



INFOR-Projekt Nr. 192

**Energetische Optimierung der Herstellung von mikro-
fibrillierter Cellulose durch enzymatische Vorbehand-
lung**

Schlussbericht

Juni 2018

Hochschule München
für angewandte Wissenschaften
Fachbereich 05 / Papiertechnik

Papiertechnische Stiftung

Prof. Dr. Helga Zollner-Croll
Projektbearbeiter:
Beate Maur
Laura Pamela Vargas Agüero
Prof. Dr. Frank Miletzky
Projektbearbeiter:
Dr. Tiemo Arndt



INFOR-Projekt Nr. 192

**ENERGETISCHE OPTIMIERUNG DER
HERSTELLUNG VON MIKROFIBRILLIERTER
CELLULOSE DURCH ENZYMATISCHE
VORBEHANDLUNG**

Abschlussbericht

**Prof. Dr. Helga Zollner-Croll, Dr. Tiemo Arndt,
Beate Maur, Laura Pamela Vargas Agüero**

Juni 2018

Inhalt

1	Zusammenfassung	7
2	Ausgangssituation bei Antragstellung	8
2.1	Definition Mikrofibrillierte Cellulose (MFC)	8
2.2	Herstellung von mikrofibrillierter Cellulose	9
2.2.1	Hochdruckhomogenisierung und Mikro-Fluidisierung	9
2.2.2	Mahlung.....	9
2.2.3	Energieverbrauch bei der Herstellung von MFC	9
2.3	Mechanische und chemische Vorbehandlung des Faserstoffs zur Herstellung von MFC.....	10
2.3.1	Mechanische Vorbehandlung.....	10
2.3.2	Chemische Vorbehandlung	10
2.4	Einsatz von Enzymen zur Vorbehandlung von Faserstoff zur Herstellung von MFC	10
2.4.1	Grundlagen zu Enzymen.....	10
2.4.2	Einsatz von Enzymen bei der Herstellung von MFC	11
3	Zielstellung	12
4	Vorgehen und Lösungsweg	13
4.1	Arbeitspaket 1	13
4.2	Arbeitspaket 2	13
4.3	Arbeitspaket 3	14
5	Material, Geräte und Methoden.....	14
5.1	Eingesetzte Materialien	14
5.1.1	Zellstoffe für die Herstellung der MFC.....	14
5.1.2	Zellstoff für die Papierherstellung.....	14
5.1.3	Enzym und enzymatische Vorbehandlung	15
5.2	Gerät zur Herstellung von MFC: Supermasscolloider	15
5.2.1	Messung der Stromaufnahme und Berechnung der Leistung.....	16
5.3	Herstellung von extrudiertem Fichten-Zellstoff.....	17
5.3.1	Eingesetzte Geräte.....	17
5.3.2	Übersicht über die Versuche	17
5.4	Bestimmung der Faserstoffeigenschaften	18
5.4.1	Faserlängen und Feinstoffanteil	18
5.4.2	Separationsversuche	19
5.4.3	Brookfield-Viskosität	20
5.4.4	Middle-Shear Viskosität und Viskositätskurven.....	20
5.5	Mikroskopie.....	20

5.6	Herstellung und Prüfung von Laborblättern	20
5.6.1	Papierprüfung	20
5.6.2	Weitere Papiereigenschaften	21
6	Ergebnisse.....	22
6.1	Arbeitspaket 1	22
6.1.1	Methodenentwicklung zur Bestimmung der Low-shear-Viskosität	22
6.1.2	Inbetriebnahme des Supermasscolloids	25
6.1.3	Parameterfindung	27
6.1.4	Definition von MFC im Projekt.....	28
6.1.5	Übertragung der Parameter auf den Mahlprozess	29
6.1.6	Zusammenfassung der Inbetriebnahme sowie Parameter- und Methoden- findung	30
6.2	Arbeitspaket 2	32
6.2.1	Überprüfung der Wirkzeit des Enzyms.....	33
6.2.2	Versuchsreihe 1: Herstellung MFC aus Fichten-Zellstoff	33
6.2.3	Versuchsreihe 1: Herstellung von MFC aus Buchen-Zellstoff	35
6.2.4	Versuchsreihe 2: Optimierung der enzymatischen Behandlung bei der Herstellung von MFC aus Fichten-Zellstoff.....	36
6.2.5	Separationsversuche	43
6.2.6	Extruderbehandlung von Fichten-Zellstoff.....	44
6.2.7	Einfluss der Extruder- und Enzymbehandlung auf den Faserstoff.....	45
6.2.8	Extruder- und Enzymbehandlung, energetische Betrachtung	46
6.3	Arbeitspaket 3	48
6.3.1	Vorversuche zur Blattbildung.....	48
6.3.2	Einsatz von MFC und extrudiertem Faserstoff im Wet-end.....	48
7	Gegenüberstellung der Zielstellung mit den durchgeführten Untersuchungen und den erzielten Ergebnissen.....	51
8	Anregungen für weiterführende Arbeiten	53

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1 Definition mikrofibrillierter Cellulose [2]
- Abbildung 2 Der Supermasscolloider - Gesamtansicht links und Mahlstein rechts
- Abbildung 3 Übersicht über die Behandlung des Fichten-Zellstoffs im Extruder mit und ohne Enzymunterstützung mit der jeweiligen Probenbezeichnung
- Abbildung 4 Definition der Feinstoffanteile A und B [16]
- Abbildung 5 Waschzelle und Zentrifuge mit Siebgewebe zur Trennung von Faserstoff in verschiedene Fraktionen
- Abbildung 6 Vane-Spindeln zur Bestimmung der Brookfield-Viskosität mit primärer und sekundärer Markierung der Eintauchtiefe
- Abbildung 7 Leerlaufkennlinie des Supermasscolloiders bei Mahlspace von 10 µm
- Abbildung 8 Gelartige Struktur von MFC
- Abbildung 9 Fahrweise des Supermasscolloiders bei den Inbetriebnahmeversuchen mit Buchen- und Fichten-Zellstoff sowie daraus resultierende Fahrweise des Supermasscolloiders für folgende Versuche → Methode 1
- Abbildung 10 Faserlängenverteilung des Fichten-Zellstoffs ungemahlen und nach dem 3. Mahlgang mit verschiedenen Mengen an Mahlgut
- Abbildung 11 Anteil an Fasern in der Größenklasse f1 (0...0,2 mm) bei Faserstoff ohne sowie mit enzymatischer Vorbehandlung
- Abbildung 12 *Energieverbrauch von Mahlgang 1 bis 4 bei unterschiedlicher Verteilung der enzymatischen Behandlung*
- Abbildung 13 Brookfield-Viskosität der MFC
- Abbildung 14 Viskositätskurven der mit und ohne Enzymbehandlung hergestellten MFC-Typen
- Abbildung 15 Feinstoffanteile A und B der Kurz- bzw. Langfaserfraktion nach Separationsversuchen mittels Zentrifuge
- Abbildung 16 Mittlere Faserlängen des Fichten-Zellstoffs ohne und mit Behandlung im Extruder
- Abbildung 17 Mikroskop-Aufnahmen des Ausgangszellstoffs und des zweimal im Extruder behandelten Fichten-Zellstoffs
- Abbildung 18 Mikroskop-Aufnahmen des zweimal im Extruder und zweimal mit Enzymunterstützung im Extruder behandelten Fichten-Zellstoffs
- Abbildung 19 Blattgewichte bei Zugabe von 20% MFC bei Einsatz von Sieben mit unterschiedlicher Maschenweite
- Abbildung 20 Spaltfestigkeit bei Einsatz der extrudierten Faserstoffe (von links nach rechts abnehmende Faserlänge; schraffierte Balken = 20% Zugabe) sowie der MFC aus Buchen- bzw. Fichten-Zellstoff
- Abbildung 21 Durchreißwiderstand nach Elmendorf bei Einsatz der extrudierten Faserstoffe (von links nach rechts abnehmende Faserlänge; schraffierte Balken = 20% Zugabe) sowie der MFC aus Buchen- bzw. Fichten-Zellstoff

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Vergleich des Energieverbrauchs bei der MFC-Herstellung mit verschiedenen Geräten [7]
Tabelle 2	Faserlängenklassen des Gerätes FS5
Tabelle 3	Daten der Validierung des vorhandenen Brookfield-Viskosimeter DVII+ (RV)
Tabelle 4	Berechnung der Spindle-Multiplier-Konstanten SMC aus dem gemessenen Drehmoment
Tabelle 5	Einfluss der Drehzahl auf die Pfropfenbildung des Supermasscolloids
Tabelle 6	Durchgänge und Mahlspalteinstellungen von Versuchen bei der Parameterfindung, die in etwa das gleiche Mahlergebnis aufwiesen
Tabelle 7	Mahlparameter mit Buchen-Zellstoff, Ausgangsstoffdichte 2,3%
Tabelle 8	Mahlparameter mit Fichten-Zellstoff, Ausgangsstoffdichte 2,3%
Tabelle 9	Mahlparameter als Grundlage für die folgenden Versuche - Methode 1
Tabelle 10	Übersicht über die Versuchsreihe 1 im Arbeitspaket 2
Tabelle 11	Übersicht über die Versuchsreihe 2 im Arbeitspaket 2
Tabelle 12	Anzahl Mahlgänge und Energieverbrauch bei der MFC-Produktion von Fichten-Zellstoff ohne und mit enzymatischer Vorbehandlung
Tabelle 13	Anzahl Mahlgänge und Energieverbrauch bei der MFC-Produktion von Buchen-Zellstoff ohne und mit enzymatischer Vorbehandlung
Tabelle 14	Energieverbrauch bei nicht vorbehandeltem Fichten-Zellstoff im Vergleich zwischen verschiedenen Mengen Faserstoff sowie der Fahrweise
Tabelle 15	Anzahl Mahlgänge und Energieverbrauch bei der MFC-Produktion von Fichten-Zellstoff mit variierender enzymatischer Vorbehandlung
Tabelle 16	Aufgenommene Gesamtleistung bei der Extrudierung von Fichten-Zellstoff mit und ohne Enzymbehandlungen; alle Angaben in kWh/kg

Abkürzungsverzeichnis

AP	Arbeitspaket
DNA	Desoxyribonukleinsäure
f1	Faserlängenklasse von 0 bis 0,2 mm
Fa.	Firma
IU	International Unit
lc(l) ISO	arithmetisches Mittel der Faserlänge
MFC	mikrofibrillierte Cellulose
otro	ofentrocken
PTS	Papiertechnische Stiftung
RK-Sieb	Blattbildungssieb am Rapid-Köthen Blattbilnder
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl-Radikal
SCM	Spindle Multiplier Contant

1 Zusammenfassung

Im Rahmen des durchgeführten gemeinsamen Forschungsprojektes der Hochschule München und der Papiertechnischen Stiftung (PTS) wurde zur Herstellung von mikrofibrillierter Cellulose (MFC) ein Supermasscolloider angeschafft. Das Gerät wurde erfolgreich in Betrieb genommen und eine Stromverbrauchsmessung implementiert.

Die mit diesem Gerät hergestellte MFC kann wie folgt charakterisiert werden:

- geringe Teilchengröße; alle Teilchen befinden sich innerhalb einer Faserlängenklasse von 0 bis 200 μm und mit dem Faserlängenmessgerät FS5 ist keine Bestimmung der Faserlänge mehr möglich, da die Teilchen nicht als Fasern erkannt werden
- gelartige Struktur mit hoher Viskosität und strukturviskosem Verhalten im gemessenen Scherratenbereich bis 3.000 mPas
- im getrockneten Zustand kompakte, feste Struktur mit geschlossener Oberfläche

Für die Mahlung zu MFC sind mehrere Durchgänge durch den Supermasscolloider notwendig. Der eingesetzte Buchen-Zellstoff (Sulfit) benötigt dabei weniger Mahlgänge (und damit auch weniger Energie), um MFC zu produzieren als der verwendete Fichten-Zellstoff (ebenfalls Sulfit).

Durch eine enzymatische Vorbehandlung des Zellstoffs können Mahlgänge zur Erzeugung von MFC eingespart werden, wodurch es zu einer deutlichen Reduktion des Energieverbrauchs kommt. Größenordnungen von **50 bis 66% weniger Energieeinsatz** scheinen realistisch zu sein. Dabei konnte bei den durchgeführten Untersuchungen kein belastbarer Unterschied im Energieverbrauch festgestellt werden, wenn die (insgesamt gleiche) Enzymmenge entweder vor dem 1. Mahlgang oder aufgeteilt vor und nach dem 1. Mahlgang eingesetzt wurde. Dabei ist jedoch auch zu beachten, dass jeder Mahlgang an das entsprechende Mahlgut angepasst werden muss, was hauptsächlich durch manuelles Öffnen oder Schließen des Mahlspalts geschieht. Hierdurch ändert sich auch die Stromaufnahme, wodurch Schwankungen im Energieverbrauch impliziert werden.

