorgende CSB-Restbelastung verbleibt. Diese ist für die sauren Buchen/Birken-Zellstoffe von rund 10 kg/t außerordentlich gering.

3.8.2. Bleiche von halbsauren Buchen- und Birkensulfitzellstoffen

Für die Bleichuntersuchungen an unter halbsauren Sulfitaufschlussbedingungen hergestellten Buchen/Birkenzellstoffen wurde analog zu den Bleichuntersuchungen an den sauren Sulfitzellstoffen verfahren. Neben einem Buchen- (CD 47) und einem Birkenzellstoff (CD 32) wurden wiederum zwei Zellstoffe ausgewählt, die mit Buchenholz unter Beimengung von 5 % (CD 40) bzw. 10 % Birkenholz (CD 39) hergestellt worden waren. Die Zellstoffe wiesen gegenüber den sauren Sulfitzellstoffen wesentlich höhere Ausgangskappazahlen zwischen 35 und 39 auf. Die Bleichergebnisse für diese Zellstoffe sind der Tabelle 29 zu entnehmen.

Trotz der wesentlich höheren Ausgangs- und auch Restkappazahlen nach Bleiche konnten diese halbsauren Sulfitzellstoffe auf annähernd das gleiche Weißgradniveau wie die korrespondierenden sauren Sulfitzellstoffe gebleicht werden. Dazu war es lediglich erforderlich, in der abschließenden P_{NaOH}-Stufe den Einsatz an H₂O₂ und NaOH auf jeweils 2 %/otro Zellstoff zu erhöhen. Auch bei der Bleiche dieser Zellstoffe zeigte es sich, dass der Birkenzellstoff unter gleichen Bleichbedingungen auf die gleiche Endweiße gebleicht werden konnte, obwohl der Ausgangsweißgrad wesentlich niedriger lag. Des Weiteren ist auch in diesem Fall kein negativer Einfluss des Zusatzes an Birkenholz auf die Bleichbarkeit zu erkennen. Die etwas niedrigeren Endweißgrade gegenüber dem reinen Buchenzellstoff können auf die höheren Ausgangskappazahlen zurückgeführt werden.

Bedingt durch die höheren Ausgangskappazahlen und den schärferen Bleichbedingungen in der P_{NaOH}-Stufe liegen die Bleichausbeuten für diese halbsauren Sulfitzellstoffe mit 90-92 % wesentlich niedriger als für die sauren Sulfitzellstoffe. Demzufolge wurden deutlich höhere CSB-Werte von über 100 kg/t erhalten. Auch die CSB-Fracht aus der abschließenden P-Stufe, dessen Filtrat als Restbelastung verbleibt, liegt mit über 30 kg/t wesentlich höher. Im Vergleich zu einer Q-P_{NaOH}-P_{NaOH}-Bleiche von sauren Buchensulfitzellstoffen kann aber die zu emittierende CSB-Restfracht aus der Bleiche dennoch um über 50 % reduziert werden.

Trotz der höheren Bleichverluste bleibt ein deutlicher Ausbeutevorteil bezogen auf den Holzeinsatz erhalten, da die Kochausbeuten deutlich höher lagen als beim sauren Sulfitaufschluss auf ein wesentlich niedrigeres Kappazahlniveau.

Tabelle 29: Bleiche der halbsauren Buchen- und Birkensulfitzellstoffe unter Anwendung der Bleichsequenz Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}

Bleichstufe	Zeit h	Temp. °C	SD %	DTPA %	MgO techn. %	Na ₂ SiO ₃ %	NaOH %	H ₂ O ₂ %	FAS %	pH in	pH out	Peroxidverbrauch % vom Einsatz	bez. auf atro %	Ausbeute %	Weißgrad %ISO	Kappazahl	DCM %	CSB kg/t
-	Halbsaurer Buchensulfitzellstoff (CD 47)													50,1	51,5	35,0	0,38	
Q	0,5	60	3	0,2						5,3	5,7			98,7	53,5	-	-	13,8
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,2	8,8	87,3	2,62	97,4	77,3	17,4	-	51,2
Aq	0,5	60	3	0,1						3,5	4,2			98,3	78,8	-	-	3,7
P _{NaOH}	4	80	10				2,0	2,0		11,8	10,4	52,2	1,04	97,2	87,9	10,8	0,26	31,8
gesamt : 91,9														Σ = 100,5				
Ausbeute, gebleicht:														46,0 %/otro Holz				
-	Halbsaurer Birkensulfitzellstoff (CD 21)													52,1	35,8	36,6	0,85	
Q	0,5	60	3	0,2						6,3	6,7			98,7	41,6	-	-	18,9
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,3	8,5	96,6	2,90	95,6	72,5	17,8	-	54,6
Aq	0,5	60	3	0,1						3,2	3,7			99,1	75,3	-	-	4,2
P _{NaOH}	4	80	10				2,0	2,0		11,8	10,0	53,1	1,06	96,8	87,3	9,9	0,48	32,1
gesamt : 90,5														Σ = 109,8				
Ausbeute, gebleicht:														47,1 %/otro Holz				
-	Halbsaurer Bu/Bi 90/10-Zellstoff (CD 39)													53,2	48,3	38,7	0,39	
Q	0,5	60	3	0,2						6,4	6,7			98,8	49,7	-	-	14,9
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,3	8,7	94,7	2,84	95,4	74,8	21,0	-	56,2
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	3,5			98,8	77,1	-	-	4,0
P _{NaOH}	4	80	10				2,0	2,0		11,9	10,1	55,1	1,10	97,0	86,4	12,4	0,26	36,5
gesamt : 90,3														Σ = 111,6				
Ausbeute, gebleicht:														48,0 %/otro Holz				
-	Halbsaurer Bu/Bi 95/5-Zellstoff (CD 40)													52,7	52,6	36,6	0,22	
Q	0,5	60	3	0,2						6,2	6,6			98,4	54,1	-	-	16,1
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,3	8,6	94,0	2,82	95,8	75,9	20,2	-	56,3
Aq	0,5	60	3	0,1						3	3,6			98,9	76,8	-	-	4,0
P _{NaOH}	4	80	10				2,0	2,0		11,9	10,3	61,7	1,23	96,9	86,8	11,9	0,17	33,2
gesamt : 90,5														Σ = 109,6				
Ausbeute, gebleicht:														47,7 %/otro Holz				

3.8.3. Bleiche von Buchen- und Birkenmagnefitzellstoffen

Insgesamt wurden fünf Buchen/Birken-Magnefitzellstoffe gebleicht, zwei Buchen- (CD 27, CD 28), ein Birken- (CD 31) und wiederum zwei Bu/Bi-Mischzellstoffe mit 5 % bzw. 10 % Birkenholzanteil im Aufschluss (CD 41, CD 42). Die Ausgangskappazahlen dieser Magnefitzellstoffe lagen zwischen 32 – 40. Es wurde wiederum die Bleichsequenz Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH} angewendet.

Aus der Ergebniszusammenstellung (Tabelle 30) geht hervor, dass sich die Magnefitzellstoffe leichter bleichen ließen als die korrespondierenden halbsauren Sulfitzellstoffe. So konnte für die Buchenzellstoffe bereits ein Weißgrad von über 80 % ISO nach der P_{MgO}-Stufe erreicht werden und auch der Birkenzellstoff wies nach dieser Stufe einen höheren Weißgrad auf als der halbsaure Birkensulfitzellstoff. Dieser höhere Weißgrad nach der ersten P-Stufe gestattete es, den Peroxideinsatz in der 2. P-Stufe für alle in der Tabelle 30 aufgeführten Magnefitzellstoffe auf 1 % zurückzunehmen und dennoch den angestrebten Endweißgrad von 86 % ISO zu erreichen. Somit lag der Peroxideinsatz mit 4 %/otro Zellstoff für die gesamte Bleichsequenz nur geringfügig höher als für die sauren Buchen/Birken-Sulfitzellstoffe mit niedriger Kappazahl. Bemerkenswert ist die starke Verringerung des DCM-Extraktgehaltes des Birkenzellstoffes, der vor der Bleiche bei fast 1 % lag und auf nahezu dem Niveau der DCM-Werte der Buchenzellstoffe reduziert wurde.

Die leichtere Bleichbarkeit der Magnefitzellstoffe und der dadurch bedingte verringerte Peroxidbedarf in der letzten Bleichstufe hatte eine geringere CSB-Belastung im Vergleich zur Bleiche der halbsauren Buchen/Birken-Zellstoffe zur Folge. Vor allem konnte die relevante CSB-Restbelastung aus der P_{NaOH} -Stufe um etwa ein Drittel auf rund 20 kg/t reduziert werden.

Tabelle 30: Bleiche der Buchen- und Birkenmagnefitzellstoffe unter Anwendung der Bleichsequenz Q- P_{MgO} -Aq- P_{NaOH}

Bleich-stufe	Zeit h	Temp. °C	SD %	DTPA %	MgO techn. %	Na ₂ SiO ₃ %	NaOH %	H ₂ O ₂ %	FAS %	pH in	pH out	Peroxidverbrauch % vom Einsatz	bez. auf atro %	Aus-beute %	Weiß-grad %ISO	Kappa-zahl	DCM %	CSB kg/t
-	Buchenmagnefitzellstoff (CD 27)													50,5	58,9	32,0	0,28	
Q	0,5	60	3	0,2						6,0	6,7			99,2	58,6	-	-	11,8
P_{MgO}	4	85	11			0,1		3,0		9,4	8,7	87,1	2,61	95,8	81,4	16,6	-	51,5
Aq	0,5	60	3	0,1						3,4	4,3			97,5	83,9	-	-	3,7
P_{NaOH}	4	80	10				1,25	1,0		11,8	10,1	65,3	0,65	98,3	87,1	11,8	0,21	20,0
gesamt : 91,1														$\Sigma = 87,0$				
Ausbeute, gebleicht: 46,0 %/otro Holz																		
-	Buchemagnefitzellstoff (CD 28)													50,5	57,9	36,6	0,25	
Q	0,5	60	3	0,2						6,2	6,9			99,0	56,0	-	-	12,8
P_{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,4	8,6	89,7	2,69	94,9	82,2	19,9	-	53,8
Aq	0,5	60	3	0,1						3	3,2			98	81,5	-	-	4,2
P_{NaOH}	4	80	10				1,3	1,0		11,6	10,3	57,5	0,58	98,4	86,6	14,2	0,22	18,7
gesamt : 90,6														$\Sigma = 89,5$				
Ausbeute, gebleicht: 45,8 %/otro Holz																		
-	Birkenmagnefitzellstoff (CD 31)													52,9	44,4	37,0	0,93	
Q	0,5	60	3	0,2						6,4	6,7			98,8	49,7	-	-	13,8
P_{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,1	8,6	95,5	2,87	95,1	77,6	19,5	-	54,9
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	4,2			98,4	78,0	-	-	4,5
P_{NaOH}	4	80	10				1,25	1,0		11,6	9,7	52,0	0,52	97,9	86,1	12,9	0,33	22,5
gesamt : 90,5														$\Sigma = 95,7$				
Ausbeute, gebleicht: 47,9 %/otro Holz																		
-	Bu/Bi 95/5-Magefitzellstoff (CD 41)													51,8	58,8	32,2	0,46	
Q	0,5	60	3	0,2						6,3	6,4			98,5	58,7	-	-	14,8
P_{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,4	8,9	86,0	2,58	96,1	80,5	17,5	-	51,0
Aq	0,5	60	3	0,1						3,4	4,6			97,8	82,1	-	-	4,0
P_{NaOH}	4	80	10				1,25	1,0		11,7	10,1	58,2	0,58	98,4	87,3	13,9	0,26	17,2
gesamt : 91,3														$\Sigma = 87$				
Ausbeute, gebleicht: 47,3 %/otro Holz																		
-	Bu/Bi 90/10-Magefitzellstoff (CD 42)													53,2	61,1	34,9	0,38	
Q	0,5	60	3	0,2						6,3	6,5			98,8	58,4	-	-	13,4
P_{MgO}	6	85	11		1,5	0,2		3,0		9,2	8,8	85,3	2,57	95,8	79,5	19,1	-	53,2
Aq	0,5	60	3	0,1						3,4	4,8			98,1	82,2	-	-	4,3
P_{NaOH}	4	80	10				1,25	1,0		11,8	10,0	59,7	0,60	98,3	87,6	12,4	0,22	18,2
gesamt : 90,5														$\Sigma = 89,1$				
Ausbeute, gebleicht: 47,7 %/otro Holz																		