Eine enzymatische Vorbehandlung des Zellstoffs führt hinsichtlich der Struktur der produzierten MFC zu positiven Effekten. Die Viskosität der MFC sowohl im Low- als auch Middle-shear-Bereich bis 3.000 s^{-1} ist im Vergleich zu MFC aus nicht vorbehandeltem Zellstoff geringer. Dies könnte durch eine gleichmäßigere innere Struktur des Fasernetzwerkes hervorgerufen werden.

Die von der PTS durchgeführte Behandlung von Zellstoff in einem Extruder, sowohl mit als auch ohne enzymatischer Vorbehandlung, führte zu feinem, stark fibrilliertem Fasermaterial, das laut der Definition in diesem Forschungsvorhaben jedoch keine MFC war. Ein direkter Vergleich des Energieverbrauchs zwischen dem Supermasscolloider und dem Extruder ist daher nicht möglich; die Untersuchungen legen jedoch nahe, dass der Energieeinsatz für beide Geräte auf etwa gleichen Niveau liegt.

Bei Einsatz von MFC als Papierfasern wird die Spaltfestigkeit der Papiere positiv beeinflusst. Andere Festigkeitseigenschaften werden bei geringen Zugabemengen nicht signifikant, bei höheren Zugabemengen (20%) leicht negativ beeinflusst. Dicke, spezifisches Volumen und Luftdurchlässigkeit sinken durch die Zugabe von MFC bei den durchgeführten Untersuchungen ab.

2 Ausgangssituation bei Antragstellung

Mikrofibrillierte Cellulose (MFC) genießt seit Mitte der 90er Jahre ein weltweit wachsendes Interesse und befindet sich an der Schwelle einer kommerziellen Nutzung. Im Zuge eines im Rahmen des Seventh Framework Programm der EU geförderten Projektes „SUNPAP“ (Scaling Up Nacoparticles in Modern Paper Making) [1] wurden bereits potenzielle industrielle Anwendungen wie z.B. die Verwendung als Additiv im Wet-end und in Streichfarben sowie Möglichkeiten zur großtechnischen Produktion untersucht. Aufgrund seiner Fähigkeit zur Wasseraufnahme gibt es auch Konzepte zur Verwendung von MFC als Komponente in medizinischen Filmen und Gelen.

Eine nach wie vor große Hürde bei der kommerziellen Verwendung von MFC ist jedoch der hohe Energiebedarf für deren Herstellung und die damit verbundenen hohen Kosten.

2.1 Definition Mikrofibrillierte Cellulose (MFC)

Einen guten Überblick vom Holz bis zur chemischen Struktur der Celluloseketten gibt die folgende Darstellung [2]. Demnach bilden die Celluloseketten Elementarfibrillen, auch Mikrofibrillen genannt, die amorphe und kristalline Bereiche aufweisen. Etwa 20 dieser Elementarfibrillen bilden eine Mikrofibrille [3] - die mikrofibrillierte Cellulose. Wiederum mehrere dieser Mikrofibrillen bilden dann die eigentliche Cellulose- bzw. Holzfaser.

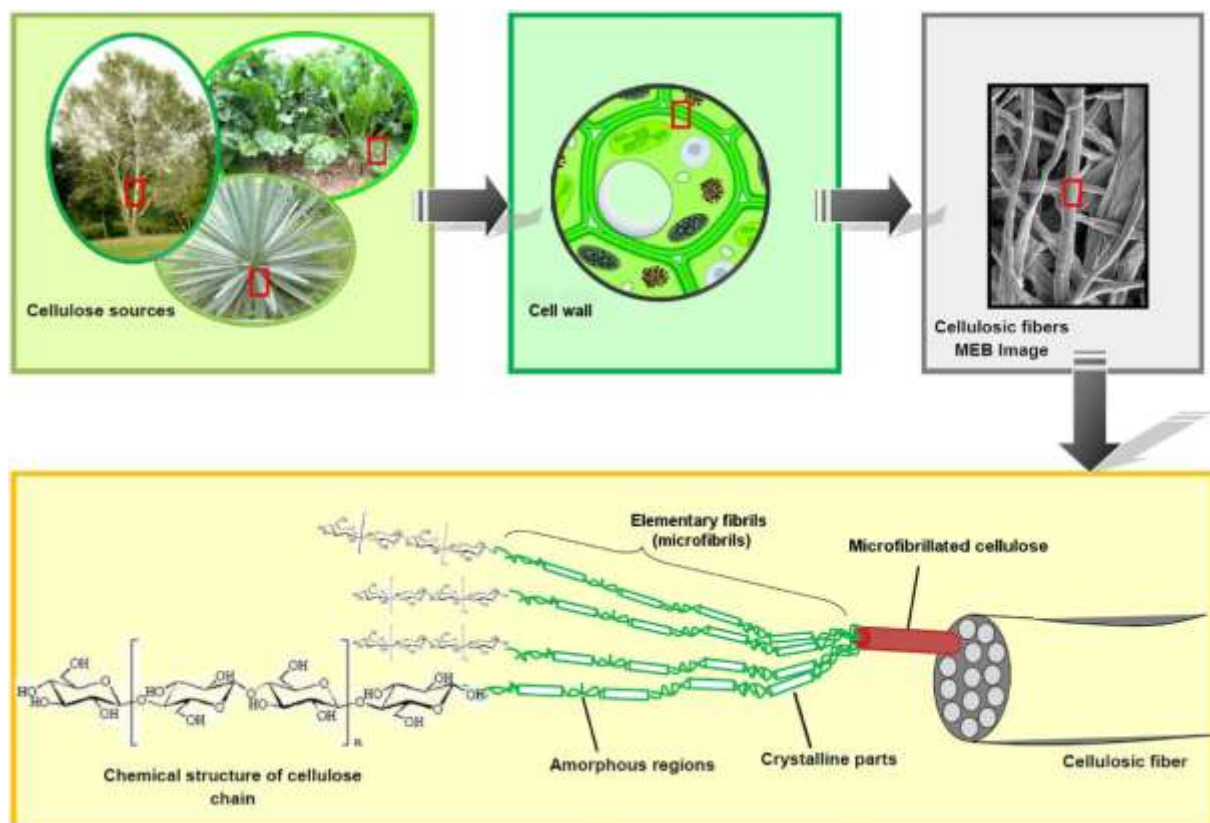


Abbildung 1 Definition mikrofibrillierter Cellulose [2]

Die Größenordnung, ab wann es sich um mikrofibrillierte Cellulose handelt, ist jedoch nicht klar definiert. Allgemein wird die Teilchenlänge von MFC mit „einige μm “ und der Durchmesser im Bereich von ca. 5...100 nm angegeben [4-6].

2.2 Herstellung von mikrofibrillierter Cellulose

Die wichtigsten Methoden zur Herstellung mikrofibrillierter Cellulose sind mechanische Prozesse: Hochdruckhomogenisierung, Mikro-Fluidisierung und Mahlung.

2.2.1 Hochdruckhomogenisierung und Mikro-Fluidisierung

In Hochdruckhomogenisierern wird das zu behandelnde Fluid unter Hochdruck (150...200 MPa) durch ein Ventil gepresst, wodurch die Faserstoffsuspension starken Druckunterschieden und Scherkräften unterworfen wird - die Fasern werden fibrilliert.

In Mikrofluidisierern wird die Faserstoffsuspension mittels Hochdruckpumpe durch eine Kammer mit Mikrokanälen gepumpt, wodurch hohe Geschwindigkeiten erreicht werden. Diese Ströme prallen aufeinander, wodurch die Fibrillierung erzielt wird.

2.2.2 Mahlung

Zur Mahlung von Faserstoff zur Herstellung von MFC werden Geräte genutzt, die mit Mahlsteinen (Rotor-Stator-System) ausgestattet sind. Durch die Scherkräfte und die Mahlsteine wird der Faserstoff zerkleinert und fibrilliert. Das wichtigste hier eingesetzte Gerät ist der so genannte Supermasscolloider der Firma Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan.

2.2.3 Energieverbrauch bei der Herstellung von MFC

Spence [7] vergleicht in einer Studie den Energieverbrauch bei der Herstellung von MFC aus nie getrocknetem Laubholz mit verschiedenen Methoden:

Tabelle 1 Vergleich des Energieverbrauchs bei der MFC-Herstellung mit verschiedenen Geräten [7]

Eingesetztes Aggregat	Verbrauch [kWh/t]
Hochdruckhomogenisierung	21.889
Mikrofluidisierung	2.778
Mahlung im Supermasscolloider	1.550

Angesichts so hoher Energiekosten zur Herstellung von MFC wird deutlich, dass es notwendig ist, Wege zu finden, um die Herstellungskosten zu senken. Eine Möglichkeit hierzu ist die Vorbehandlung des Faserstoffes.

Fazit:

Der Energieverbrauch zur Herstellung von MFC ist sehr hoch, unterscheidet sich jedoch je nach eingesetztem Gerät deutlich.

Der geringste Energieeinsatz erfolgt bei der Mahlung im Supermasscolloider. Dieses Gerät wurde im Rahmen des Forschungsprojektes für die Versuche angeschafft.

2.3 Mechanische und chemische Vorbehandlung des Faserstoffs zur Herstellung von MFC

2.3.1 Mechanische Vorbehandlung

Eine Vormahlung mit konventionellen Mahlaggregaten (Refiner) stellt eine einfache Methode dar, den Faserstoff für die eigentliche Produktion von MCF vorzubehandeln. Der Energieeinsatz (bei grafischen Papieren) liegt hier im Bereich von etwa 90...300 kWh/t [8], also deutlich niedriger als bei der Herstellung von MFC.

2.3.2 Chemische Vorbehandlung

Mögliche chemische Vorbehandlungen sind

- TEMPO-Oxidation → Hydroxylgruppen C6-Atom der Cellulose werden oxidiert → Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern werden unterbrochen und die Fasern können leichter herausgelöst werden
- Carboxymethylierung → ähnlich Oxidation
- Saure Hydrolyse → amorphe Faserteile werden zerstört und nur der kristalline Faserteil bleibt erhalten → Herstellung von Nano- und mikrokristalliner Cellulose

2.4 Einsatz von Enzymen zur Vorbehandlung von Faserstoff zur Herstellung von MFC

2.4.1 Grundlagen zu Enzymen

Enzyme sind Proteine - lange Moleküle aus Aminosäuren, die in allen lebenden Organismen vorkommen. Die DNA enthält alle notwendigen Informationen, um Enzyme zu bilden, und jedes Enzym hat spezifische „Aufgaben“, die sie unter spezifischen Bedingungen erledigen.

Enzyme werden nach ihren Reaktionen, die sie katalysieren, klassifiziert. In der Papierindustrie werden hauptsächlich Hemicellulasen (spalten Hemicellulose, z.B. Xylanasen) und Cellulasen (spalten Cellulose) untersucht.

Cellulasen sind Enzyme, die den Abbau von Cellulose in Oligosaccharide und letztendlich Glucose katalysieren. Je nachdem, wo der Abbau beginnt, werden Cellulasen hauptsächlich unterschieden in

- Endocellulasen: Beginnen mit der Spaltung der Bindungen in der Mitte der amorphen Regionen der Celluloseketten; hierdurch werden die Ketten gekürzt und die Anzahl der Kettenenden erhöht
- Exocellulasen: Beginnen mit der Spaltung von den kristallinen Enden der Celluloseketten her

Die katalytische Wirkung von Enzymen hat zur Ursache, dass sie so lange arbeiten, bis z.B. die Cellulose vollständig in Glucose umgewandelt ist. Da dies im Fall der Papierherstellung mit einem massiven Festigkeitsverlust zusammenhängen würde ist es notwendig, die Enzyme zu einem bestimmten Zeitpunkt zu deaktivieren. Dies kann z.B. durch erhöhte Temperaturen erfolgen.

2.4.2 Einsatz von Enzymen bei der Herstellung von MFC

Enzyme wurden bei der Herstellung von MFC bereits erfolgreich eingesetzt (u.a. [9-12]), wobei zum Teil deutliche Energieeinsparungen bei der Herstellung erzielt wurden. Das VTT Technical Research Centre of Finland Ltd. hat ein Verfahren zur Herstellung von fibrillierter Cellulose entwickelt: High-consistency enzymatic fibrillation (HefCel). Das Material, das mit diesem enzymgestützten Verfahren hergestellt wird, wurde unter anderem in Barrierefilmen oder als festigkeitssteigerndes Additiv in Karton eingesetzt [13, 14].

Erwartete Wirkung von Enzymen bei der Vorbehandlung von Faserstoff

Durch den Einsatz von Enzymen werden die Celluloseketten in den Außenbereichen der Zellwände verkürzt und so die Zellwände geschwächt. So sollten sich Schwachstellen in der Außenhülle der Faser bilden [7], die dann mit deutlich weniger Energieeinsatz als ohne Vorbehandlung aufgebrochen werden können.

Da die Enzyme aufgrund ihrer Molekülgröße nur an außenliegenden Faserschichten wirken und nicht in die Faser eindringen wird nicht erwartet, dass bei angepasster Wirkzeit die gesamte Faserwand zerstört wird. Daher dürfte sich die Faserlängenverteilung durch die Vorbehandlung nicht stark ändern.

Ein weiterer Aspekt beim Einsatz von Enzymen und Energieeinsatz bei der Herstellung von MFC ist die verwendete Holzart. Wandstärken und Hemicellulosegehalt von Laub- und Nadelholz unterscheiden sich relativ stark voneinander. Fichtenfasern haben eine mittlere Zellwanddicke von etwa 5,5 µm, Buchenfasern nur von etwa 4,5 µm [15]. Bei der Verarbeitung Buchenfasern zu MFC wird erwartet, dass im Vergleich zu Fichtenfasern weniger Mahlenenergie nötig sein wird.

Fazit:

Durch verschiedene Vorbehandlungen des Faserstoffes ist es möglich, bei der Herstellung von MFC Energie einzusparen.

Im Rahmen des Forschungsprojektes soll sich auf eine enzymatische Vorbehandlung konzentriert werden. Hierdurch werden erwartet:

- keine signifikante Änderung der Faserlängenverteilung bei optimaler Vorbehandlung des Faserstoffes
 - ein deutlich geringerer Energieverbrauch bei der Mahlung im Supermasscolloider
 - bei der Mahlung von Buchenzellstoff ein geringerer Energiebedarf als bei der Mahlung von Fichtenzellstoff
-

3 Zielstellung

Ziel dieses Forschungsvorhabens war die energetische Optimierung der Herstellung von MFC sowie die Generierung von eigenem Know-how auf diesem Gebiet. Die Optimierung sollte im Wesentlichen mit Hilfe einer enzymatischen Vorbehandlung realisiert werden. Vorarbeiten haben bereits das hohe Potenzial einer solchen Vorbehandlung bei der Produktion von MFC aufgezeigt.

Der Energiebedarf der MFC Herstellung sollte für verschiedene Vorbehandlungsintensitäten evaluiert und die resultierende MFC hauptsächlich durch eine Kombination von Viskositätsmessungen, Mikroskopie und Faserlängenanalyse klassifiziert werden.

Neu in diesem Forschungsvorhaben war die Entwicklung eines mehrstufigen Verfahrens. Die zu untersuchenden Zellstoffe wurden zuerst enzymatisch vorbehandelt und anschließend einer Mahlung für die MFC-Produktion zugeführt. Durch die mechanische Oberflächenbehandlung entstehen neue Oberflächenstrukturen, Polyosen werden aus der Sekundärwand an der neu erschaffenen Oberfläche zugänglich gemacht. Diese können dann in weiteren Stufen mit Hydrolasen erneut reagieren. Das Projekt war eine sehr gute Ergänzung zum abgeschlossenen INFOR-Projekt 186 „Energieeinsparung durch enzymunterstützten Refinerbetrieb“ der Hochschule München.

Die Vorteile einer enzymatischen Vorbehandlung im Vergleich zu einer sauren Hydrolyse oder einer TEMPO-Oxidation liegen in der niedrigeren Temperatur und der besseren Umweltverträglichkeit durch einen geringeren Wasserverbrauch. Die Erzeugung von Elementarfibrillen sollte im Projekt durch eine Kombination von mechanischer Vorbehandlung und enzymatischer Behandlung erreicht werden.

Der Einfluss der gewonnenen MFC auf verschiedene Papiereigenschaften sollte im Projekt ebenfalls untersucht werden.

4 Vorgehen und Lösungsweg

Das Forschungsprojekt war in drei Arbeitspakete gegliedert. Nach der Inbetriebnahme des Mahlaggregats „Supermasscolloider“ mit Vorversuchen erfolgte die eigentliche Optimierung der MFC-Herstellung durch enzymatische Vorbehandlung. Abschließend erfolgte eine Evaluation des hergestellten Materials in der Papierherstellung.

Der Großteil der Arbeiten wurde in den Laboren der Hochschule München durchgeführt. Die Papiertechnische Stiftung in Heidenau führte die Extrudierung des Faserstoffs durch (siehe Punkt 5.3) und stellte die Faserstoffe für den abschließenden Einsatz als Faserstoff für die Papierproduktion der Hochschule München zur Verfügung.

4.1 Arbeitspaket 1

Nach der Beschaffung des für das Projekt notwendigen Supermasscolloiders erfolgte zunächst die Inbetriebnahme des Gerätes.

Als Ausgangsmaterial wurden, in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss, verschiedene Zellstoffe aus Laub- (Buche) sowie Nadelholz (Fichte) untersucht.

Im Rahmen des AP1 sollte ursprünglich auch der Energiebedarf des rein mechanischen Herstellungsverfahrens als Grundlage für die Bestimmung der möglichen Energie-reduktion ermittelt werden. Aufgrund der Erfahrungen bei der Parameterfindung wurde jedoch beschlossen, diesen Punkt mit in Arbeitspaket 2 zu verschieben.

Das bei der Mahlung resultierende Material wurde einerseits nach der Faserlänge bzw. Faserlängenverteilung bewertet. Basierend auf diesen Messungen wurde eine für das Projekt geltende Definition von MFC gefunden.

Eine weitere Bewertung der MFC-Produkte erfolgte anhand von Viskositätsmessungen. Hierfür wurde eine Methode für die Bestimmung der Low-shear-Viskosität mittels Brookfield-Viskosimeter inklusive der notwendigen Randbedingungen für vergleichbare Messungen von MFC entwickelt.

4.2 Arbeitspaket 2

Dieses Arbeitspaket stellte das Kernstück des Forschungsvorhabens dar. Es umfasste Untersuchungen zur energetischen Optimierung der MFC-Herstellung, die durch eine Kombination aus enzymatischer und mechanischer Behandlung erfolgte. Die ursprüngliche Planung war, die Versuche für die Produktion der MFC mittels statistischer Versuchsplanung durchzuführen. Die Erfahrungen der Vorversuche zeigten jedoch, dass dies nicht zielführend ist, da die Mahlbedingungen im Supermasscolloider in jedem Mahlgang an das Mahlgut und Mahlergebnis angepasst werden müssen.

Zur Vermeidung eines enzymatischen Abbaus der bereits aus dem Faserverbund herausgelösten Fibrillen (MFC) sollte eine technische Lösung zur Fraktionierung des Materials nach der jeweiligen mechanischen Behandlungsstufe erarbeitet werden. Untersucht wurden fliehkraftunterstützte Abtrennung auf Basis des spezifischen Gewichtes mittels Zentrifuge und eine eher mechanischer Abtrennung mittels eines bereits vorhandenen Siebes (Waschzelle). Zur besseren Vergleichbarkeit sollte der Energiebedarf der Fraktionierung ebenfalls erfasst und dem Energiebedarf des Fibrillierungsprozesses hinzugerechnet werden.

Zusätzlich wurden vergleichende Versuche mit einem Doppelschnecken-Extruder an der Papiertechnischen Stiftung in Heidenau durchgeführt. Auch hier wurde mit und ohne enzymatischer Unterstützung gearbeitet und der Energieverbrauch gemessen.

4.3 Arbeitspaket 3

Im letzten Arbeitspaket wurde die produzierte MFC in einer Anwendung in Papier getestet. Nach Diskussion im projektbegleitenden Ausschuss wurde entschieden, dass die MFC im Wet-end eingesetzt werden soll und resultierende Papiereigenschaften gemessen werden sollen.

5 Material, Geräte und Methoden

5.1 Eingesetzte Materialien

5.1.1 Zellstoffe für die Herstellung der MFC

In Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurden für die Versuche zur Vermahlung von MFC die folgenden Sulfit-Zellstoffe eingesetzt:

- Buchensulfitzellstoff (Lieferung von Fa. Sappi, Stockstadt), im Folgenden Buchen-Zellstoff genannt
- Mischung aus 90% Fichtensulfitzellstoff und 10% Buchensulfitzellstoff (Lieferung von Fa. Sappi, Gratkorn), im Folgenden Fichten-Zellstoff genannt

Es wurde nur Sulfit-Zellstoff eingesetzt, da dieser im Vergleich zu Sulfat-Zellstoff einen geringeren Energiebedarf zur Zerfaserung aufweist.

Für Versuche zur Extruderbehandlung im Vergleich zur MFC-Produktion mit dem Supermasscolloider wurde der Fichten-Zellstoff eingesetzt.

5.1.2 Zellstoff für die Papierherstellung

In Arbeitspaket 3 wurde die MFC als Additiv im Wet-end eingesetzt. Hierfür wurde als Ausgangszellstoff gebleichter Eukalyptus-Sulfat-Zellstoff (Santa Fe; Hersteller: CMPC, Chile) eingesetzt.

Dieser Zellstoff wurde vor der Papierherstellung gemahlen. Für die Versuche mit dem Supermasscolloider wurde für die Mahlung ein Doppelscheiben-Refiner (SR-Wert 28) und für die Versuche mit dem extrudierten Faserstoff ein Labor-Holländer (SR-Wert 29) eingesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Mahllart von Refiner und Holländer ist ein direkter Vergleich der Papiereigenschaften nicht möglich; Trends oder Tendenzen sollten sich bei beiden Versuchen jedoch gleich entwickeln.

5.1.3 Enzym und enzymatische Vorbehandlung

Als Enzym für die Vorbehandlung der Faserstoffe zur Herstellung der MFC wurde eine Cellulase (Mischung von Endoglucanase und Exoglucanase) ausgewählt (ENZ 1107 der Fa. CHT/Bezema).

Dieses Enzym wirkt laut Hersteller festigkeitssteigernd und dient zur Einsparung von Mahlenergie. Es hat einen optimalen pH-Bereich von 5-8 und ein Temperaturoptimum im Bereich von 45-60°C.

Die enzymatische Behandlung der Zellstoffe erfolgte wie folgt:

- Stoffdichte: 3,0%
- Erwärmung der Faserstoffsuspension auf 45°C
- pH-Wert 6, eingestellt mit 10%iger Schwefelsäure
- Zugabe des Enzyms zwischen 0,5 und 2 IU (International Units)
- 30 min Wirkzeit des Enzyms
- Erwärmung der Faserstoffsuspension auf 70°C und Halten dieser Temperatur für 10 min zur Inhibierung des Enzyms

5.2 Gerät zur Herstellung von MFC: Supermasscolloider

Für die Untersuchungen in diesem Forschungsvorhaben wurde ein Supermasscolloider Typ MKCA6-2 der Firma Masuko Sangyo C., Ltd, Japan angeschafft.

Der Supermasscolloider arbeitet mit zwei horizontal angeordneten Siliciumcarbid-scheiben, vgl. Abbildung 2, rechts. Die Mahlscheiben sind empfindlich gegenüber Stößen und Stürzen, tolerieren aber sehr starke Reibkräfte. Da sich die Mahlscheiben im laufenden Betrieb abnutzen muss die Funktionstüchtigkeit sowie der Nullpunkt regelmäßig überprüft und gegebenenfalls nachgestellt werden.

Der Mahlspalt und die Umdrehungsgeschwindigkeit sind variabel, die Einstellung erfolgt jeweils mit einem Handrad. Zur Bestimmung des Nullpunktes werden die Mahlscheiben zusammengefahren, bis ein erster hörbarer Kontakt erfolgt.



Abbildung 2 Der Supermasscolloider - Gesamtansicht links und Mahlstein rechts

5.2.1 Messung der Stromaufnahme und Berechnung der Leistung

Im Rahmen der Inbetriebnahme des Supermasscolloiders wurde auch die entsprechende Strommessung implementiert. In Arbeitspaket zwei wurde die Stromaufnahme in die Auswertungen aufgenommen.

Der Supermasscolloider wird über einen 3-Phasen-Wechselstrommotor angetrieben. Die Stromaufnahme des Motors wurde mit einem analogen 4-Kanal Datenlogger UX-120-006M der Firma HOB0 gemessen. Die Datenaufnahme erfolgt alle 10 s.