3.8.4. Bleiche von Pappelsulfitzellstoffe

Für Bleichuntersuchungen an den hergestellten Pappelzellstoffen wurden jeweils zwei saure (CD 75, CD 76), zwei halbsaure Sulfitzellstoffe (CD 68, 69) sowie zwei Magnefitzellstoffe (CD 65, CD 66) ausgewählt. Die Bleichergebnisse sind in den Tabellen 31, 32 und 33 aufgelistet.

Tabelle 31: Bleiche der sauren Pappelsulfitzellstoffe, Bleichsequenz Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}

Bleich- stufe	Zeit h	Temp. °C	SD %	DTPA %	MgO techn. %	Na ₂ SiO ₃ %	NaOH %	H ₂ O ₂ %	FAS %	pH in	pH out	Peroxidverbrauch % vom Einsatz	bez. auf atro %	Aus- beute %	Weiß- grad %ISO	Kappa- zahl	DCM %	CSB kg/t
-	Saurer Pappelsulfitzellstoff (CD 75)													54,9	49,7	21,5	0,65	
Q	0,5	60	3	0,2						6,2	6,7			98,9	59,8	-	-	10,3
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,2	9,0	76,9	2,31	96,7	82,9	10,0	-	36,5
Aq	0,5	60	3	0,1						3,3	4,7			98,7	83,1	8,5	-	3,1
P _{NaOH}	4	80	10				0,60	0,75		11,2	10,0	52,4	0,39	98,6	85,7	7,0	0,43	12,4
gesamt : 93,1														Σ = 62,3				
Ausbeute, gebleicht:														51,1 %/otro Holz				
-	Saurer Pappelsulfitzellstoff (CD 76)													56,9	49,3	26,1	0,58	
Q	0,5	60	3	0,2						6,2	6,4			98,6	58,5	-	-	11,2
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,3	8,7	83,0	2,49	96,2	80,7	12,3	-	41,5
Aq	0,5	60	3	0,1						3,2	3,8			99,6	82,5	11,6	-	3,2
P _{NaOH}	4	80	10				0,60	0,75		11,3	10,3	61,2	0,46	98,3	86,0	8,2	0,39	12,5
gesamt : 92,9														Σ = 68,4				
Ausbeute, gebleicht:														52,7 %/otro Holz				

Tabelle 32: Bleiche der halbsauren Pappelsulfitzellstoffe, Bleichsequenz Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}

Bleich- stufe	Zeit h	Temp. °C	SD %	DTPA %	MgO techn. %	Na ₂ SiO ₃ %	NaOH %	H ₂ O ₂ %	FAS %	pH in	pH out	Peroxidverbrauch % vom Einsatz	bez. auf atro %	Aus- beute %	Weiß- grad %ISO	Kappa- zahl	DCM %	CSB kg/t
-	Halbsaurer Pappelsulfitzellstoff (CD 68)													57,4	52,3	29,5	0,53	
Q	0,5	60	3	0,2						6,4	6,6			98,7	61,2	25,1	-	16,0
P _{MgO}	6	85	11			0,2		3,0		9,2	8,8	84,1	2,52	97,1	77,2	13,9	-	34,8
Aq	0,5	60	3	0,1						2,9	3,4			98,7	80,0	13,3	-	3,2
P _{NaOH}	4	80	10				2,0	2,0		11,7	11,0	56,6	1,13	97,8	87,6	8,4	0,37	25,5
gesamt : 92,5														Σ = 79,5				
Ausbeute, gebleicht:														53,1 %/otro Holz				
-	Halbsaurer Pappelsulfitzellstoff (CD 69)													57,4	50,4	36,6	0,60	
Q	0,5	60	3	0,2						6,4	6,7			98,9	60,0	31,8	-	18,6
P _{MgO}	6	85	11		1,5	0,2		3,0		9,2	8,8	92,4	2,77	97,0	75,3	18,9	-	37,5
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	3,45			98,8	78,0	18,0	-	4,1
P _{NaOH}	4	80	10				2,0	2,0		11,6	10,8	59,7	1,19	97,6	86,1	11,2	0,45	27,5
gesamt : 92,5														Σ = 87,7				
Ausbeute, gebleicht:														48,2 %/otro Holz				

Tabelle 33: Bleiche der Pappelmagnetzellstoffe, Bleichsequenz Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}

Bleich- stufe	Zeit h	Temp. °C	SD %	DTPA %	MgO techn. %	Na ₂ SiO ₃ %	NaOH %	H ₂ O ₂ %	FAS %	pH in	pH out	Peroxidverbrauch % vom Einsatz	bez. auf atro %	Aus- beute %	Weiß- grad %ISO	Kappa- zahl	DCM %	CSB kg/t
-	Pappelmagnetzellstoff (CD 65)													57,9	52,1	34,9	0,54	
Q	0,5	60	3	0,2						6,4	6,5			98,8	61,4	30,1	-	18,0
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,2	8,9	87,1	2,61	96,8	77,9	17,7	-	38,5
Aq	0,5	60	3	0,1						3,2	3,6			99,2	81,2	16,9	-	4,2
P _{NaOH}	4	80	10				2,0	2,0		11,6	11,0	68,9	1,38	97,4	86,0	11,3	0,41	27,6
gesamt : 92,4														Σ = 88,3				
Ausbeute, gebleicht:														53,5 %/otro Holz				
-	Pappelmagnetzellstoff (CD 66)													58,3	53,2	37,1	0,53	
Q	0,5	60	3	0,2						6,4	6,5			98,5	62,8	35,6	-	18,6
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,2	8,9	90,6	2,72	96,8	78,2	19,3	-	35,6
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	3,5			99,4	81,2	18,4	-	3,8
P _{NaOH}	4	80	10				2,0	2,0		11,6	11,1	73,0	1,46	97,5	86,0	12,3	0,47	26,1
gesamt : 92,4														Σ = 84,1				
Ausbeute, gebleicht:														53,9 %/otro Holz				

Für die sauren Pappelsulfitzellstoffe wurden identische Bleichbedingungen wie für die sauren Buchen/Birkensulfitzellstoffe angewendet. Nach der P_{MgO} -Stufe wurde dabei ein etwas niedrigerer Weißgrad erhalten. Demzufolge liegen auch die Weißgrade für die endgebleichten Zellstoffe etwas niedriger. Das etwas schlechtere Bleichergebnis und auch die höheren Kappazahlen nach der $Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}$ -Bleiche können mit den höheren Ausgangskappazahlen der beiden Pappelzellstoffe erklärt werden. Auch die etwas höheren CSB-Werte für die gesamte Bleiche sowie für die abschließende P_{NaOH} -Bleichstufe lassen sich auf die höheren Ligningehalte der Ausgangsstoffe zurückführen. Somit kann die Aussage getroffen, dass keine nennenswerten Unterschiede im Bleichverhalten der sauren Pappelzellstoffe gegenüber sauren Buchensulfitzellstoffen gegeben sind. Allerdings liegt der DCM-Extraktstoffgehalt dieser aus Pappelholz hergestellten sauren Sulfitzellstoffe auch nach der Bleiche höher als für die sauren Buchensulfitzellstoffe. Trotz etwas geringerer Bleichausbeute liegt die auf den Holzeinsatz bezogene Zellstoffausbeute bei Einsatz von Pappel- anstatt Buchenholz um mindestens 5 % höher.

Dass keine nennenswerte Unterschiede im Bleichverhalten von Pappel- und Buchensulfitzellstoffen bestehen, wird durch die Ergebnisse der Bleiche der halbsauren Pappelsulfitzellstoffe und der Magnefitzellstoffe nur bedingt bestätigt. Für die Bleiche dieser Pappelzellstoffe mussten der Peroxid- und der NaOH-Einsatz in der abschließenden P_{NaOH} -Stufe erhöht werden, um den Zielweißgrad von 86 % ISO zu erreichen. Wegen der schärferen Bleichbedingungen wurde auch eine etwas höhere CSB-Belastung des betreffenden Filtrates erhalten. Insgesamt betrachtet stimmen aber die Bleichausbeuten und die CSB-Werte bei Bleiche der aus Pappel- und aus Buchenholz hergestellten Zellstoffe mit hoher Ausgangskappzahl gut überein, wenn die Unterschiede in der Höhe der Ausgangskappazahlen berücksichtigt werden.

Auch für die halbsauren Sulfitaufschlüsse und die Magnefitkochungen gilt, dass bei Einsatz von Pappelholz deutlich höhere Zellstoffausbeuten bezogen auf den otro Holzeinsatz erhalten werden. Die etwas schlechtere Bleichbarkeit der Pappelzellstoffe gegenüber den Buchenzellstoffen steht im Widerspruch zu der allgemeinen Erkenntnis, dass Pappelzellstoffe außerordentlich leicht bleichbar sind, und kann mit der geringen Qualität der eingesetzten Hackschnitzel erklärt werden.