Die ermittelte Stromaufnahme in Ampere wurde dann für die Berechnung der Leistung bei Wechselstrom mit einer Netzspannung von 400 V genutzt.

$$P = \sqrt{3} \times U \times I \times \cos\varphi$$

P... Leistung [kW]

U... Netzspannung, als konstant 400 V angenommen

I... Stromstärke (gemessen)

cosφ... Phasenverschiebung: 0,9

5.3 Herstellung von extrudiertem Fichten-Zellstoff

5.3.1 Eingesetzte Geräte

Für die Untersuchungen zur Extrudierung des Faserstoffs wurden die folgenden Geräte eingesetzt:

- Pulper (Stoffdichte 5%)
- Schneckenpresse zur Entwässerung
- Doppelschneckenextruder ZSK 26 MC
- Beba-Dickstoffmischer zur Enzymbehandlung

5.3.2 Übersicht über die Versuche

Eine Übersicht über die Versuche zur Extrudierung gibt die folgende Abbildung:

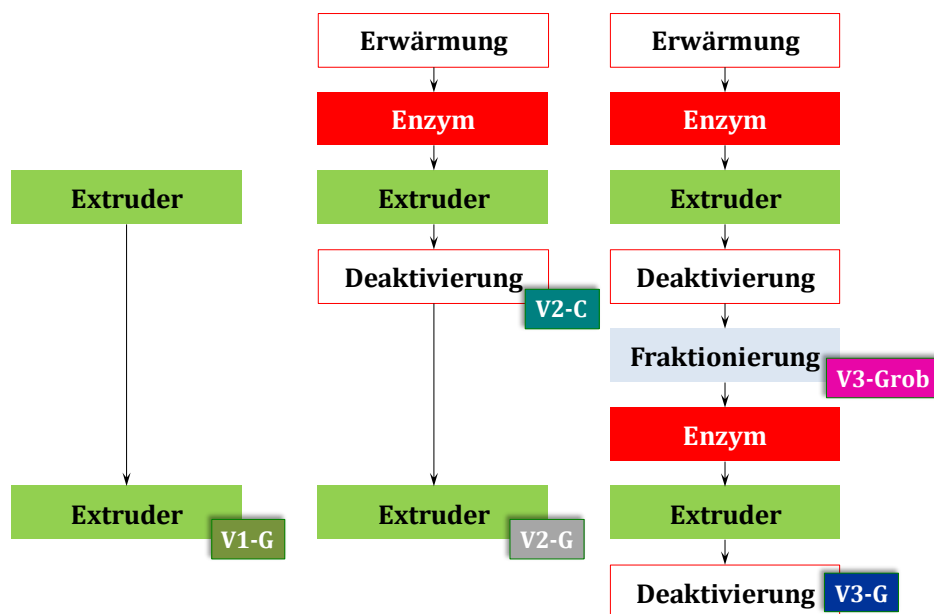


Abbildung 3 Übersicht über die Behandlung des Fichten-Zellstoffs im Extruder mit und ohne Enzymunterstützung mit der jeweiligen Probenbezeichnung

Für die Enzymbehandlung wurde der Faserstoff zunächst auf 50°C erwärmt. Die Enzymbehandlung erfolgte anschließend für 25 min im Dickstoffmischer, wobei die benötigte Menge Enzym mit Wasser verdünnt wurde und unter Mischen dem Faserstoff zugeführt wurde.

Die Deaktivierung des Enzyms erfolgte jeweils nach der Extruderbehandlung durch Dampfbehandlung (10 min, mindestens 75°C).

Im dritten Versuch wurde der enzymbehandelte und extrudierte Faserstoff mittels Schneckenpresse fraktioniert und in eine Grob- und eine Feinfraktion unterteilt. Die weitere Behandlung erfolgte dann mit der Grobfraktion.

Die Behandlung des Fichten-Zellstoffs und die energetische Betrachtung erfolgte bei der Papiertechnischen Stiftung in Heidenau, die Papierherstellung und -prüfung erfolgte in den Laboren der Hochschule München.

5.4 Bestimmung der Faserstoffeigenschaften

5.4.1 Faserlängen und Feinstoffanteil

Die Faserlängenverteilung wurde mit dem Gerät FS5 der Fa. Metso Automation GmbH gemessen.

Die Messung der Faserlänge erfolgt über eine hochauflösende Kamera und eine Auswertung verschiedener Faserstoffeigenschaften mittels eines Bildanalyseprogramms.

Für die Bewertung der mittleren Faserlänge gibt es verschiedene Berechnungsmöglichkeiten. Für die Angaben in diesem Abschlussbericht wurde die Faserlänge $L_c(l)$ ISO gewählt, das arithmetische Mittel der Faserlänge. Entsprechend ISO 16065-N fließen hier Faserlängen von 0,2 bis 7 mm in die Berechnung ein.

Für die Bewertung der Faserlängenverteilung können, neben aufwändig zu verarbeitenden Verteilungskurven, die Angaben der Faserlänge in 6 Größenklassen verwendet werden:

Tabelle 2 Faserlängenklassen des Gerätes FS5

Fraktion	Faserlänge [mm]
f1	0... 0,2
f2	0,2... 0,6
f3	0,6... 1,2
f4	1,2... 2,0
f5	2,0... 3,2
f6	3,2... 7,6

Neben der Faserlänge und Faserlängenverteilung wurde u.a. auch der Feinstoffanteil insgesamt und unterteilt in Feinstoffanteil A und Feinstoffanteil B nach folgender Definition gemessen:

- Feinstoffanteil: Feinstoffpartikel als Prozentsatz der nach Länge gewichteten arithmetischen Verteilung
- Feinstoffanteil A: Flockenartige Feinstoffpartikel als Prozentsatz der Projektionsfläche gemessener Partikel. Als Feinstoffpartikel Typ A zählen Partikel unter 0,2 mm Länge
- Feinstoffanteil B: Lamellenförmige Feinstoffpartikel (Typ B) als Prozentsatz der Länge. Als Feinstoffpartikel Typ B zählen Partikel mit Breiten unter 10 μm und Längen über 0,2 mm. Die Länge der Summe dieser Partikel wird durch die Länge der Summe aller gemessenen Partikel mit einer Länge über 0,2 dividiert und dann mit 100 multipliziert

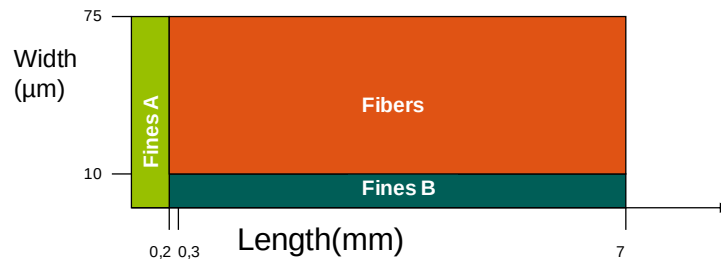


Abbildung 4 Definition der Feinstoffanteile A und B [16]

5.4.2 Separationsversuche

Die Separationsversuche wurden an Versuch V2-4 (vgl. Tabelle 11) durchgeführt, bei dem der Faserstoff vor dem ersten Durchgang durch den Supermasscolloider mit 1 IU Enzym behandelt wurde.

Zur Separation von Lang- und Kurzfasern wurden zwei verschiedene Systeme untersucht, die beide mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 100 µm ausgestattet wurden.

Das erste System war eine Waschzelle (linkes Bild in Abbildung 5). In die Waschzelle wurde der Stoff von Innen eingefüllt, die Feinfraktion sollte durch die seitlich angebrachten, mit dem Siebgewebe ausgelegten Fenster fließen. Ein Rührer im Inneren sollte für die notwendigen Zentrifugalkräfte zur Trennung der Faserstoffsuspension dienen.

Diese Versuche führten jedoch zu keinem Erfolg, da sich, trotz der ständigen Bewegung der Suspension, sehr schnell eine Faserschicht am Sieb bildete, durch die weder Feinstoffe noch kleinere Fasern passieren konnten. Diese wurde im sich bildenden Faservlies festgehalten.



Abbildung 5 Waschzelle und Zentrifuge mit Siebgewebe zur Trennung von Faserstoff in verschiedene Fraktionen

Das zweite getestete System war eine Zentrifuge, die im Inneren mit einem Siebgewebe ausgekleidet werden konnte (Bilder Mitte und rechts in Abbildung 5). Hierdurch war es möglich, deutlich höhere Zentrifugalkräfte einzusetzen, um die Faserstofffraktionen voneinander zu trennen.

Bei diesen Versuchen wurden verschiedene Stoffdichten für die Trennung untersucht.

5.4.3 Brookfield-Viskosität

Die Bestimmung der Brookfield-Viskosität erfolgte mittels eines DVII+ (RV) Viskosimeter der Fa. Brookfield. Das Verfahren zur Messung der MFC wurde im Laufe des Projektes entwickelt. Angaben hierzu finden sich daher in Kapitel 6.1.1.

5.4.4 Middle-Shear Viskosität und Viskositätskurven

Viskositätskurven im Bereich bis zu 3.000 s^{-1} wurden mittels Rheometer MCR 300 der Firma Anton Paar aufgenommen. Die hierfür verwendeten Einstellungen waren wie folgt:

- Messsystem: Grundplatte TEK 150 P-C, Spindel PP50
- Messspalt: 1 mm
- Messkurve: 30 Messpunkte, logarithmisch variable Messpunktdauer 10...2 s
- Messtemperatur: 25°C

5.5 Mikroskopie

Für die mikroskopischen Aufnahmen wurde ein Phasenkontrastmikroskop Visiscope 500 /TL524PH (Vertrieb über Fa. VWR) verwendet.

Für weitergehende Aufnahmen wurde ein Rasterelektronenmikroskop TM3000 der Firma Hitachi eingesetzt. Hierfür wurden die Proben für 24 h luftgetrocknet.

5.6 Herstellung und Prüfung von Laborblättern

Die Herstellung der Laborblätter erfolgte entsprechend DIN EN ISO 5269-2.

5.6.1 Papierprüfung

Alle Blätter wurden mit einem Zielgewicht von 75 g/m^2 (klimatisiert) hergestellt. Das tatsächliche Blattgewicht und damit die flächenbezogene Masse wurden durch Wägung der Papierblätter entsprechend DIN EN 536 bestimmt. Es wurden alle hergestellten Papiere (in der Regel 10) vermessen.

5.6.2 Weitere Papiereigenschaften

Die folgende gibt einen Überblick über die durchgeführten Messungen:

Dicke und Scheinbares spezifisches Volumen	DIN EN ISO 534	Dickenmesser LDAL-03-Labor, Fa. Lehmann AG Meß + Regeltechnik
Breitenbezogene Bruchkraft	DIN EN ISO 1924-2	Zugprüfgeräte Zmart.Pro, Fa. Zwick/Roell
Durchreißwiderstand	DIN EN ISO 1974	Digitales Elmendorf Durchreiß-Prüfgerät ME1653D, Fa. Messmer Instruments Limited
Spaltfestigkeit	Tappi 569	Internal Bond Impact Tester, Modell B, Fa. Scott Testers, Inc.
Rauhigkeit und Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen	DIN 53108 DIN 53120-1	Bendtsen Smoothness and Porosity Tester, Model 6, Fa. Andersson & Sørensen

6 Ergebnisse

6.1 Arbeitspaket 1

6.1.1 Methodenentwicklung zur Bestimmung der Low-shear-Viskosität

Die Bestimmung der Viskosität von MFC über Brookfield-Viskosimeter ist aufgrund der gelartigen Struktur der MFC und der hohen Viskosität nicht mit den üblichen Spindeln möglich. Zur Bestimmung der Viskosität wurden daher so genannte Vane-Spindeln, dargestellt in Abbildung 6, angeschafft.

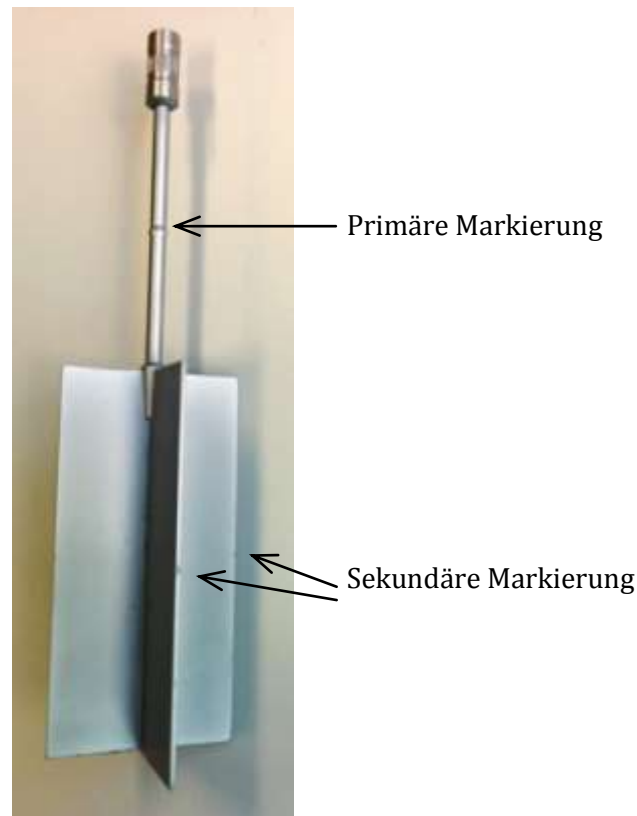


Abbildung 6 Vane-Spindeln zur Bestimmung der Brookfield-Viskosität mit primärer und sekundärer Markierung der Eintauchtiefe

Bei der Bestimmung der Low-shear-Viskosität mittels Brookfield-Viskosimeter und Vane-Spindeln sind einige Randbedingungen zu beachten. Daher wurde in einer Versuchsreihe eine Methode für diese Viskositätsmessung erarbeitet. Hierfür notwendig waren u.a. auch Diskussionen mit Mister David Moonay, einem Experten bei der Firma Brookfield. Die folgenden Angaben gelten für das an der Hochschule München vorhandene Brookfield-Viskosimeter DVII+ (RV); für andere Typen oder Geräte sind die Daten zu prüfen bzw. die SMC-Werte (Spindle Multiplier Constant) zu bestimmen.

Für das eingesetzte Viskosimeter gelten die folgenden Angaben:

- TK (Drehmomentkonstante): 1
- SMC für Spindel #6: 100

Validierung des Brookfield-Viskosimeters

Um sicherzustellen, dass das Brookfield-Viskosimeter für die Messungen im richtigen Wertebereich arbeitet, wurde zunächst eine Validierung des Viskosimeters mit einer Standard-Spindel durchgeführt.

Hierfür wurde ein Kalibrieröl mit einer Viskosität von 12.800 mPas bei 25°C und die Spindel #6 des RV-Spindelsatzes verwendet.

Das Kalibrieröl wurde in einem Wasserbad auf 25°C temperiert und anschließend wurde die Viskosität bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten (5, 10, 20, 50 und 100 min⁻¹) der Spindel gemessen.

Anhand verschiedener Formeln und Vorgaben des Herstellers, die der Bedienungsanleitung entnommen werden können, wurde die für jede Geschwindigkeit zulässige Toleranz berechnet. Wie aus der folgenden Tabelle 3 ersichtlich ist liegen die gemessenen Viskositätswerte im Toleranzbereich. Das Viskosimeter arbeitet daher im hohen Viskositätsbereich ausreichend genau.

Tabelle 3 Daten der Validierung des vorhandenen Brookfield-Viskosimeter DVII+ (RV)

Umdrehungszahl der Spindel [min ⁻¹]	Unterer Toleranzwert der Viskosität [mPas]	Gemessene Viskosität [mPas]	Oberer Toleranzwert der Viskosität [mPas]
10	11.751	13.000	14.009
20	12.251	13.000	13.509
50	12.551	12.960	13.209

Bei den Umdrehungszahlen 5 sowie 100 min⁻¹ konnte kein Viskositätswert abgelesen werden. Das Drehmoment muss in einem bestimmten Bereich liegen, damit die Messungen gültig sind - in beiden Fällen hätte die Spindel gewechselt werden müssen, um im gültigen Messbereich zu arbeiten.

Bestimmung der SMC - Spindle Multiplier Constant

Alle Spindeln, die in Brookfield-Viskosimetern verwendet werden, haben eine Markierung, bis zu der die Spindel in die Flüssigkeit getaucht wird, um korrekte Viskositätswerte zu erhalten. Vane-Spindeln haben die Besonderheit, dass sie zwei solcher Markierungen aufweisen. Die erste (primäre) ist oberhalb des eigentlichen Spindelkörpers, die zweite (sekundäre) in etwa in dessen Mitte - siehe Abbildung 6.

Ist die Viskosität des zu messenden Fluids zu hoch für die primäre Markierung, kann mit der sekundären gearbeitet werden. Hier besteht jedoch das Problem, dass die für die Berechnung der Viskosität notwendige Spindle-Multiplier-Konstante (SMC) nicht in den Bedienungsanleitungen des Herstellers angegeben ist sondern experimentell ermittelt werden muss.

Die Formel für die Bestimmung ist die folgende:

$$SMC = \frac{100\%}{\text{Drehmoment [\%]}} \times \frac{\text{Viskosität Kalibrieröl [mPas]} \times \text{Umdrehungszahl Spindel}}{10.000 \times TK}$$

Das Drehmoment zur Berechnung der SMC wurde durch Versuche wie folgt ermittelt:

- Messung der Viskosität in 600 ml Griffin-Bechergläsern mit einem Innendurchmesser von 83 mm
- Füllvolumen des Kalibrieröls: 500 ml
- Temperieren des Kalibrieröls, der Spindel und des Sicherungsbügels auf 25°C
- Code für die Spindel-Nr: S99
- Anbringen des Sicherungsbügels am Viskosimeter, Eintauchen der Spindel in das temperierte Kalibrieröl bis zur sekundären Markierung
- Ablesen des Drehmoments nach 5 min Laufzeit

Das Drehmoment und die daraus berechnete SMC sind in der folgenden Tabelle 4 wiedergegeben. Die Versuche wurden mit den Drehzahlen 5, 10, 20, 50 und 100 durchgeführt; in der Tabelle sind nur die Werte der Drehzahlen angegeben, die einen Messwert im gültigen Bereich ergaben. Dieser Versuch wurde mit den gleichen Bedingungen wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu prüfen.

Tabelle 4 Berechnung der Spindle-Multiplier-Konstanten SMC aus dem gemessenen Drehmoment

Spindel	Drehzahl	Drehmoment [%]	SMC
V-73	10	12,8	100,6
		12,8	100,6
	20	25,8	99,8
		25,7	100,2
	50	63,1	102,1
		63,1	102,1
V-72	5	29,7	21,7
		29,9	21,5
	10	59,4	21,7
		59,4	21,7

Zusammenfassung der Ergebnisse

Für die Bestimmung der Brookfield-Viskosität der MFC mit Vane-Spindeln sind die folgenden Bedingungen einzuhalten:

	Primäre Eintauchmarkierung	Sekundäre Eintauchmarkierung
Spindel V-74	SMC: 543	nicht anwendbar
Spindel V-73	SMC: 53,5	SMC: 100,9
Spindel V-72	SMC: 11,1	SMC: 21,7
Spindel V-71	SMC: 2,62	nicht anwendbar
	Messung ohne Sicherungsbügel	Messung mit Sicherungsbügel
	• 600 ml Griffin-Becherglas mit 830 mm Innendurchmesser • Temperieren des zu messenden Fluids auf 25°C	

Die Viskosität berechnet sich aus folgender Formel:

$$\text{Viskosität [mPas]} = \frac{100}{\text{Umdrehungszahl der Spindel}} \times TK \times SMC \times \text{Drehmoment [\%]}$$

6.1.2 Inbetriebnahme des Supermasscolloiders

Leerlaufkennlinie

Die Leerlaufleistung eines Refiners setzt sich aus Pump- und Reibungsverlusten zusammen [17]; da ein Supermasscolloider eine ähnlich konstruierte Maschine ist wird von einem gleichen Verhalten ausgegangen. Die Pumpleistung kann, im Vergleich zur Mahlleistung, eine nicht zu vernachlässigende Dimensionen erreichen und einen messbaren Einfluss auf die Ergebnisse haben. Aus diesem Grund wurde diese Leistung experimentell ermittelt.

Hierfür wurde eine Kennlinie der Stromaufnahme des Supermasscolloiders mit Wasser und offenem Mahlspalt (200 µm) und kleinstmöglichem Mahlspalt, ohne die Mahlscheiben zusammenzufahren (10 µm), aufgenommen.

Die Messungen zeigten, dass bei offenem Mahlspalt (200 µm) bei höherer Umdrehungszahl der Mahlscheiben nur ein sehr geringer Anstieg der Stromaufnahme und damit keine nennenswerte Pumpleistung erfolgen.

Bei kleinem Mahlspalt (10 µm) steigt die Stromaufnahme ab einer Umdrehungsgeschwindigkeit von ca. 1.250 min⁻¹ deutlich an, was auf eine Pumpleistung des Supermasscolloiders zurückzuführen ist, vgl. Abbildung 7.

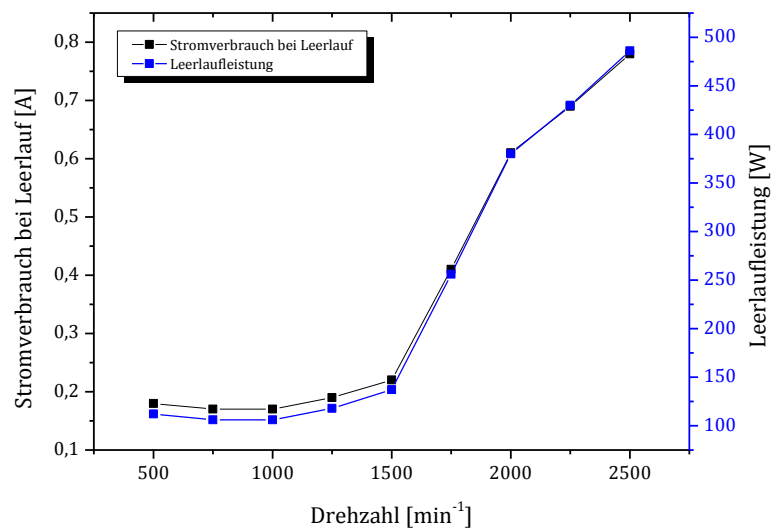


Abbildung 7 Leerlaufkennlinie des Supermasscolloiders bei Mahlspace von 10 μm

Diese Kennlinie zeigt die Leerlaufleistung bei kleinstmöglichem Mahlspace vor der Berührung der Mahlscheiben - ein solches Zusammenfahren der Mahlscheiben ohne Mahlgut würde zu einer Zerstörung der Mahlgarnitur führen. Es bleibt demzufolge ein Restfehler bei der Bestimmung der Leerlaufleistung.

Einschleifen der Mahlsteine

Vor der eigentlichen Inbetriebnahme wurden die Mahlsteine des Supermasscolloiders abgeschliffen. Hierfür wurden eine Mahlscheibe mit Kreide angefärbt und die Mahlsteine bei einer Geschwindigkeit von 200...300 min^{-1} vorsichtig zusammengefahren. Auf diese Weise wurden die Kontaktpunkte markiert und anschließend abgeschliffen. Da es jedoch einerseits technisch nicht möglich ist, einen Mahlstein manuell auf eine Oberflächenrauigkeit von 10 μm plan zu schleifen und andererseits die Planlage der Mahlsteine auch vom Anpressdruck der Befestigungsschrauben des Deckels abhängt, konnten nicht alle Erhebungen geebnet werden.

Einfluss der Stoffdichte

Bei ersten Probemahlungen mit dem Buchen-Zellstoff fiel auf, dass der Stoff im sehr stark entwässert und ein Faserpropfen im Einfülltrichter zurückbleibt. Daher wurden die Versuche abgebrochen, um ein Trockenlaufen und damit die Zerstörung der Mahlsteine zu verhindern.

In der folgenden Übersicht sind die Beobachtungen zur Pfropfenbildung bei diesen Versuchen mit Buchen-Zellstoff (Stoffdichte 3%) zusammengefasst:

Tabelle 5 Einfluss der Drehzahl auf die Pfropfenbildung des Supermasscolloids

Drehzahl [min^{-1}]	Beobachtungen zur Pfropfenbildung
750	sofortige Pfropfenbildung, im Auslauf nur Wasser
1.000	Pfropfen nach ca. 3 min
1.250	Pfropfen nach ca. 3 min
1.500	Pfropfenbildung mit Rühren im Trichter fast verhindert
1.750	Pfropfenbildung mit Rühren im Trichter fast verhindert
2.000	keine Pfropfenbildung
2.250	keine Pfropfenbildung
2.500	keine Pfropfenbildung

Es wurde daher versucht, das Problem mit der Entwässerung und Pfropfenbildung durch die Verringerung der Ausgangsstoffdichte zu lösen. Bei einem weiteren Versuch mit dem Buchen-Zellstoff und einer Stoffdichte von 1,9% zeigte sich keine Pfropfenbildung. Es wurden zunächst zwei Durchgänge durch den Supermasscolloider mit 2.000 min^{-1} gefahren, danach konnte die Drehzahl auf 1.500 min^{-1} verringert werden. Diese Stoffdichte entspricht auch den Empfehlungen aus der Literatur [18], wo Stoffdichten von 2...2,2% empfohlen werden.

6.1.3 Parameterfindung

Da die Drehzahl und der Abstand der Mahlscheiben an den Mahlerfolg angepasst werden muss, sind für die verschiedenen Mahldurchgänge unterschiedliche Einstellungen dieser beiden Größen notwendig. Daher wurden erste orientierende Mahlversuche zur Findung geeigneter Mahlparameter durchgeführt.

Hierfür wurde der Buchen-Zellstoff mit einer Stoffdichte von etwa 2,3% verwendet und eine Drehzahl am Supermasscolloider von 1.500 min^{-1} eingestellt. Variablen bei diesem Versuch waren der Mahlpalt sowie die Anzahl an Mahldurchgängen. In der folgenden Tabelle 6 sind die Versuche zusammengefasst.