3.8.5. Bleiche von Eukalyptusmagnefitzellstoffe

Das Bleichverhalten der aus *Eukalyptus globulus* hergestellten Magnefitzellstoffe wurde an zwei Stoffen mit deutlich voneinander abweichenden Kappazahlen von 27 (CD 84) und 37 (CD 86) getestet (Tabelle 34). Wie bei der Bleiche der anderen Laubholzsulfitzellstoffe wurde zunächst nach vorangegangener Komplexbildnerbehandlung eine P_{MgO} -Stufe unter den zuvor festgelegten Bedingungen durchgeführt. In Vorversuchen wurde dann der Peroxidbedarf für die P_{NaOH} -Stufe ermittelt. Dabei stellte es sich heraus, dass die Eukalyptuszellstoffe schwerer bleichbar waren als die anderen Laubholzmagnefitzellstoffe, weshalb in der zweiten P-Stufe nochmals 3% Peroxid benötigt wurden, um zumindest für den Zellstoff mit niedrigerer Ausgangskappzahl (CD 84) den Zielweißgrad überschreiten zu können. Dieser hohe Peroxideinsatz in der zweiten Peroxidstufe erklärt sich aus den relativ niedrigen Ausgangsweißgraden und dem schlechten Ansprechen der Zellstoffe auf die P_{MgO} -Stufe, die nur einen Weißgradanstieg auf etwas über 70 % ISO lieferte. Die CSB-Belastung aus der Bleiche lag mit 90 kg/t in vergleichbarer Größenordnung wie für die anderen LH-Magnefitzellstoffe. Wegen des hohen Chemikalieneinsatzes in der P_{NaOH} -Stufe wurde aber ein ungünstigeres Verhältnis zwischen entsorgbarer CSB-Fracht aus den vorgeschalteten

Bleichstufen und nicht entsorgbarer Fracht aus der mit Natronlauge betriebenen letzten Bleichstufe erhalten.

Tabelle 34: Bleiche der Eukalyptusmagnefitzellstoffe, Bleichsequenz Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}

Bleich- stufe	Zeit h	Temp. °C	SD %	DTPA %	MgO techn. %	Na ₂ SiO ₃ %	NaOH %	H ₂ O ₂ %	FAS %	pH in	pH out	Peroxidverbrauch % vom Einsatz bez. auf atro %		Aus- beute %	Weiß- grad %ISO	Kappa- zahl	DCM %	CSB kg/t	
-	Eukalyptusmagnefitzellstoff (CD 84)													53,9	41,4	27,1	0,18		
Q	0,5	60	3	0,2						6,4	6,6			98,2	44,7	26,5	-	13,2	
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		9,5	9,1	92,9	2,79	96,9	66,5	15,5	-	38,4	
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	3,2			99,3	72,2	-	-	3,7	
P _{NaOH}	4	80	10				2,25	3,0		11,5	10,7	60,7	1,82	96,8	87,0	8,6	-	33,8	
gesamt :														91,5	Σ = 89,1				
Ausbeute, gebleicht:														49,3 %/otro Holz					
-	Eukalyptusmagnefitzellstoff (CD 86)													57,7	37,7	37,1	0,18		
Q	0,5	60	3	0,2						6,4	6,8			98,9	46,3	35,8	-	11,8	
P _{MgO}	4	85	11		1,5	0,1		3,0		6,5	9,1	90,1	2,70	96,8	65,7	23,8	-	40,2	
Aq	0,5	60	3	0,1						3,1	3,1			99,5	70,6	-	-	3,7	
P _{NaOH}	4	80	10				2,25	3,0		11,6	11,1	51,1	1,53	96,7	84,5	14,8	-	35,2	
gesamt :														92,1	Σ = 90,9				
Ausbeute, gebleicht:														53,1 %/otro Holz					

Gegenüber dem Einsatz von Buchenholz kann bei Einsatz von *Eukalyptus globulus* ein deutlicher Ausbeutevorteil ausgewiesen werden, wobei allerdings der hohe Splitteranfall im Aufschluss der luftgetrockneten Eukalyptushackschnitzel einschränkend zu berücksichtigen ist.

Trotz der schwereren Bleichbarkeit der Eukalyptuszellstoffe, die sicherlich partiell auch vom Einsatz trockener Hackschnitzeln herrührt, kann die Beimengung geringer Mengen an Eukalyptushackschnitzeln zum Buchensulfitaufschluss aufgrund der hier präsentierten Aufschluss- und Bleichergebnisse als unkritisch angesehen werden, vor allem ist nicht, wie bei Einsatz der anderen in dieser Studie untersuchten alternativen Laubhölzer, zu befürchten, dass durch Extraktstoffe bedingte Komplikationen auftreten könnten.

3.9. Festigkeitseigenschaften der gebleichten Laubholzsulfitzellstoffe

3.9.1. Festigkeiten der gebleichten Buchen- und Birkenzellstoffe

In der Abbildung 56 sind die Werte für den Reißfestigkeitsindex ausgewählter saurer Sulfitzellstoffe dargestellt, die unter Einsatz von Buchen- und Birkenholz hergestellt wurden. Zwecks Veranschaulichung der über die Bleiche eingetretenen Festigkeitsverluste sind die Werte für die jeweiligen ungebleichten Zellstoffe mit aufgetragen. Auf die Präsentation der entsprechenden Werte für die Berstfestigkeit wird verzichtet, da sich die Berstfestigkeit über die Bleiche in der Regel analog zur Reißlänge entwickelt und somit die zur Reißlänge der gebleichten Zellstoffe gemachten Aussagen in gleicher Weise für die Berstfestigkeit zutreffen. Da die Durchreißfestigkeit für die Laubholzsulfitzellstoffe nur eine untergeordnete Bedeutung hat, wird diese nur beim abschließenden Vergleich ausgewählter LH-Magnefitzellstoffe berücksichtigt.

Aus der Abbildung 56 geht hervor, dass der Buchenreferenzzellstoff (CD 46) in der Bleiche einen erheblichen Verlust an Reißlänge erleidet. Dieser Effekt ist vorrangig darauf zurückzuführen, dass eine Verringerung an Bindungsfähigkeit unter den alkalischen Bleich-

bedingungen auftritt, weil sehr bindungsfähiger Feinstoff verloren geht. Dies offenbart sich in extremer Weise für die ungemahlene Stoffprobe. Mit Mahlung kann der Verlust an Bindungsfähigkeit partiell kompensiert werden, das Festigkeitsniveau des ungebleichten Ausgangszellstoffes wird aber keinesfalls erreicht. Im relevanten Mahlgradbereich von 25-30 °SR beträgt der durch die Bleichbehandlung hervorgerufene Verlust an Reißlänge etwa 1,5 km. Die Abnahme an Reißfestigkeit des Buchenreferenzzellstoffes entspricht den Verlusten, die auch in der industriellen Praxis auftreten. Demzufolge liegt die Reißlänge des Buchenzellstoffes auch nach der Bleiche auf dem Niveau der industriell erzeugten sauren Buchensulfitzellstoffe. Der aus 90 % Buchen- und 10 % Birkenholz hergestellte saure Sulfitzellstoff (CD 43) verliert in der Bleiche in gleichem Ausmaß an Reißfestigkeit. Wegen der höheren Ausgangswerte vor der Bleiche liegt die Reißlänge aber auch nach der Bleiche höher. Dies gilt analog für den mit der Holz Mischung 95 % Buche und 5 % Birke hergestellten sauren Sulfitzellstoff. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde dieser Zellstoff aber nicht in die Abbildung 56 mit aufgenommen. Der saure Birkensulfitzellstoff (CD 19) verfügt auch nach der Bleiche über die mit Abstand beste Reißfestigkeit. Mit 7 km bei einem Mahlgrad von 30 °SR liegt die Reißlänge um mehr als 2,5 km über der des Referenzzellstoffes.

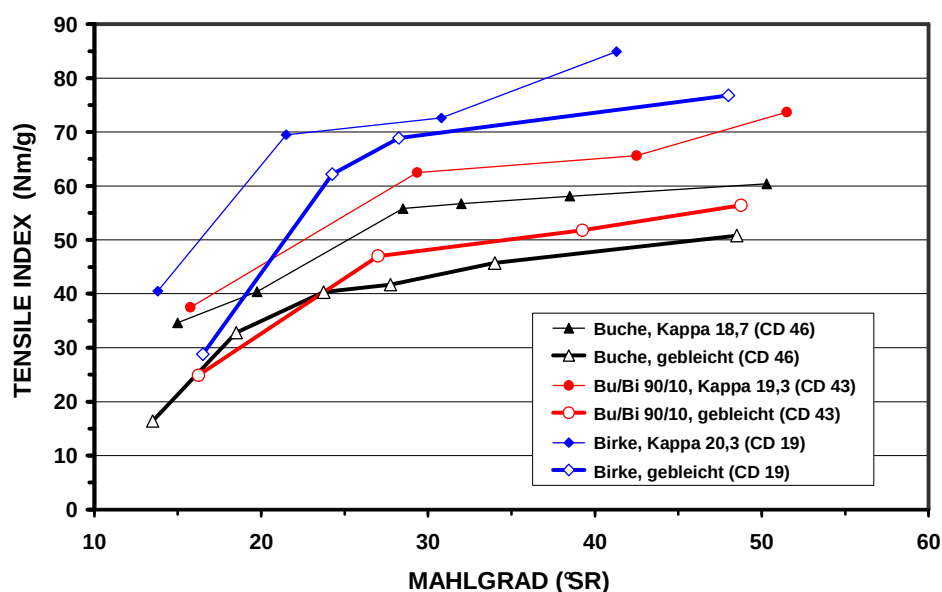


Abbildung 56: Reißfestigkeit der gebleichten sauren Buchen- und Birkensulfitzellstoffe

Die Reißfestigkeiten der gebleichten halbsauren Buchen- und Birkenzellstoffe sind in der Abbildung 57 gegen den Mahlgrad aufgetragen. Wiederum wurden die Festigkeitswerte der Ausgangsstoffe zu Vergleichszwecken mit in die Abbildung aufgenommen, aber nur ein Zellstoff aus einem Buchenholzaufschluss mit Beimengung von Birke für den Vergleich herangezogen.

Abgesehen vom angehobenen Festigkeitsniveau der Zellstoffe, bedingt durch den halbsauren Sulfitaufschluss auf deutlich höhere Kappazahlen im Vergleich zum sauren Aufschluss, finden sich die Abstufungen zwischen den aus den unterschiedlichen Rohstoffen hergestellten Zellstoffe wieder. Obwohl in diesem Fall der Bu/Bi-Mischzellstoff berücksichtigt wurde, bei dessen Herstellung der Birkenholzanteil nur 5 statt 10 % betrug (CD 40), ist wieder deutlich zu erkennen, dass dieser gegenüber dem reinen Buchenzellstoff (CD 47) deutliche Festigkeitsvorteile aufweist. Der gebleichte halbsaure Birkensulfitzellstoff weist bei 30 °SR sogar

eine Reißlänge von knapp 8 km auf und übertrifft den gebleichten Buchenzellstoff bei diesem Mahlgrad um 3 km.

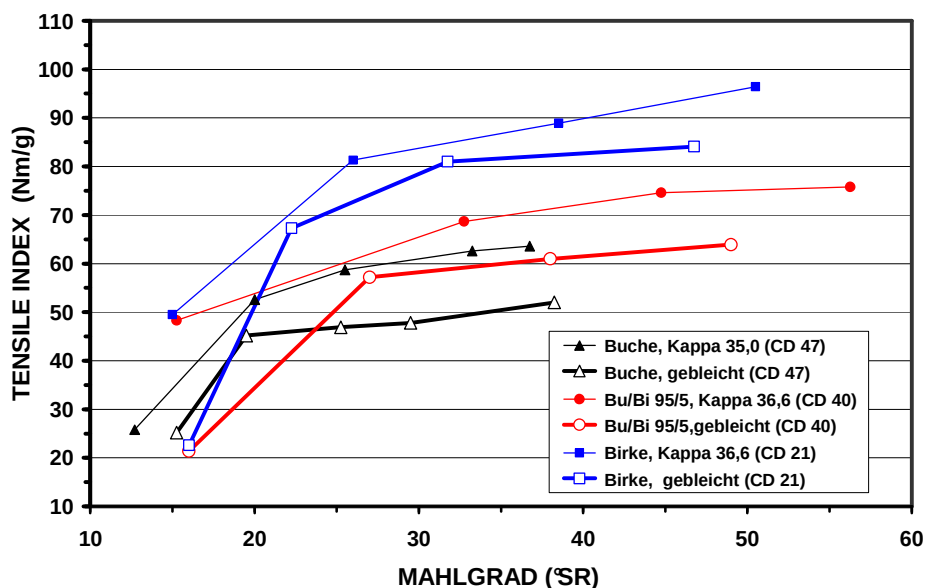


Abbildung 57: Reißfestigkeit der gebleichten halbsauren Buchen- und Birkensulfitzellstoffe

Die Abbildung 58 zeigt die Reißfestigkeitswerte der Buchen- und Birkenmagnefitzellstoffe, wiederum vor und nach der Bleiche. Beim Vergleich der Festigkeiten der ungebleichten Zellstoffe wurde bereits deutlich, dass das Magnefitverfahren gegenüber dem (halb)sauren Sulfitverfahren Zellstoffe mit deutlich besseren statischen Festigkeitseigenschaften liefert. Auch nach der Bleiche der Zellstoffe ist dies der Fall. Der Festigkeitsvorteil ist sogar noch stärker ausgeprägt, weil der Festigkeitsverlust in der Bleiche geringer ausfällt. Dies kann sicherlich auch mit der leichteren Bleichbarkeit dieser Zellstoffe erklärt werden.

Der Festigkeitsvorteil, der mit der Anwendung des Magnefitverfahrens erzielt werden kann, ist vor allem für den Einsatz von Buchenholz interessant, da nach dem sauren Sulfitverfahren hergestellte Buchenzellstoffe bedenklich niedrige Reißlängen aufweisen. So weist der gebleichte Buchenreferenzzellstoff (CD 46) bei einem Vergleichsmahlgrad von 30 °SR eine Reißlänge von nur 4,3 km auf. Mit einer Reißlänge von 4,8 km liegt der halbsaure Buchensulfitzellstoff mit hoher Ausgangskappazahl (CD 48) zwar deutlich besser, dieser wird in der Reißlänge aber deutlich vom Magnefitzellstoff (CD 26) übertroffen, der nach der Bleiche über eine Reißlänge von 6 km bei 30 °SR verfügt. Auch für die anderen beiden Zellstoffe ergeben sich entsprechende, sehr deutliche Festigkeitsabstufungen gegenüber den sauren und halbsauren Sulfitzellstoffen.

Der Birkenmagnefitzellstoff weist nach der Bleiche immer noch eine Reißlänge von deutlich über 8 km auf und liegt damit sogar auf gleichem Niveau wie die NH-Magnefitzellstoffe (vgl. Abb. 32). Wie zuvor für die saure und halbsaure Aufschlussvariante festgestellt, wirkt sich ein geringer Zusatz von Birkenholz, in diesem Fall 10 %, auch im Magnefitverfahren sehr vorteilhaft auf die Reißfestigkeit - und analog auf die Berstfestigkeit - aus.

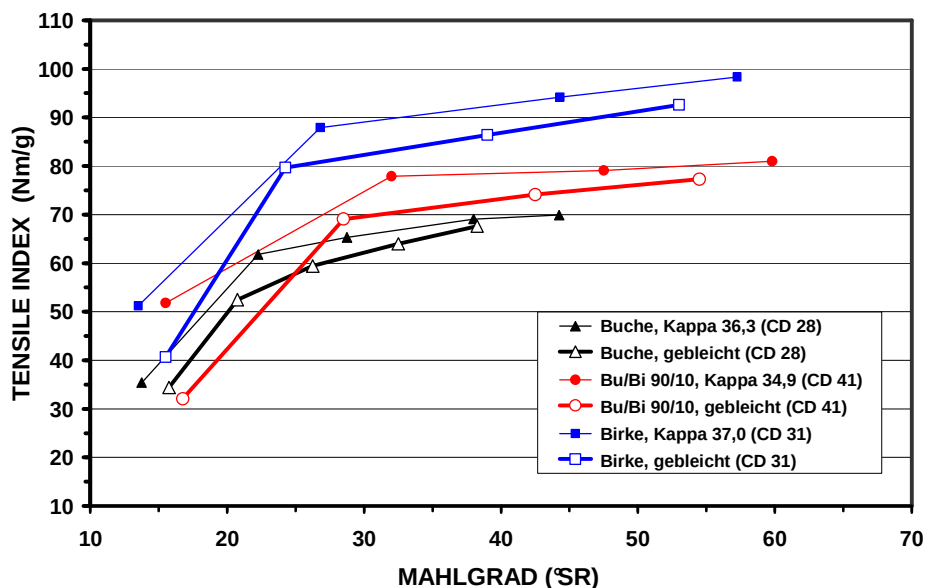


Abbildung 58: Reißfestigkeit der gebleichten Buchen- und Birkenmagnefitzellstoffe

3.9.2. Festigkeiten der gebleichten Pappel- und Eukalyptuszellstoffe

Die Reißfestigkeiten der gebleichten Pappelzellstoffe sind in der Abbildung 59 gegen den Mahlgrad aufgetragen. Abweichend von der Darstellung der Festigkeiten der gebleichten Buchen/Birkenzellstoffe wurden die Festigkeiten der ungebleichten Zellstoffe in diesem Fall nicht mit aufgetragen. Diese Werte können der Abbildung 50 entnommen werden.

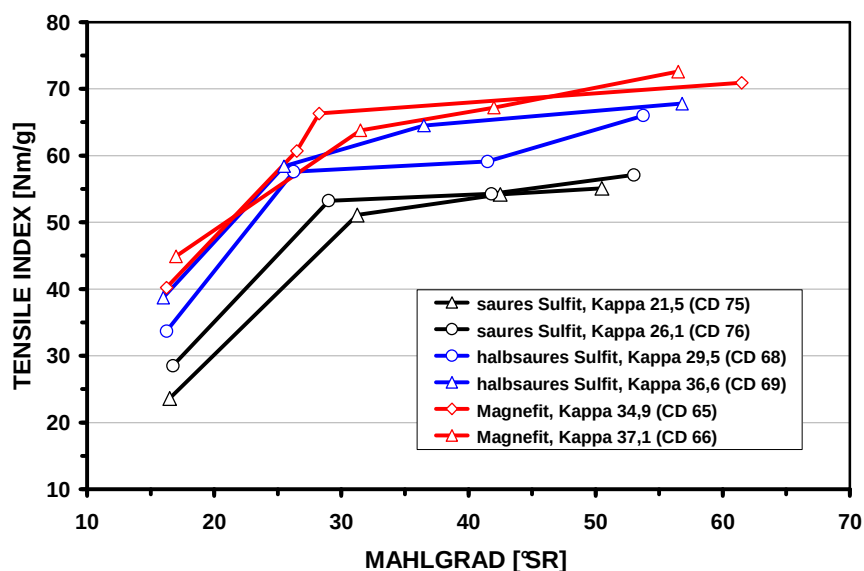


Abbildung 59: Reißfestigkeit der gebleichten Pappelsulfitzellstoffe

Bei dem Vergleich mit den Festigkeiten der ungebleichten Zellstoffe kann festgestellt, dass der mit der Bleiche der Pappelzellstoffe einhergehende Festigkeitsverlust moderat ist und größenordnungsmäßig 1 bis 1,5 km Reißlänge beträgt. Die Festigkeitsabnahme liegt dabei für die Zellstoffe mit hoher Ausgangskappazahl etwas höher als für die sauren Sulfitzellstoffe mit

niedriger Ausgangskappazahl, was mit dem höheren Bleichaufwand in der abschließenden P_{NaOH} -Stufe erklärt werden kann. Dennoch ergibt sich auch nach der Bleichbehandlung eine eindeutige Staffelung der Pappelzellstoffe dergestalt, dass die Magnefitzellstoffe die höchsten Werte aufweisen, gefolgt von den halbsauren und den sauren Sulfitzellstoffen. Der Festigkeitsvorteil der gebleichten Magnefitzellstoffe gegenüber den sauren Sulfitzellstoffen beträgt etwa 1,5 km.

Gegenüber dem Einsatz von Buchenholz resultiert der Einsatz von Pappelholz in höhere oder gleich hohe Werte für die Reiß- und auch die Berstfestigkeit. Die sehr hohen Werte der analogen Birkenzellstoffe können aber in keinem Fall erreicht werden.

Die Reißfestigkeiten der beiden aus *Eukalyptus globulus* hergestellten Magnefitzellstoffe vor und nach Bleiche werden in der Abbildung 60 präsentiert. Sehr auffällig sind die extrem hohen Festigkeitsverluste beider Zellstoffe in der Bleiche. Die Verluste liegen deutlich höher als für den Buchenmagnefitzellstoff (vgl. Abb. 58) und erklären sich aus der schweren Bleichbarkeit dieser Zellstoffe bzw. aus dem hohen Bleichmittelbedarf in der abschließenden Bleichstufe (siehe Tabelle 34). Bedingt durch diese drastischen Festigkeitseinbußen geht der Festigkeitsvorteil des ungebleichten Eukalyptuszellstoffes *CD 88* gegenüber dem Buchenmagnefitzellstoff mit in etwa gleicher Ausgangskappazahl (*CD 28*) verloren, die Reißfestigkeit des Eukalyptusmagnefitzellstoffes mit niedrigerer Ausgangskappazahl (*CD 84*) liegt sogar noch deutlich niedriger.

Eine weitere Auffälligkeit der gebleichten Eukalyptuszellstoffe ist die geringe Mahlresistenz, die sich in einer deutlich schnelleren Mahlentwicklung und somit deutlich höheren Mahlgraden bei gleicher Mahldauer gegenüber den ungebleichten Zellstoffen äußert.