Tabelle 6 Durchgänge und Mahlpalteinstellungen von Versuchen bei der Parameterfindung, die in etwa das gleiche Mahlergebnis aufwiesen

Anzahl Durchgänge	Mahlpalt [μm]
20	-50
20	-100
20	-150
5	-175
5	-200

Auffällig ist hier, dass bei einer Verringerung des Mahlpaltes von -150 μm auf -175 μm die Mahlleistung signifikant zunimmt: die Anzahl an Durchgängen durch den Supermasscolloider, um eine etwa gleiche Teilchengrößenverteilung zu erreichen, kann von 20 Durchgängen (mit -150 μm) auf 5 Durchgänge (mit -175 μm) reduziert werden.

Eine weitere Verringerung des Mahlpaltes auf -200 μm und 5 Durchgängen verbesserte die Mahlleistung nochmals (mehr Fasern im Bereich 0-0,2 mm) leicht, wobei es jedoch zu einer deutlichen Erwärmung des Supermasscolloiders kam.

Um zu verhindern, dass die Wärmeentwicklung bzw. der Verschleiß der Mahlsteine zu groß werden wurde als Ergebnis dieses Versuchs ein minimaler Mahlpalt von -175 μm definiert.

Fazit:

Für Versuche zur Verifizierung dieser gefundenen Parameter wurden festgelegt:

→ Stoffdichte des Zellstoffs: ca. 2%

→ minimaler Spaltabstand zwischen den Mahlscheiben zu Beginn der Versuche:
-175 μm

6.1.4 Definition von MFC im Projekt

Wie eingangs beschrieben (vgl. 2.12.1) gibt es bisher keine eindeutige Definition der Teilchengrößen von MFC. In der Diskussion mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurde festgestellt, dass in diesem Kreis teilweise Versuche mit einer „gröberen“ MFC interessant wären.

In den ersten Versuchen zur Inbetriebnahme des Supermasscolloiders zeigte sich, dass die Verfolgung des Mahlergebnisses durch Messung der Faserlängenverteilung sehr gut möglich ist. Neben der Faserlänge und dem Faserdurchmesser kann hier beobachtet werden, wie der Anteil an Teilchen in der Größenklasse f_1 (0...0,2 mm) ansteigt.

Werden die Teilchen durch die Mahlung noch kleiner, kann das verwendete Messgerät keine Fasern mehr erkennen und bricht die Messung ab. Hierdurch ist zwar keine genaue Klassifizierung der Teilchengröße mehr möglich, dennoch wurde im Projekt definiert, dass MFC dann produziert wurde, wenn am Messgerät der Faserlängenanalyse keine Messung mehr möglich war.

Ein weiteres Indiz für die Produktion von MFC war eine gelartige Struktur des Mahlgutes, dargestellt in Abbildung 8.



Abbildung 8 Gelartige Struktur von MFC

6.1.5 Übertragung der Parameter auf den Mahlprozess

Buchen-Zellstoff

Zur Übertragung der bisher gefundenen Parameter und weiteren Methodenerarbeitung wurden nun Versuche mit jeweils 140 g otro Zellstoff durchgeführt. Zunächst wurde der Buchen-Zellstoff eingesetzt, die Ausgangsstoffdichte bei den Versuchen betrug 2,3%.

Bei diesen Versuchen kam es, je nach Spaltgröße und Drehzahl, zu einer starken Wärmeentwicklung am Supermasscolloider, so dass im nächsten Durchgang die Parameter angepasst wurden. Die folgende Tabelle zeigt die gefahrenen Parameter und die sich ergebenden Stoffdichten sowie Mahldauern:

Tabelle 7 Mahlparameter mit Buchen-Zellstoff, Ausgangsstoffdichte 2,3%

Mahlgang	1	2	3	4	5	6	7
Stoffdichte [%]	-	2,52	-	-	2,86	-	2,88
Drehzahl Supermasscolloider [min^{-1}]	1.800	1.500	1.500	1.500	1.500	1.200	1.000
Mahlspalt [μm]	-175	-175	-175	-175	-50	-150	-100
Mahldauer [min]	20	26	24	33	29	43	58

Im Mahlgang Nr. 5 kam es zu einer so starken Hitzeentwicklung, dass der Mahlspalt auf - 50 μm geöffnet wurde, um Beschädigungen am Gerät vorzubeugen.

Bei diesen Versuchen wurden sieben Mahlgänge benötigt, um MFC zu produzieren.

Fichten-Zellstoff

Mit den Erkenntnissen der Mahlung mit dem Buchen-Zellstoff wurde anschließend der Fichten-Zellstoff vermahlen. Auch hier wurden die Parameter Drehzahl und Mahlpalt nach jedem Mahlgang angepasst; die Mahlparameter zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8 Mahlparameter mit Fichten-Zellstoff, Ausgangsstoffdichte 2,3%

Mahlgang	1	2	3	4	5
Stoffdichte [%]			2,4		2,9
Drehzahl Supermasscolloider [min^{-1}]	1.800	1.500	1.200	1.000	1.000
Mahlpalt [μm]	-175	-175	-150	-100	-100
Mahldauer [min]	11	20	31	34	71

Beim 4. und 5. Mahlgang war die Wärmeentwicklung sehr hoch, der Mahlpalt wurde auf -100 μm verringert. Bereits nach dem 5. Mahlgang wurde lauft Definition MFC produziert.

6.1.6 Zusammenfassung der Inbetriebnahme sowie Parameter- und Methodenfindung

Die Erkenntnisse der Versuche zur Inbetriebnahme zeigten, dass für eine erfolgreiche Mahlung der Faserstoffe zu MFC eine stufenweise Verstellung von Mahlpalt und Drehzahl am Supermasscolloider notwendig ist. Nach jedem Mahlgang müssen diese Parameter angepasst werden, um einerseits eine Mahlung zu gewährleisten und andererseits den Supermasscolloider vor Überhitzung zu schützen.

Die aus diesen Erfahrungen resultierenden Mahlparameter, die als Anhaltspunkt für die Mahlung in Arbeitspaket 2 dient, sind in der folgenden Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9 Mahlparameter als Grundlage für die folgenden Versuche - Methode 1

Mahlgang	1	2	3	4	5	6	7
Drehzahl Supermasscolloider [min^{-1}]	1.800	1.500	1.200	1.000	750	750	750
Mahlpalt [μm]	-175	-175	-150	-100	-100	-100	-100

In Abbildung 9 sind der Mahlpalt und die Drehzahl des Supermasscolloidern bei den Inbetriebnahmeversuchen grafisch dargestellt.

Hier wird deutlich, dass beim ersten Versuch mit Buchen-Zellstoff der Mahlpalt zunächst konstant auf -175 μm gehalten wurde, dieser jedoch im 5. Mahlgang deutlich reduziert werden musste. Das stufenweise Verfahren im zweiten Versuch mit Fichten-Zellstoff zeigte schon deutlich besser aufeinander abgestimmte Parameter. Die Empfehlung von Methode 1 basiert stark auf diesen Mahlbedingungen.

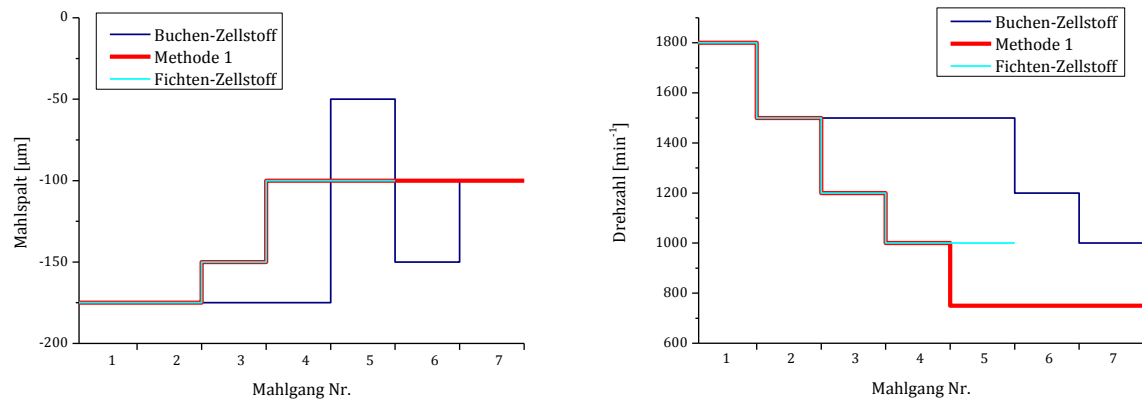


Abbildung 9 Fahrweise des Supermasscolloiders bei den Inbetriebnahmeversuchen mit Buchen- und Fichten-Zellstoff sowie daraus resultierende Fahrweise des Supermasscolloiders für folgende Versuche → Methode 1

Fazit:

Im ersten Arbeitspaket wurde der Supermasscolloider erfolgreich in Betrieb genommen. Aus den Inbetriebnahmeversuchen wurde „Methode 1“ für die Einstellung der Mahlbedingungen für folgende Versuche erarbeitet.

Neben der Inbetriebnahme des Supermasscolloiders wurde ein Verfahren definiert, um die Low-shear-Viskosität der produzierten MFC reproduzierbar mit einem Brookfield-Viskosimeter bestimmen zu können.

6.2 Arbeitspaket 2

Mit der in Arbeitspaket 1 entwickelten „Methode 1“ und den gewonnenen Erkenntnissen wurde in Arbeitspaket 2 MFC produziert.

Dabei wurden die folgenden Versuche gefahren (Ausgangs-Stoffdichte jeweils 2%):

Tabelle 10 Übersicht über die Versuchsreihe 1 im Arbeitspaket 2

Fichten-Zellstoff	V1-1	ohne enzymatische Vorbehandlung
	V1-2	mit enzymatischer Vorbehandlung: 2IU vor der Mahlung
Buchen-Zellstoff	V1-3	ohne enzymatische Vorbehandlung
	V1-4	mit enzymatischer Vorbehandlung: 2 IU vor der Mahlung

Die Versuche dieser Versuchsreihe wurden jeweils mit einem Mahlgang mit 180 g otro Faserstoff und einem mit 80 g otro Faserstoff durchgeführt. Ziel dieser Versuchsreihe war es hauptsächlich, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hinsichtlich der Faserlängenverteilung bei unterschiedlichen - eher geringen - Mengen an Mahlgut zu untersuchen. Gleichzeitig wurden erste Tests mit der Messung der Energieaufnahme durchgeführt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die enzymatische Behandlung der Fasern variiert. Auch hier lag die Stoffdichte bei 2%, es wurde jedoch eine höhere Menge an Zellstoff eingesetzt (300 g otro). Durch höhere Mengen an Faserstoff kann die Bestückung des Supermasscolloids vergleichmäßig werden, was zu einer realistischeren Stromaufnahmemessung führt.

Tabelle 11 Übersicht über die Versuchsreihe 2 im Arbeitspaket 2

Fichten-Zellstoff	V2-1	ohne enzymatische Vorbehandlung
	V2-2	mit enzymatischer Vorbehandlung: 1 IU vor der Mahlung
	V2-3	mit enzymatischer Vorbehandlung: 0,5 IU vor der Mahlung und 0,5 IU nach dem 1. Mahlgang
	V2-4	mit enzymatischer Vorbehandlung und Separationsstufe

6.2.1 Überprüfung der Wirkzeit des Enzyms

Vom Hersteller des Enzyms wurde eine Wirkzeit von 30 min bei einer Temperatur von 45°C empfohlen (vgl. 5.1.3) für eine optimale Vorbehandlung von Zellstoff empfohlen. Anhand der Literaturrecherche und eigenen Erfahrungen aus einem Vorläuferprojekt (Infor 186) war angenommen worden, dass bei einer optimalen enzymatischen Vorbehandlung kein signifikanter Einfluss auf die Faserlängenverteilung vor und nach der Vorbehandlung auftreten dürfte (vgl. 2.4.2).

Dies wurde durch die Messung der Faserlängenverteilung sowohl bei Fichten- als auch bei Buchenzellstoff bestätigt. Messtechnisch wurde zwar nach der Enzymbehandlung ein geringer Anstieg des Feinstoffanteils A und ein geringer Rückgang des Feinstoffanteils B nachgewiesen, die Faserlängen in den unterschiedlichen Faserfraktionen unterschieden sich jedoch nicht signifikant.

6.2.2 Versuchsreihe 1: Herstellung MFC aus Fichten-Zellstoff

Fichten-Zellstoff ohne Vorbehandlung

Der erste Versuch dieser Versuchsreihe war Fichten-Zellstoff ohne enzymatische Vorbehandlung. Dabei wurde die in AP1 definierte „Methode 1“ (vgl. Abbildung 9) angewandt.

Zunächst wurden 180 g Mahlgut behandelt, wobei im 4. Mahlgang MFC produziert wurde. Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit des Mahlprozesses mit unterschiedlichen Mengen an Mahlgut wurden anschließend mit nur 80 g otro Zellstoff 3 Mahlgänge durchgeführt. Hier zeigte sich deutlich, dass mit dieser geringen Menge Mahlgut die Mahlwirkung schlechter ist als mit höherer Menge an Mahlgut. Wie aus Abbildung 10 ersichtlich ist lag der Anteil Fasern in der Größenklasse 0-0,2 mm bei 180 g Mahlgut bei etwa 64%, bei 80 g Mahlgut hingegen nur bei etwa 52%.