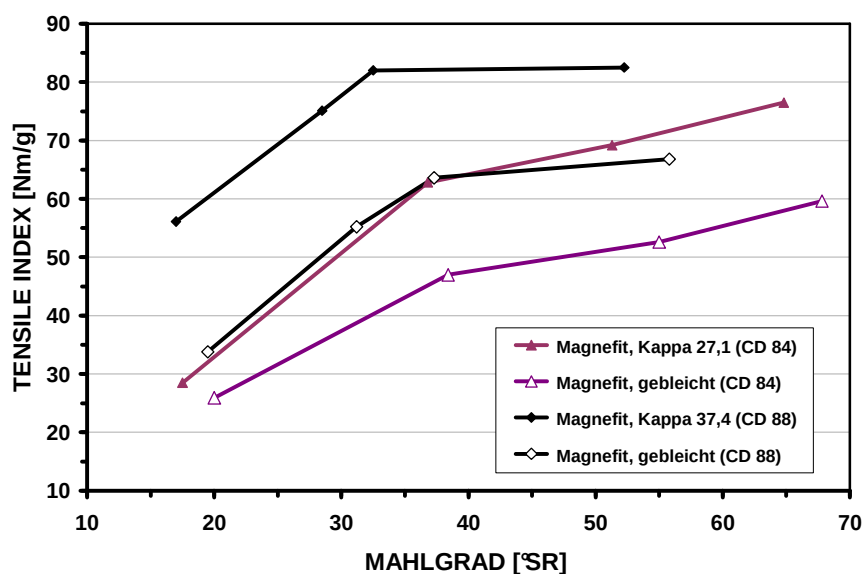


Abbildung 60: Reißfestigkeit der gebleichten Eukalyptusmagnefitzellstoffe

3.9.3. Festigkeitsvergleich der LH-Magnefitzellstoffe

Die bisher präsentierten Ergebnisse zum Sulfitaufschluss verschiedener Laubhölzer und zur Bleiche der daraus hergestellter Zellstoffe sowie die Daten der papiertechnologischen Zellstoffprüfung lassen die Schlussfolgerung zu, dass das Magnefitaufschluss auf hohe Kappazahlen eine interessante Alternative zum sauren Sulfitverfahren darstellt. Insbesondere lassen sich mit diesem Prozess auch Holzarten recht gut aufschließen, die im sauren Sulfitaufschluss Probleme bereiten.

Neben der Aufschließbarkeit der Rohstoffe und dem Bleichverhalten der daraus hergestellten Zellstoffe ist auch das erreichbare Festigkeitsniveau ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung des Aufschlussverfahrens und des darin eingesetzten Rohstoffes, da die niedrigen Festigkeitswerte saurer Sulfitzellstoffes deren Einsatzmöglichkeiten oftmals limitieren. Aus diesem Grunde werden die aus den verschiedenen Rohstoffen hergestellten, gebleichten LH-Magnefitzellstoffe nachfolgend nochmals einem direkten Vergleich unterzogen. Für diesen Vergleich wurden vier Zellstoffe mit annähernd gleichen Ausgangskappazahlen zwischen 35,0 und 37,4 ausgewählt und die Festigkeitseigenschaften verglichen (Abbildungen 61-63)

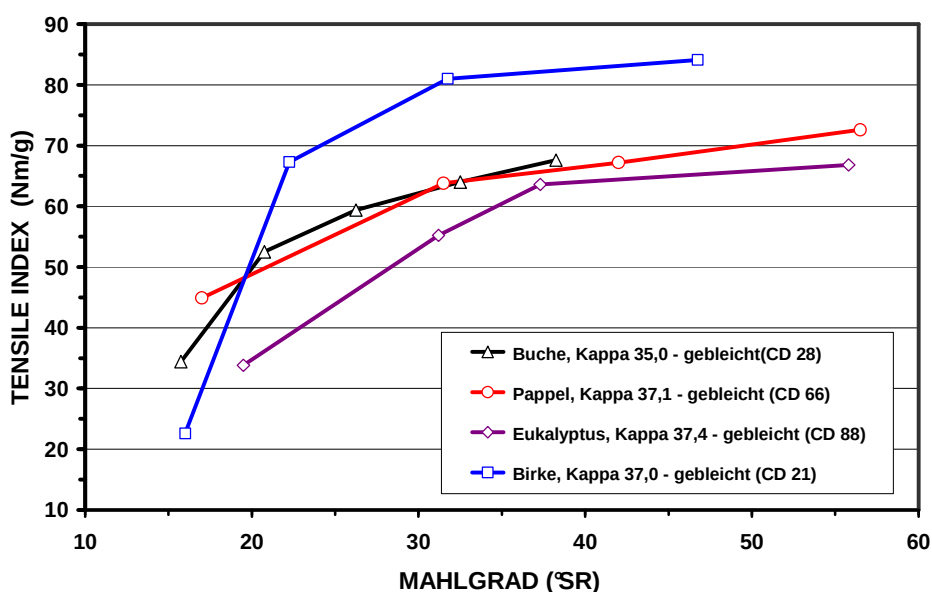


Abbildung 61: Vergleich der Reißfestigkeit von LH-Magnefitzellstoffen

Die Abbildungen 61 und 62 belegen nochmals die Ausnahmestellung, die der Birkenmagnefitzellstoff im Vergleich zu den anderen Laubholzmagnefitzellstoffen inne hat. Für diese Ausnahmestellung sind zwei Faktoren ausschlaggebend: Einerseits die Morphologie der Birkenfaser mit hohem Schlankheitsgrad und günstigem Runkelfaktor, andererseits die leichte Bleichbarkeit des Birkenmagnefitzellstoffes, die zur Folge hat, dass sich die Festigkeitsverluste in der unter milden Bedingungen durchgeführte Bleiche in engen Grenzen halten (vgl. Abb. 58).

Auch Buchenmagnefitzellstoff zeichnet sich durch eine gute Bleichbarkeit aus, was bereits in einer früheren Untersuchung sehr klar gezeigt werden konnte³². Wegen der gleichfalls schonenden Bleichbedingungen für den Buchenmagnefitzellstoff traten nur geringe Festigkeitsverluste im Vergleich zur Bleiche des Pappelmagnefitzellstoffes ein, so dass der Buchenmagnefitzellstoff, trotz geringerer statischer Festigkeit des Ausgangszellstoffes, nach

der Bleiche in Bezug auf Reiß- und Bestfestigkeit gleich bzw. etwas besser zu bewerten ist. Die geringste Reiß- und Berstfestigkeit der LH-Magnefitzellstoffe weist der Eukalyptuszellstoff auf. Dies ist sicherlich vornehmlich dem Umstand geschuldet, dass luftgetrocknete Hackschnitzel verwendet wurden, was sich zum einen direkt negativ auf die statischen Festigkeiten auswirkt, zum anderen aber auch indirekt über eine erschwerte Bleiche des Zellstoffes und dem dadurch bedingten erhöhten Bleichmittelbedarf diese Festigkeitseigenschaften beeinträchtigt.

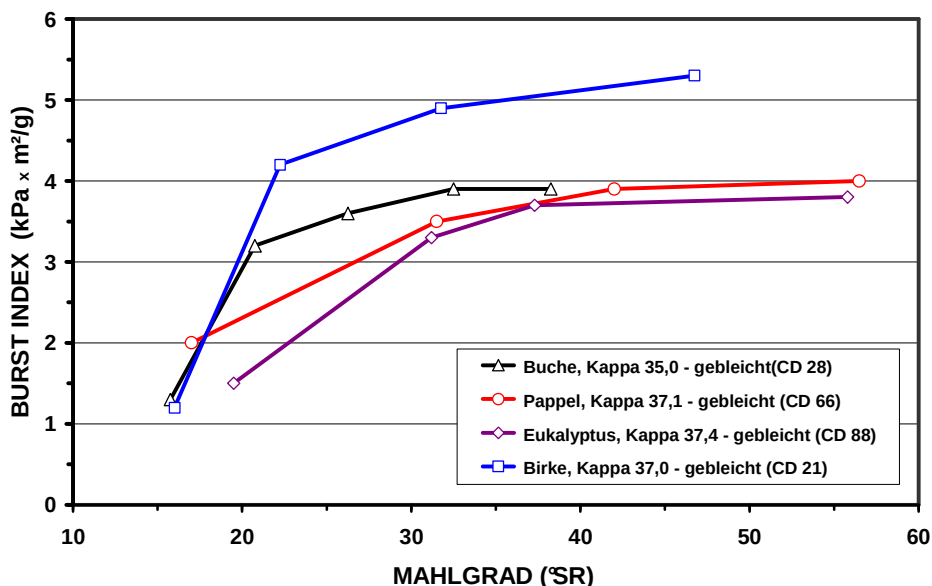


Abbildung 62: Vergleich der Berstfestigkeit von LH-Magnefitzellstoffen

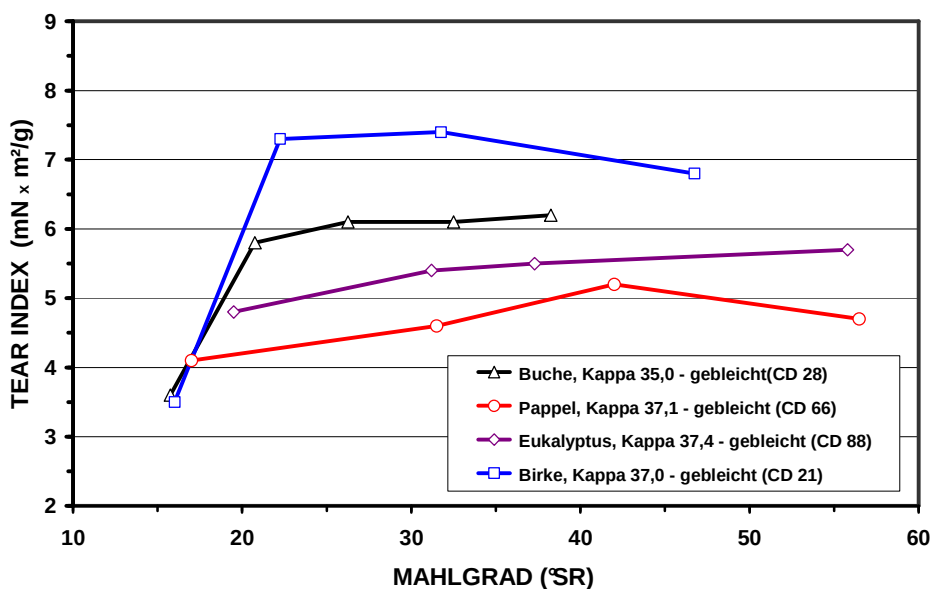


Abbildung 63: Vergleich der Durchreißfestigkeit von LH-Magnefitzellstoffen

Bei den Nadelholzzellstoffen ist üblicherweise ein gegenläufiges Verhalten von Reiß- und Durchreißlänge gegeben. Dass dies für die Laubholzsulfitzellstoffe nicht zutreffend ist, geht aus Abbildung 63 hervor. Der Birkenmagnefitzellstoff mit der mit deutlich Abstand höchsten Reißlänge verfügt auch eindeutig über die höchste Reißlänge, gefolgt vom Buchen-, Eukalyptus- und letztlich dem Pappelmagnefitzellstoff. Bei den im Vergleich zu den

Nadelholzfasern sehr kurzen Laubholzfasern wird auch die Durchreißfestigkeit stark von der Anzahl an Zwischenfaserbindungen geprägt. Bei zu geringer Ausbildung dieser Bindungen, wie dies in der Regel im ungemahlenen Zustand der Fall ist, werden die Fasern beim Vorgang der Durchreißfestigkeitsprüfung leicht aus den Faserverbund herausgezogen, so dass ein Faserbruch oftmals gar nicht eintritt. Dieser Umstand erklärt, warum Reißlänge und Durchreißfestigkeit der Laubholz Zellstoffe mit dicken Zellwänden die gleiche Reihung zeigen. Die sehr niedrige Durchreißfestigkeit des Pappelmagnefitzellstoffes erklärt sich indes aus der extremen Dünnwandigkeit der Fasern, die leicht durchtrennt werden können.

4. Zusammenfassung

Für die deutsche Zellstoffindustrie stellt die Sicherung einer bezahlbaren, konkurrenzfähigen Rohstoffversorgung ein existentielles Problem dar. Durch starke Nachfrage nach Industrie- und Waldrestholz seitens anderer Industriezweige ist eine zunehmende Rohstoffverknappung eingetreten. Die dadurch bedingte extreme Rohstoffverteuerung sowie temporäre Versorgungsengpässe belasten die Wirtschaftlichkeit der einheimischen Zellstoff- und Papierindustrie in starkem Maße. Dies trifft vor allem die deutschen Sulfitzellstoffwerke, da sie verfahrensbedingt über eine sehr enge Rohstoffbasis verfügen, denn das saure Sulfitverfahren weist eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Extraktstoffen, insbesondere Harz- und Fettsäuren, aber auch gegenüber spezifischen Kerninhaltsstoffen auf. Da Fichten- und Buchenholz, die klassischen Rohstoffe für den Sulfitaufschluss, in der Vergangenheit im ausreichenden Maße vorrätig waren, bestand keinerlei Notwendigkeit, andere Rohstoffe auf ihre Eignung zu testen und einzusetzen. Die einschlägige, zumeist sehr alte Literatur stellt diesbezüglich keine zufriedenstellende Informationsquelle dar, weil sich der Aufschluss- und vor allem der Bleichprozess in der Zwischenzeit grundlegend verändert haben. Aus diesem Grunde wurden alternative Nadelhölzer (Kiefer, Douglasie) und Laubhölzer (Birke, Pappel, Eukalyptus) im Rahmen dieses Infor-Projektes auf ihre Eignung für den sauren Magnesiumsulfitaufschluss und der TCF-Bleiche der Zellstoffe untersucht. Neben dem sauren Sulfitverfahren wurden auch ein halbsaures Sulfitverfahren ($\text{pH} > 2$) und das Magnefitverfahren ($\text{pH} \approx 4$) in das Untersuchungsprogramm mit aufgenommen, weil sich extraktstoffreiche Holzarten damit besser aufschließen lassen und beide Verfahren bei frühzeitigem Abbruch des Aufschlusses Zellstoffe mit wesentlich besseren Festigkeitseigenschaften liefern.

Die Untersuchungen zum Magnesiumsulfitaufschluss von Nadelholz konzentrierten sich auf den Aufschluss von Fichten- und Kiefernholz. Für beide Holzarten wurden saure und halbsaure Sulfitkochen sowie Magnefitkochen durchgeführt. Die Zielkappazahl für den sauren Sulfitaufschluss betrug 20, für die anderen beiden Aufschlussvarianten wurden wesentlich höhere Kappazahlen zwischen 30 und 40 als Zielwerte vorgegeben. Saure und halbsaure Sulfitkochen wurden auch mit einem Rohstoffmix aus 80-95 % Fichten- und 5-20 % Kiefernholz durchgeführt. Für den Aufschluss von Douglasie kam nur das Magnefitverfahren zur Anwendung.

Für den Sulfitaufschluss von Kiefernholz standen Sägerestholzhackschnitzel gängiger Qualität zur Verfügung. Bei Anwendung des Magnefitverfahrens, aber auch im halbsauren Sulfitaufschluss, wurden gegenüber dem Einsatz von Fichtenholz keine Unterschiede in der Aufschließbarkeit festgestellt. Dahingegen wurden im sauren Sulfitaufschluss des Kiefernholzes deutlich höhere Kappazahlen erhalten als in der sauren Fichtensulfitreferenzkochen. Obwohl das eingesetzte Sägerestholz augenscheinlich nur einen geringen Kernholzanteil aufwies, wird die Inhibierung des Aufschlusses auf die Reaktion der phenolischen Kerninhaltsstoffe der Kiefer mit dem Lignin zurückgeführt. Auch in den sauren Sulfitkochungen, die mit Fichtenholz unter Beimischung von 5-20 % Kiefernholz

durchgeführt wurden, trat dieser Inhibierungseffekt offensichtlich auf, denn auch in diesen Aufschlüssen wurden deutlich höhere Kappazahlen erhalten. Bei den anderen Aufschlussvarianten war dies nicht der Fall, allerdings wurde dabei auch nicht angestrebt, entsprechend niedrige Kappazahlen wie im sauren Sulfitaufschluss zu erreichen. Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass es bereits ausreicht, den pH-Wert der Aufschlusslösung auf über 2 anzuheben, also einen halbsauren Sulfitaufschluss durchzuführen, um die den Aufschluss inhibierende Wirkung der phenolischen Kerninhaltsstoffe der Kiefer zu unterbinden oder zumindest stark abzuschwächen. Der Aufschluss von Kiefernholz lieferte wegen des im Vergleich zum Fichtenholz wesentlich höheren Harzgehaltes niedrigere Ausbeuten, und die Kiefernulfitzellstoffe wiesen deutlich höhere Extraktstoffgehalte auf. Auffällig sind die höheren Weißgrade, die bei Einsatz von Kiefernholz, unabhängig von der gewählten Aufschlussvariante, erhalten wurden. Diese Effekte konnten in abgeschwächter Form auch wiedergefunden werden, wenn nur geringe Mengen an Kiefernholz im Aufschluss von Fichte zugesetzt wurden.

Da für unsere Untersuchungen nur eine kleine Menge an Douglasienhackschnitzeln zur Verfügung stand und der saure Sulfitaufschluss bekanntermaßen durch das im Kernholz vorhandene Dihydroquercitin auch inhibiert wird, wurden nur zwei Magnefitaufschlüsse mit Douglasie als Rohstoff durchgeführt. Douglasienholz erwies sich gegenüber Fichte und Kiefer als etwas schwerer aufschließbar. Im Vergleich zur Fichte wurden eine niedrigere Ausbeute, ein höherer Extraktstoffgehalt und ein geringerer Weißgrad erhalten. Eine Zumischung geringer Mengen an Douglasienholz kann aber wegen der geringen Ausprägung dieser Effekte im Magnefitaufschluss von Fichtenholz als unkritisch angesehen werden.

Die an den ungebleichten NH-Sulfitzellstoffen durchgeführten Untersuchungen der physikalisch-technischen Eigenschaften zeigten, dass der saure Fichtenreferenzzellstoff im Vergleich zu entsprechenden industriell erzeugten Zellstoffen ein hohes Festigkeitsniveau aufwies. Die halbsauren Sulfitzellstoffe weisen abgestuft nach Kappazahl höhere Festigkeitswerte auf. Eine Festigkeitssteigerung durch Anwendung des halbsauren statt des sauren Sulfitverfahrens war jedoch nicht klar erkennbar. Eine deutliche Steigerung der statischen Festigkeitseigenschaften, also der Reiß- und der Berstfestigkeit, konnte dahingegen bei Anwendung des Magnefitverfahrens erreicht werden. Auch bei vergleichsweise niedriger Kappazahl von 30 wurden bereits sehr hohe statische Festigkeitswerte erhalten, die mit Anstieg der Kappazahl weiter zunahmen und Werte erreichten, die durchaus den Festigkeiten hochwertiger NH-Sulfatzellstoffen entsprachen. Die Durchreißfestigkeit liegt aber deutlich niedriger. Die unter sauren oder halbsauren Bedingungen hergestellten Kiefernulfitzellstoffe wiesen in etwa das gleiche Festigkeitsniveau wie die analogen Fichtenzellstoffe auf. Auch bei Einsatz von Kiefernholz wurden die mit Abstand besten Festigkeitseigenschaften für die Magnefitzellstoffe ermittelt, wobei die Werte für die Reiß- und Berstfestigkeit jedoch im Vergleich zu den Fichtenmagnefitzellstoffen etwas niedriger lagen, andererseits aber ein höherer Durchreißwiderstand erhalten wurde.

Die Festigkeiten der sauren Sulfitzellstoffe, die unter Beimischung von 5-20 % Kiefernholz zum Fichtenholz hergestellt wurden, lagen auf gleichem Niveau wie die Festigkeiten des sauren Fichtenreferenzzellstoffes mit niedrigerer Kappazahl und eines halbsauren Fichtenulfitzellstoffes mit gleicher Kappazahl. Dies war zu erwarten, da auch die entsprechenden Kiefernulfitzellstoffe gegenüber den Fichtenzellstoffen keine Festigkeitsunterschiede zeigten. Die beiden Douglasienmagnefitzellstoffe wiesen bei erhöhtem Durchreißwiderstand deutlich niedrigere statische Festigkeitswerte auf als der Fichten- und der Kiefernulfitzellstoff. Im Grunde genommen liegt wegen der dickeren Zellwände der Douglasienfasern nur eine

Festigkeitsverschiebung in Richtung höherer Einzelfaserfestigkeit vor, das kombinierte Festigkeitspotential ist gegenüber den Fichten- und Kiefernzellstoffen als gleich zu bewerten.

An ausgewählten NH-Zellstoffen wurden Bleichuntersuchungen durchgeführt. Für die sauren Sulfitzellstoffe wurde die Bleichsequenz $Q-P_{NaOH}-P_{NaOH}$ angewendet, für die halbsauren Sulfitzellstoffe sowie die Magnefitzellstoffe kam die Bleichsequenz $Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH}-FAS$ zum Einsatz. Die sauren Sulfitzellstoffe ließen sich verhältnismäßig leicht bleichen. Dies traf auch für den Kiefern- und den Fi/Ki-Mischzellstoff zu, die beide deutlich höhere Ausgangskappazahlen aufwiesen. Im Vergleich zur Bleiche des sauren Fichtenreferenzzellstoffes wurde ein nur um 1 % erhöhter Peroxideinsatz benötigt, um das gleiche Weißgradniveau von knapp 85 % ISO zu erreichen. Eine erschwerte Bleichbarkeit aufgrund der Bildung kondensierter Ligninstrukturen durch Reaktion mit den phenolischen Kerninhaltsstoffen der Kiefer konnte somit nicht festgestellt werden. Die Abänderung der Bleichsequenz für die Zellstoffe mit hohem Ligningehalt wurde als notwendig erachtet, um die Abwasserbelastung gering zu halten. Bei Anwendung einer initialen P_{MgO} -Stufe können das Bleichfiltrate aus dieser Stufe sowie aus der Q- und Aq-Stufe in den Kochsäurenkreislauf zurückgeschleust werden, so dass eine drastisch reduzierte CSB-Restbelastung resultiert. Erwartungsgemäß erwies es sich als wesentlich schwieriger, die halbsauren Sulfitzellstoffe und die Magnefitzellstoffe wegen der höheren Kappazahlen mit der abgeänderten Bleichsequenz zu bleichen. Dennoch konnte der Zielweißgrad von 85 % ISO erreicht oder annähernd erreicht werden. Wird ein deutlich höherer Weißgrad gefordert, dann ist dieser Ansatz jedoch nicht sinnvoll.