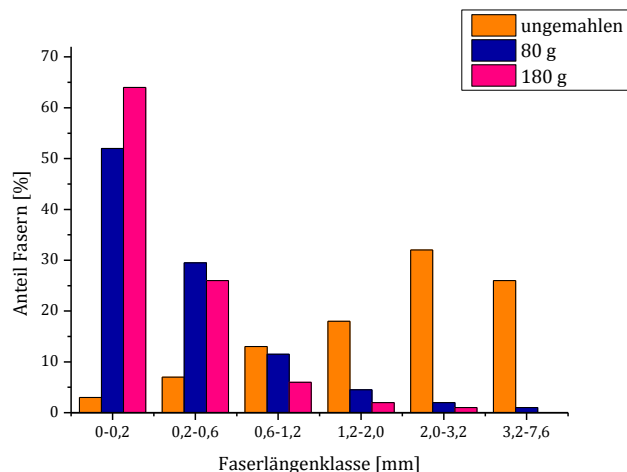


Abbildung 10 Faserlängenverteilung des Fichten-Zellstoffs ungemahlen und nach dem 3. Mahlgang mit verschiedenen Mengen an Mahlgut

Fichten-Zellstoff mit enzymatischer Vorbehandlung

Als nächster Versuch wurde eine Mahlung mit 180 g enzymatisch vorbehandeltem Fichten-Zellstoff (2 IU) durchgeführt. Hier zeigte sich, dass mit der in AP1 entwickelten „Methode 1“ fast keine Mahlung erzielt wurde. Daher wurde im 5. Mahlgang der Mahlspalt von -100 µm auf -250 µm reduziert, bis die Mahlung einsetzte.

Bei dem nachfolgenden Versuch mit 80 g enzymatisch vorbehandeltem Fichten-Zellstoff wurde die Mahlung bereits im ersten Mahlgang mit einem Spalt von -250 µm durchgeführt und dieser Spalt für die folgenden Mahlgänge beibehalten. In diesem Versuch sollte überprüft werden

- wie schnell mit den neuen Parametern MFC herzustellen ist
- wie das Mahlgut sich hinsichtlich der Entwässerung bei Beginn der Mahlung verhält, ob sich evtl. trockene Faserknäuel bilden und die Mühle blockieren
- wie sich die Erwärmung des Supermasscolloids entwickelt

Es zeigte sich, dass im 4. Mahlgang MFC produziert wurde, wobei die gewählten variierten Parameter hinsichtlich Pfropfenbildung oder Erhitzung unproblematisch waren.

Ein energetischer Vergleich der Versuche mit und ohne enzymatischer Behandlung des Fichten-Zellstoffs innerhalb dieser Versuchsreihe ist schwierig. Bei dem Zellstoff mit enzymatischer Behandlung erfolgte in den ersten Mahlgängen nur eine relativ geringe Veränderung der Faserlängenverteilung, bis dann im 5. Mahlgang der Mahlspalt verringert wurde und dann schnell MFC produziert wurde. Es wurden daher mehr Mahlgänge durchgeführt als für die MFC-Produktion nötig gewesen wären.

Die aufgenommenen Daten, die in Tabelle 12 dargestellt sind, lassen jedoch darauf schließen, dass bei enzymatischer Vorbehandlung des Faserstoffs eine deutliche Reduktion des Energieverbrauchs im Vergleich zu unbehandeltem Faserstoff möglich ist.

Tabelle 12 Anzahl Mahlgänge und Energieverbrauch bei der MFC-Produktion von Fichten-Zellstoff ohne und mit enzymatischer Vorbehandlung

	Anzahl Mahlgänge bis zur Produktion von MFC	Energieverbrauch [kWh/kg]
Ohne enzymatische Vorbehandlung	4	18,1
Mit enzymatischer Vorbehandlung, 180 g Mahlgut	6*	8,6
Mit enzymatischer Vorbehandlung, 80 g Mahlgut	4	nicht gemessen

** siehe Anmerkungen im Text*

Fazit:

Die Herstellung von MFC aus Fichten-Zellstoff ohne und mit enzymatischer Vorbehandlung erfordert vollkommen unterschiedliche Mahlbedingungen des Supermasscolloiders.

Die entwickelte „Methode 1“ zur Fahrweise des Supermasscolloiders kann als Anhaltspunkt für die Einstellungen genutzt werden, die Bedingungen müssen jedoch, vor allem bei enzymatisch vorbehandeltem Stoff, in jedem Mahlgang angepasst werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen darauf schließen, dass durch die enzymatische Vorbehandlung ist daher eine **deutliche Energieeinsparung** von mindestens 50% möglich ist.

6.2.3 Versuchsreihe 1: Herstellung von MFC aus Buchen-Zellstoff

Buchen-Zellstoff ohne Vorbehandlung

Der verwendete Buchen-Zellstoff zeigte bei der Mahlung im Supermasscolloider einen schnelleren Mahlerfolg als der Fichten-Zellstoff. Bei diesem Versuch konnte „Methode 1“ der Vorversuche übernommen werden, wobei jedoch schon im 3. Mahlgang MFC produziert wurde.

Der Supermasscolloider zeigte einen nur mäßigen Temperaturanstieg, das Einzugsverhalten des Zellstoffes war deutlich gleichmäßiger als beim Fichtenzellstoff.

Auch der Vergleich unterschiedlicher Mengen an Mahlgut zeigte nur einen geringen Unterschied in der Faserlängenverteilung; die Reproduzierbarkeit der Herstellung war demnach im Vergleich zum Fichten-Zellstoff besser.

Buchen-Zellstoff mit enzymatischer Vorbehandlung

Bei der Verwendung von enzymatisch vorbehandeltem Buchen-Zellstoff zeigt sich ein ähnlich schneller Mahlerfolg wie bei unbehandeltem Buchen-Zellstoff.

Die Fahrweise des Supermasscolloiders orientierte sich an der Fahrweise des enzymatisch vorbehandelten Fichten-Zellstoffs mit geringer Menge Mahlgut: der Mahlpalt betrug durchweg -250 µm bei einer konstanten Drehzahl von 1.500 min⁻¹. Auch bei diesem Faserstoff reichten drei Mahlgänge aus, um MFC herzustellen.

Tabelle 13 Anzahl Mahlgänge und Energieverbrauch bei der MFC-Produktion von Buchen-Zellstoff ohne und mit enzymatischer Vorbehandlung

	Anzahl Mahlgänge bis zur Produktion von MFC	Energieverbrauch [kWh/kg]
Ohne enzymatische Vorbehandlung	3	10,7
Mit enzymatischer Vorbehandlung	3	8,3

Im Vergleich zu Fichten-Zellstoff war bei dem unbehandelten Buchen-Zellstoff ein schnellerer Mahlerfolg mit einem deutlich geringeren Energieverbrauch feststellbar. Der Energieverbrauch konnte bei gleicher Fahrweise um 40% von etwa 18 kWh/kg (Fichte) auf etwa 11 kWh/kg (Buche) reduziert werden.

Mit enzymatischer Vorbehandlung liegt bei Buchen-Zellstoff das Energieeinsparpotenzial anscheinend auf einem geringeren Niveau als bei Fichten-Zellstoff. Etwa 25% Energie konnten hier durch die Enzymbehandlung eingespart werden. Ein direkter Vergleich mit dem Fichten-Zellstoff ist hier nicht möglich, da die Fahrweise zur Herstellung der MFC stark unterschiedlich war.

Fazit:

Die Herstellung von MFC aus Buchen-Zellstoff kann mit weniger Mahlaufwand erfolgen als bei Fichten-Zellstoff - es wurden sowohl mit als auch ohne enzymatischer Vorbehandlung nur drei Mahlgänge benötigt, um MFC herzustellen.

Zur Erzeugung von MFC waren ohne enzymatische Vorbehandlung ca. 11 kWh/kg Faserstoff notwendig, mit enzymatischer Vorbehandlung ca. 8 kWh/kg. Durch die enzymatische Vorbehandlung ist daher bei dem eingesetzten Buchen-Zellstoff eine **Energieeinsparung von ca. 25% möglich.**

6.2.4 Versuchsreihe 2: Optimierung der enzymatischen Behandlung bei der Herstellung von MFC aus Fichten-Zellstoff

Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe im Arbeitspaket 2 lassen den Schluss zu, dass das Energieeinsparpotenzial durch eine enzymatische Vorbehandlung bei Einsatz von Fichten-Zellstoff höher ist als bei Einsatz von Buchen-Zellstoff. Daher wurden die Versuche zur Optimierung der enzymatischen Behandlung mit Fichten-Zellstoff durchgeführt.

Einstellung des Spaltabstands beim Supermasscolloider

Aus den Erfahrungen der Inbetriebnahme sowie der ersten Versuchsreihe des Arbeitspaketes 2 konnte abgeleitet werden, dass die in den verschiedenen Methoden erarbeiteten Einstellungen des Supermasscolliders (und hier insbesondere der Spaltabstand) als Anhaltspunkt dienen können, je nach Mahlergebnis jedoch in jedem Mahlgang Änderungen erforderlich sein können.

Bei starker Erwärmung der Keramikplatten beispielsweise dehnen diese sich aus, schließen dadurch den Mahlspace weiter, was zu einer noch stärkeren Erhitzung führt. Hierdurch kann der Energieverbrauch steigen oder, im schlimmsten Fall, kann es zu einer Zerstörung der Mahlscheiben oder des Gerätes kommen. Daher wurde die Temperatur des Gerätes ständig beobachtet und der Mahlspace bis zu 50 µm im Vergleich zu den Methodeneinstellungen geöffnet.

Bei Einsatz von enzymatisch behandeltem Stoff hingegen wurde, soweit nötig, der Mahlpalt zunächst weiter reduziert, um einen Mahlerfolg zu erzielen. Bei Temperaturerhöhung wurde dann auch hier wie oben beschrieben der Mahlpalt wieder geöffnet.

Das Monitoring der Erwärmung bzw. Erhitzung ist momentan nur manuell möglich, d.h. durch die Erfahrung des Bedieners. Neben der Temperatur des Gehäuses sind die Temperatur des austretenden Stoffes, die Geräuschentwicklung sowie die Daten der Stromaufnahme Indikatoren für eine Wärmeentwicklung und damit eventuell notwendige Anpassungen des Mahlpalts.

Um hier eine objektive Bewertung durchführen zu können sind weitere Untersuchungen notwendig. Denkbar ist hier eine Messung der Temperatur des auslaufenden Stoffes über die Zeit und Korrelation der Daten mit den Werten der Stromaufnahme sowie der subjektiven Bewertung des Bedieners.

Eingesetzte Stoffmenge

Die orientierenden Versuche der 1. Versuchsreihe waren mit 80 bzw. 180 g otro Stoff durchgeführt worden. Dabei waren Durchlaufzeiten durch den Supermasscolloiders zwischen unter 10 und etwa 70 min, je nach Mahlgang, notwendig.

Für die Optimierungsversuche wurde entschieden, dass eine höhere Menge an Faserstoff eingesetzt werden soll, was zu einer Verlängerung der Versuchszeit führte. Die kürzeste Versuchsdauer (Mahlgang 1 bei nicht behandeltem Fichten-Zellstoff) war nun 24 min. Durch diese längere Versuchszeit sollte es möglich sein, den Mahlprozess zu vergleichmäßigen, um besser auf sich verändernde Bedingungen reagieren zu können und damit eventuell den Energiebedarf zu senken.

Die Ergebnisse dieser Anpassung hinsichtlich der Fahrweise (Mahlpalt) und der eingesetzten Menge Faserstoff ist für den nicht enzymatisch behandelten Fichten-Zellstoff in folgender Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14 Energieverbrauch bei nicht vorbehandeltem Fichten-Zellstoff im Vergleich zwischen verschiedenen Mengen Faserstoff sowie der Fahrweise

Versuch	Fahrweise	otro Menge Faserstoff	Nötige Mahlgänge	Energieverbrauch [kWh/kg]
V1-1	Mahlpalt entsprechend „Methode 1“	180	4	18,1
V2-1	Fahrweise in Anlehnung an Methode 1, aber mit Anpassung des Mahlpalts	300	4	10,8

Mit optimierter Fahrweise in Versuch 2-1 wurde ein deutlich geringerer Energieverbrauch gemessen.

Energieverbrauch bei unterschiedlicher enzymatischer Vorbehandlung

Ein Vergleich der Faserlängenverteilung bestätigte das Ergebnis der ersten Versuchsreihe: durch die enzymatische Behandlung von Fasern ist die Mahlung zu MFC deutlich effektiver und es sind weniger Mahlgänge erforderlich.