In Bezug auf die Gesamtausbeute nach Bleiche bezogen auf den Holzeinsatz zeigen die Untersuchungen, dass Fichtenholz deutlich höhere Ausbeuten liefert als Kiefernholz. Auch bei Einsatz von Douglasie muss aufgrund dieser Untersuchungen mit einem gewissen Ausbeuterückgang gerechnet werden. Bei geringer Beimengung an Kiefer oder Douglasie dürfte sich dies jedoch kaum negativ auswirken.

Unter sauren pH-Wertbedingungen hergestellte Sulfitzellstoffe unterliegen in der Bleiche typischerweise einer starken Abnahme der statischen Festigkeitseigenschaften bedingt durch den Verlust an Bindungsfähigkeit. Die Reißlänge des sauren Fichtenreferenzzellstoffes nahm im relevanten Mahlgradbereich von 25-30 °SR um etwa 1,5 km ab. Verluste in gleicher Größenordnung traten auch in der Bleiche des sauren Kiefern- und des sauren Ki/Fi-Mischzellstoffes ein. Die Festigkeitsverluste der halbsauren Sulfitzellstoffe lagen mit etwa 1 km bei 25-30 °SR deutlich geringer, während bei der Bleiche der korrespondierenden Magnefitzellstoffe sogar höhere Reißlängenverluste um 2 km hingenommen werden mussten, was mit den sehr hohen Ausgangswerten erklärt werden kann. Die Festigkeitsvorteile der Magnefitzellstoffe gegenüber den halbsauren Sulfitzellstoffen mit vergleichbarem Aufschlussgrad gingen damit verloren, d. h. nach der Bleichbehandlung wurde ein gleiches Festigkeitsniveau erhalten. Dahingegen erlitt der Douglasienzellstoff verglichen zu den anderen NH-Magnefitzellstoffen einen wesentlich geringeren Verlust an Reißfestigkeit, so dass nach der Bleiche keine eindeutigen Unterschiede in der Reißfestigkeit gegeben waren.

Die mit Laubholz als Rohstoff durchgeführten Aufschlussuntersuchungen befassten sich schwerpunktmäßig mit dem Einsatz von Buchen-, Birken- und Pappelholz. Mit diesen drei Rohstoffen wurden die drei Aufschlussvarianten in Entsprechung zu den Untersuchungen zum Einsatz von Nadelholz durchgeführt. Darüber hinaus wurden Kochungen durchgeführt, in denen 5-20 % Birke im Buchensulfitaufschluss zugesetzt wurden. Als weiterer Rohstoff wurden lufttrockene Eukalyptushackschnitzel (*Eukalyptus globulus*) für Magnefitkochungen herangezogen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Birkensulfitaufschlüsse zeigen, dass Birkenholz etwas schwerer aufschließbar ist als Buchenholz und daher unter vergleichbaren Bedingungen etwas höhere Kappazahlen liefert. Die Ausbeuten der Birkensulfitkochungen lagen etwas höher als für vergleichbare Buchensulfitkochungen, die Weißgrade der Zellstoffe fielen aber niedriger aus. Auffällig sind die sehr hohen Extraktstoffgehalte, insbesondere für die Magnefitzellstoffe. Der Extraktstoffgehalt des sauren Sulfitzellstoffs lag im Vergleich dazu wesentlich niedriger. Birkenholz weist einen hohen Gehalt an Fetten auf, die möglicherweise unter stärker sauren pH-Wert-Bedingungen teilweise hydrolytisch abgebaut werden.

Ein Vergleich der Ergebnisse der reinen Buchensulfitkochungen mit den Aufschlüssen mit 5-20 % Zusatz an Birkenholz deutet an, dass die Zumischung von Birkenholz zu einer leichten Erhöhung der Ausbeute führt, sich aber andererseits negativ auf den Weißgrad und den Extraktstoffgehalt auswirkt. Insofern konnten die Unterschiede in den Aufschlussergebnissen bei Einsatz von nur Buchenholz und von nur Birkenholz in den Ergebnissen der Aufschlüsse von Buche mit Beimischung von Birke in abgeschwächter Form wiedergefunden werden. Aufgrund der nur geringen Beeinflussung der Aufschlussergebnisse bei geringer Zumischung von Birkenholz zum Buchensulfitaufschluss kann vermutet werden, dass dies nicht zu schwerwiegenden Komplikationen führt. Allenfalls kann der erhöhte Extraktstoffgehalt der Birke bzw. des hergestellten Zellstoffs unter Umständen Gegenmaßnahmen wie den Einsatz von Harzbekämpfungsmitteln erforderlich machen.

Unabhängig von der gewählten Aufschlussvariante ließ sich Pappelholz etwas schwerer aufschließen als Buchenholz. Dies steht im Widerspruch zu früheren eigenen Aufschlussuntersuchungen und zu Literaturdaten. Der Grund dafür dürfte in der Beschaffenheit des in diesen Untersuchungen eingesetzten Pappelholzes zu sehen sein. Wegen des sehr hohen Cellulosegehaltes liefert Pappelholz deutlich höhere Ausbeuten. Dadurch kann der durch die geringe Rohdichte der Pappel bedingte Nachteil der niedrigeren Kocherausbeute unter industriellen Bedingungen teilweise kompensiert werden. Gegenüber den analogen Buchenzellstoffen ist der Weißgrad der Pappelzellstoffe leicht erhöht, aber es werden höhere Extraktstoffgehalte erhalten.

Die unter Einsatz der lufttrockenen Eukalyptushackschnitzel durchgeführten Magnefitkochungen lieferten im Vergleich zu den Buchenmagnefitkochungen einen geringeren Aufschlussgrad und einen höheren Splittergehalt. Wegen des höheren Cellulosegehaltes von *Eukalyptus globulus* gegenüber Buche wurde eine höhere Ausbeute - auch an Gutstoff - erhalten. Die Weißgrade der Zellstoffe lagen dahingegen etwas niedriger. Der Extraktstoffgehalt der Eukalyptuszellstoffe war außerordentlich gering.

Die Prüfung der papiertechnologischen Eigenschaften der aus den Rohstoffen Buche, Birke, Buche mit Zumischung von Birke sowie Pappel hergestellten Zellstoffe zeigt, dass die statischen Festigkeiten der sauren bzw. halbsauren Sulfitzellstoffe mit Erhöhung der Kappazahl deutlich ansteigen. Des Weiteren konnte eine weitere Festigkeitssteigerung durch Anwendung des Magnefitverfahrens erzielt werden. Im Vergleich zu den Buchenzellstoffen wiesen die analogen Birkenzellstoffe extrem höhere Reiß- und Berstfestigkeitswerte auf. Diese gravierenden Festigkeitsunterschiede spiegelten sich auch in den Festigkeiten der Zellstoffe wider, die auf Basis von Buchenholz mit Beimischung von 5-20 % Birkenholz hergestellt worden waren. Auch diese übertrafen die analogen Buchenzellstoffe in den statischen Festigkeitseigenschaften noch deutlich. In Hinblick darauf, dass Buchensulfitzellstoffe oftmals zu geringe Festigkeiten aufweisen, ist es somit durchaus erwägenswert, geringe Mengen an Birke zum Buchensulfitaufschluss zuzusetzen. Auch die Pappelzellstoffe

waren den Buchenzellstoffen hinsichtlich der Reiß- und Berstfestigkeit überlegen, wiesen aber aufgrund der dünnwandigen, weiltumigen Fasern sehr niedrige Durchreißfestigkeitswerte auf. Die Eukalyptusmagnefitzellstoffe mit niedriger Kappazahl verfügten über ein ähnliches Festigkeitsprofil wie entsprechende Buchenzellstoffe. Bei hoher Kappazahl wiesen sie sogar deutlich höhere statische Festigkeitseigenschaften auf.

Für die Bleiche der Laubholz Zellstoffe wurde durchgängig die Bleichsequenz Q-P_{MgO}-Aq-P_{NaOH} angewendet. Dabei ließen sich die sauren Sulfitzellstoffe, unabhängig vom im Aufschluss eingesetzten Rohstoff, mühelos auf hohe Weißgrade bleichen. Wegen der niedrigen Ausgangskappazahlen wurden nur niedrige Einsatzmengen an Bleichchemikalien benötigt und geringe CSB-Belastungen erhalten. Auch in der Bleiche der halbsauren LH-Sulfitzellstoffe und die Magnefitzellstoffe konnte der Zielweißgrad von 86 % ISO, trotz der wesentlich höheren Ausgangskappazahlen, in fast allen Fällen erreicht werden, allerdings war es dafür erforderlich, den Bleichmitteleinsatz deutlich zu erhöhen. In Entsprechung zu den höheren Ligningehalten dieser Zellstoffe bzw. den dadurch bedingten höheren Ausbeuteverlusten in der Bleiche wurden erheblich höhere CSB-Werte erhalten. Dies ist aber insofern unkritisch, als dass alle nicht natriumhaltigen Bleichfiltrate über Rückführung in den Kochsäurekreislauf entsorgt werden können und somit im Idealfall nur eine geringe Restbelastung aus der abschließenden P_{NaOH}-Bleichstufe verbleibt. Ein signifikanter Rohstoffeinfluss auf die Bleichbarkeit der daraus hergestellten Zellstoffe war nicht erkennbar. Die etwas schlechtere Bleichbarkeit des Eukalyptus Zellstoffes kann als Rückwirkung des Einsatzes von luftgetrocknetem Holz interpretiert werden.

Auch mit der Bleiche der Laubholz Zellstoffe ging ein deutlicher Verlust an Faserbindungsvermögen und somit an Reiß- und Berstfestigkeit einher. Die Reißlänge des sauren Buchensulfit Zellstoffes nahm bei einem Mahlgrad 30 °SR um etwa 1,5 km ab. Verluste in gleicher Größenordnung traten bei der Bleiche des halbsauren Buchensulfit Zellstoffes auf, während sie für den Buchenmagnefit Zellstoff deutlich geringer ausfielen. Da die Festigkeitsverluste der Zellstoffe, die unter Einsatz von Buchenholz mit Zumischung von Birkenholz hergestellt worden waren, ähnlich hoch ausfielen, blieb der durch den Zusatz von Birkenholz hervorgerufene Festigkeitsvorteil auch nach der Bleiche in vollem Umfang erhalten. Bei der Bleiche des sauren und des halbsauren Birkensulfit Zellstoffes traten trotz des hohen Ausgangsniveaus erstaunlich geringe Reißlängenverluste auf, so dass sich die Festigkeitsdifferenz gegenüber den Buchenzellstoffen sogar weiter auf über 3 km erhöhte. Bei der Bleiche der Birkenmagnefit Zellstoffes mussten zwar etwas höhere Festigkeitsverluste in Kauf genommen werden, dennoch lieferte dieser Zellstoff aufgrund des sehr hohen Ausgangswertes mit über 8 km bei 30 °SR die höchste Reißlänge. Während in der Bleiche der Pappel Zellstoffe moderate Reißlängenverluste von 1-1,5 km bei 30 °SR auftraten, mussten bei der Bleiche der Eukalyptusmagnefit Zellstoffe starke Festigkeitsverluste hingenommen werden. Dies erklärt auch, dass der Eukalyptus Zellstoff in einem abschließenden Festigkeitsvergleich der LH-Magnefit Zellstoffe in Bezug auf die Reißfestigkeit schlechter abschnitt als der Buchen- und der Pappel Zellstoff, die in etwa auf gleichem Niveau lagen. In Bezug auf die Durchreißfestigkeit lieferte der Pappel Zellstoff die mit Abstand niedrigsten Werte. Die höchsten Werte des Birkenmagnefit Zellstoffes sowohl hinsichtlich der Reißfestigkeit als auch hinsichtlich des Durchreißwiderstands dokumentieren nochmals, dass die Birkensulfit Zellstoffe das eindeutig höchste Festigkeitspotential aufweisen.

5. Literatur

1. VDP: Papier 2010 – ein Leistungsbericht. VDP, Bonn (2011)
2. Wells, S. D., Rue, J. D.: The suitability of American woods for paper pulp. U.S. Dep. Agr. Forest Products Lab. Bull. 1485, Madison 1927
3. Running, K. D.: Hardwood utilization by the paper industry. Pulp and Paper Mag. Canada, 42 (1941), 104-106
4. Jayme, G., Hindenburg, K. G., Harders-Steinhäuser, M., Branscheid, F.: Über die Eignung ein- und zehnjährigen Pappelholzes zur Zellstoffgewinnung. Holz Roh-Werkstoff 6 (1943), 1-16
5. Jayme, G., Harders-Steinhäuser, M., Mohrberg, W. : Einfluss des Zugholzanteils auf die technologische und chemische Verwertbarkeit von Pappelhölzern. Das Papier 5 (1951), 411-417, 445-447, 504-507
6. Jayme, G., Harders-Steinhäuser, M.: Zugholz und seine Auswirkungen in Pappel- und Weidenholz. Holzforschung 7 (1953), 39-43
7. Jayme, G., Branscheid, F.: Sulfitzellstoffe hoher Festigkeit aus Eukalyptus saligna. Das Papier, 13 (1959), 284-286
8. Jayme, G., Krause, Th.: Über die Ursachen des Festigkeitsschwankungen von Sulfitzellstoffen aus verschiedenen Pappelhölzern. Wochenblatt für Papierfabrikation 89 (1961), 518-522
9. Klauditz, W., Berlin, K., Jacobsen, H.: Über die Herstellung und papiertechnischen Eigenschaften von Holzfaserstoffen aus Laubholz. Das Papier 13 (1959) 287-292
10. Klauditz, W.: Der Cellulosegehalt des Holzes von Pappelhybriden in seiner Beziehung zur Zellstoff- und Papierherstellung. Das Papier 15 (1962) 463-477
11. Sadler, H. und Trantina, O.: Über die Herstellung von Eukalyptus-Zellstoff nach dem Sulfitverfahren. Holzforschung und Holzverwertung 9 (1957) 37-45
12. Jensen, W., Virkola, N.-E., Alm, A. A.: The properties of unbleached and bleached birch paper pulps manufactured by different methods of cooking and bleaching. Paperi ja Puu 45 (1963), 391-40
13. Flamm, E.: Resin difficulties in the sulfite industry, especially when using birch as raw material. Holzforschung und Holzverwertung. 15 (1963), 5, 107-109
14. Alm, A. A.: Fibres from Finnish birchwood as paper-pulp. Paperi ja Puu 47 (1965), 3-13
15. Lengyel, P.: Some factors affecting sulfite pulping of poplar. Zellstoff und Papier 16 (1967), 257 (1976)
16. Wang, D. L.-K.: Über den Aufschluß von einheimischen Laubhölzern in Einzel- und Mischkochungen mit Magnesiumbisulfidlösungen unterschiedlicher pH-Werte. Diplomarbeit, Universität Hamburg (1976)
17. Wang, D. L.-K., Patt, R.: Untersuchungen über die Verwendung einheimischer Laubhölzer zur Zellstofferzeugung. Das Papier 32 (1978) 9-16
18. Hruschka, A.: Eine vergleichende Untersuchung von in Österreich angebauten Pappelsorten. Teil III. Zellstofftechnische Beurteilung. Holzforschung und Holzverwertung 35 (1983), 75-79
19. Hruschka, A., Neugebauer, A., Nitsch, H.: Beurteilung der Eigenschaften von Birke österreichischer Herkunft. Teil 3. Zellstoff- und papiertechnische Beurteilung der Birken. Holzforschung und Holzverwertung 38 (1986), 117-122
20. Hruschka, A., Nitsch, H.: Zellstoff aus Hackschnitzelmischungen Fichte, Birke, Pappel. Teil 1 und 2. Forschungsbericht, Österreichisches Holzforschungsinstitut Wien (1988)
21. Hoge, W. H.: The resistance of Douglas-fir to sulphite pulping. TAPPI 37 (1954), 369-376
22. Samuels, N.: Magnefite pulping of Douglas fir. Forest Products Journal 11 (1961), 3, 119-121

23. Sanyer, N., Kellner, E. L.: Sulfite pulping of Douglas fir heartwood by using two stage process with sodium, magnesium and magnesium-ammonium bases. Tappi 48 (1965) 10, 545-552
24. Patt, R.: Über den Magnefitaufschluss von Nadelhölzern, insbesondere Kiefer. Diplomarbeit, Universität Hamburg (1967)
25. Bitschnau, K.: Über den Einfluß des pH-Wertes beim Aufschluss von Kiefer und Buche als Einzel- und Mischkochung mit Magnesiumbisulfitlösung. Diplomarbeit, Universität Hamburg (1969)
26. Bitschnau, K., Patt, R., Sandermann, W.: Vergleichender Aufschluß von Kiefer und Buche mit Magnesiumbisulfit-Kochlaugen. Das Papier 24 (1970), 130-137
27. Tröger, F.-K.: Der Aufschluss von Douglasie mit Bisulfitlösungen auf Mg-Basis. Diplomarbeit, Universität Hamburg (1972)
28. Patt, R., Tröger, F. K., Czirnich, W.: Über den Aufschluß von Kiefer, Lärche und Douglasie mit Magnesiumbisulfitlösung. Das Papier 28 (1974), 1-6
29. Pelzer, R., Greiner, W., Böttger, J., Krause, Th.: Zum Aufschluß von Kiefern-Kernholz nach dem Sulfitverfahren. Holz als Roh- und Werkstoff 47 (1989) 249-253
30. Puls, J.: Chemical analysis for lignocellulosic residue. In: Strub, A., Cartier, P., Schleser, G. (Editors), Energy from Biomass, 863-867; Applied Science Publishers Ltd. (1982)
31. Fengel, D., Wegener, G.: Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1983)
32. Kordsachia, O., Patt, R., Geisenheiner, A., Reinhard, A. (2004): Herstellung von Buchensulfitzellstoffen mit hohen Ausbeuten und Festigkeiten. Wochenblatt für Papierfabrikation, Frankfurt (2004) 7, S. 349-354
33. Patt, R., Kordsachia, O., Geisenheiner, A. (2002): Herstellung, Bleiche und Eigenschaften von Hochausbeute-Sulfitzellstoffen. Wochenblatt für Papierfabrikation, Frankfurt (2002) 17, S. 1096-1103
34. Patt, R., Kordsachia, O., Geisenheiner, A., Reinhard, A. (2002): TCF-gebleichte Hochausbeute-Magnesiumbisulfitzellstoffe mit hohen Festigkeiten. IPW International Paperworld, (2002) 1, 32-38
35. Tomlinson, G. H., Tomlinson II, G. H., Bryce, J. R. C. , Tuck, N. G. M. : The magnefite process – a new pulping method. Pulp and Paper Magazine Canada, 59 (1958), 247-252
36. Schmitz, F., Polley, H., Hennig, P., Schwitzgebel, F., Kriebitzsch, W.-U.: Die zweite Bundeswaldinventur – BWI2: Das Wichtigste in Kürze. Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (Hrsg.), Bonn 2004
37. Hägglund, E.: Über den Aufschluß von Kiefernholz nach dem Sulfitverfahren. I. Cellulosechemie 7 (1927), 25-31
38. Hägglund, E.: Über den Aufschluß von Kiefernholz nach dem Sulfitverfahren. II. Cellulosechemie 8 (1928), 38-43
39. Erdtman, H: Die phenolischen Inhaltsstoffe des Kiefernkerholzes, ihre physiologische Bedeutung und hemmende Einwirkung auf die normale Aufschließbarkeit des Kiefernkerholzes nach dem Sulfitverfahren. Liebigs Ann. Chem. 539 (1939), 116-127
40. Erdtman, H.: Compounds inhibiting the sulphite process. TAPPI 32 (1949), 303-305
41. Krull, M., Kordsachia, O., Patt, R.: Der Methanol-Sulfitaufschluß von Kiefer. Das Papier. 45 (1991), 673-680
42. Rydholm, S. A.: Pulping Processes. Interscience Publishers, New York (1965)
43. Kordsachia, O., Patt, R., Mix, N. (1988): Untersuchungen zur Verwertbarkeit von Pappelholz aus Kurzumtriebsflächen zur Zellstofferzeugung nach dem ASAM-Verfahren. Die Holzzucht, Hann.-Münden 42 (1988), 3/4, S.21-25.
44. Kordsachia, O., Patt, R., Mix, N. (1989): Aufschluß von Pappelholz nach dem ASAM-Verfahren. Das Papier, Darmstadt 43 (1989), 7, S. 293-301.

45. Wagenführ, R., Schreiber, C.: Holzatlas, VEB Fachbuchverlag, Leipzig (1974)
46. Patt, R., Kordsachia, O., Fehr, J.: European hardwoods versus *Eucalyptus globulus* as a raw material for pulping. Wood Science and technology 40, 39-48 (2006)
47. Kordsachia, O, Reinhard, A. (2006): Bleiche von saurem Sulfitzellstoff unter Einsatz von Ozon. Wo sollte eine Z-Stufe innerhalb einer TCF-Bleichsequenz angeordnet sein? Lenzinger Berichte 86, 71-84