Abbildung 11 zeigt exemplarisch an der kleinsten Größenklasse f1 (Fasern mit einer Länge von 0...0,2 mm), wie der Anteil an feinen Fasern bei den Mahlgängen ansteigt. Dabei ist auch zu sehen, dass die Verteilung der enzymatischen Vorbehandlung mit 0,5 IU vor und 0,5 IU nach dem ersten Mahlgang keinen signifikanten Einfluss auf das endgültige Mahlergebnis im Vergleich zu 1 IU vor dem ersten Mahlgang aufweist.

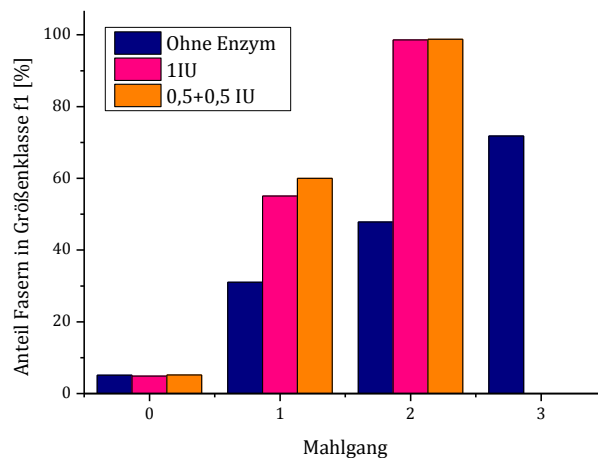


Abbildung 11 Anteil an Fasern in der Größenklasse f1 (0...0,2 mm) bei Faserstoff ohne sowie mit enzymatischer Vorbehandlung

Tabelle 15 Anzahl Mahlgänge und Energieverbrauch bei der MFC-Produktion von Fichten-Zellstoff mit variierender enzymatischer Vorbehandlung

	Anzahl Mahlgänge bis zur Produktion von MFC	Energie- verbrauch [kWh/kg]
Ohne enzymatische Vorbehandlung	4	10,8
Mit enzymatischer Vorbehandlung, 1 IU	2	3,6
Mit enzymatischer Vorbehandlung, 0,5+0,5 IU	2	4,3

Durch die enzymatische Vorbehandlung des Fichten-Zellstoff können demnach zur Erzeugung von MFC 2 Mahlgänge sowie bis zu 2/3 der Energie, die für die Herstellung aus unbehandeltem Fichten-Zellstoff nötig ist, eingespart werden.

Bei der energetischen Betrachtung, dargestellt in *Abbildung 12*, wird deutlich, dass durch die nötige manuelle Einstellung des Mahlspaltes des Supermasscolloiders der Energieverbrauch schwankt. Bei gleicher Behandlung des Faserstoffs mit 1 IU Enzym wurde in Versuch V2-2 etwa 1,6 kWh/kg Energie verbraucht, in Versuch V2-4 (für die Separationsversuche) hingegen 2,5 kWh/kg.

Der deutlich höhere Energieverbrauch bei nicht enzymatisch behandeltem Zellstoff wird demnach in den zusätzlich benötigten Mahlgängen 3 und 4 benötigt.

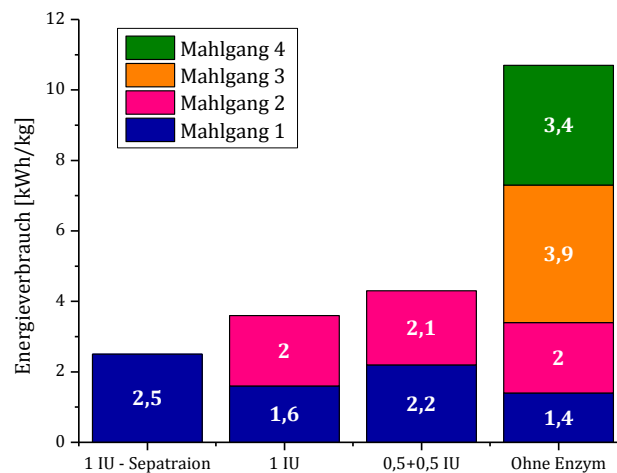


Abbildung 12 Energieverbrauch von Mahlgang 1 bis 4 bei unterschiedlicher Verteilung der enzymatischen Behandlung

Eigenschaften der produzierten MFC

Aus energetischer Sicht macht die Aufteilung der Enzymmenge vor und nach dem ersten Mahlgang keinen Unterschied zur Zugabe der gesamten Enzymmenge vor dem ersten Mahlgang.

Auch auf die Anzahl der für die Produktion von MFC nötigen Mahlgänge, die Faserlängenverteilung oder der Feinstoffanteil nach dem 1. Mahlgang zeigen keine signifikanten Unterschiede.

Bei der Brookfield-Viskosität (vgl. *Abbildung 13*) zeigt die MFC, bei der die enzymatische Behandlung aufgeteilt wurde, ein günstigeres Verhalten: die Viskosität liegt im Vergleich zur MFC mit enzymatischer Behandlung vor dem 1. Mahlgang auf etwas niedrigerem Niveau. Wie belastbar dieser Unterschied ist muss in Folgeversuchen geklärt werden.

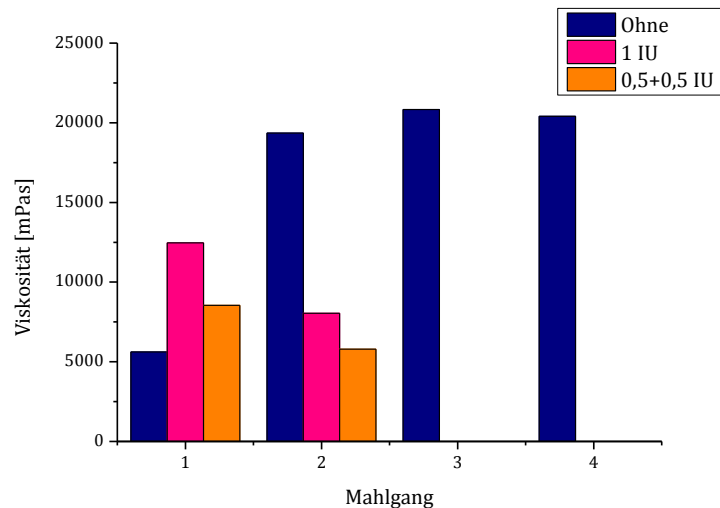


Abbildung 13 Brookfield-Viskosität der MFC

Der Rückgang der Viskosität bei enzymatisch behandeltem Faserstoff von Mahlgang 1 zu Mahlgang 2 wird vermutlich durch ein homogeneres Netzwerk innerhalb der MFC hervorgerufen.

Auffällig an den Messungen der Viskosität ist die deutlich höhere Viskosität der MFC, die ohne enzymatische Vorbehandlung hergestellt wurde. Bei dieser MFC steigt die Viskosität mit steigender Anzahl an Mahlgängen an. Dies lässt den Schluss zu, dass die innere Struktur von MFC, die mit oder ohne enzymatische Vorbehandlung erzeugt wurde, sich voneinander unterscheidet. Die enzymatische Vorbehandlung scheint einen positiven Effekt auf das sich bildende Netzwerk zu haben. Zur Bestätigung dieser Theorie sind jedoch auch in dieser Richtung weitere Versuche notwendig.

Die höhere Viskosität der MFC ohne enzymatische Vorbehandlung ist auch aus den Messungen der Viskositätskurven bei höheren Scherraten abzulesen, die in Abbildung 14 dargestellt sind. Die Kurven für die unterschiedlich enzymatisch vorbehandelten MFC-Typen unterscheiden sich bei dieser Messung hingegen nicht signifikant.

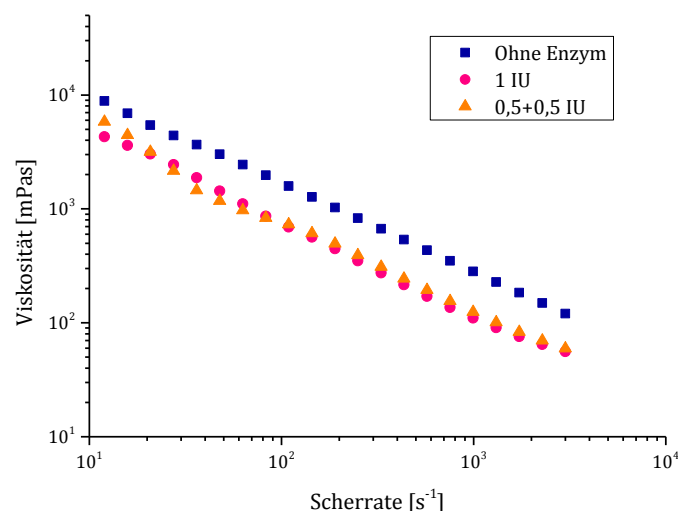
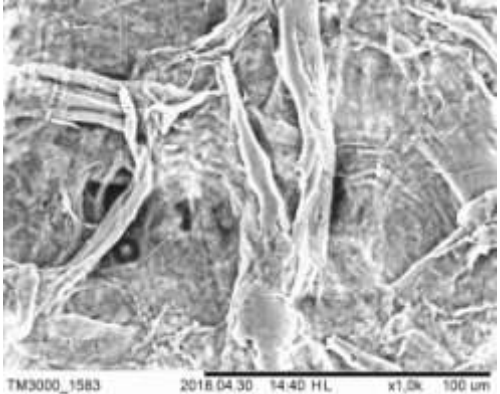
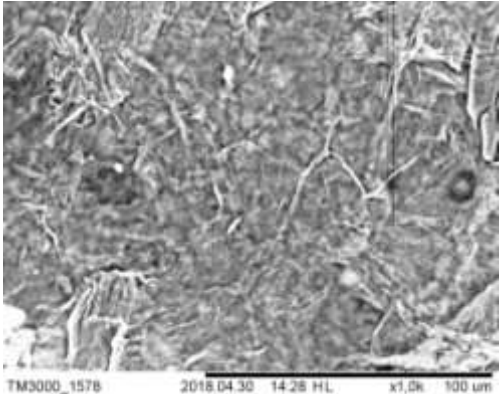
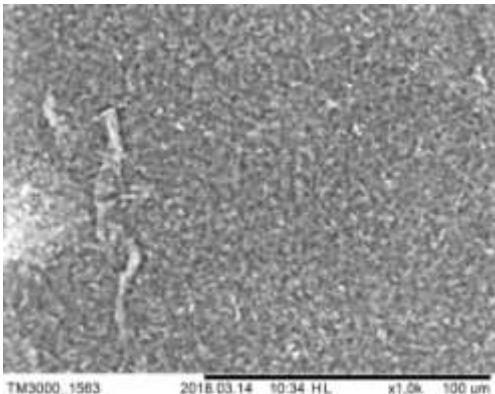


Abbildung 14 Viskositätskurven der mit und ohne Enzymbehandlung hergestellten MFC-Typen

Neben dem unterschiedlichen Viskositätsniveau zeigen die Messungen der Viskositätskurven, dass die mittels Supermasscolloider hergestellte MFC im untersuchten Scherratenbereich bis 3.000 s^{-1} ein strukturviskoses Verhalten aufweisen. Mit steigender Scherrate sinkt die Viskosität deutlich ab - ein für die meisten späteren Produktionsprozesse wichtiges Verhalten.

Rasterelektronenaufnahmen des Faserstoffs nach mehreren Mahlgängen

	Ohne Enzym	Mit Enzym
Mahlgang 1	keine Aufnahme vorhanden	
Mahlgang 2		
Mahlgang 3		nur 2 Mahlgänge zur MFC-Produktion notwendig
Mahlgang 5		nur 2 Mahlgänge zur MFC-Produktion notwendig

Die Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop zeigen bei der getrockneten MFC (entsprechend der Definition in diesem Forschungsvorhaben; in der Darstellung mit dickem Rahmen hinterlegt) eine gleichmäßige, kompakte, geschlossene Oberfläche. Teilweise sind noch Strukturreste aus kollabierten Fasern oder Fibrillen erkennbar, die sich aber innerhalb der Oberfläche befinden.

6.2.5 Separationsversuche

Die Separationsversuche hatten das Ziel, Faserstoff, der vor dem ersten Mahlgang im Supermasscolloider enzymatisch behandelt wurde (mit 1 IU), in eine Langfaserfraktion und eine Kurzfaserfraktion zu separieren. Die Langfaserfraktion sollte dann nochmals enzymatisch behandelt werden, um den Einfluss dieser enzymatischen Behandlung auf den Energieverbrauch sowie die Fasermorphologie zu untersuchen.

Die verwendeten Siebe mit 100 µm Maschenweite sollten zu einer Abtrennung des Feinstoffes sowie eines Teils der f1-Fraktion (0-0,2 mm, vgl. Tabelle 2) führen.

Die Versuche mit der Waschzelle zeigten hierbei keinen Erfolg. Die zu trennende Stoffsuspension setzte sich an den Seiten der Waschzelle fest, ohne Feinstoffe passieren zu lassen.

Bei den Versuchen mit der Zentrifuge konnte am Auslauf der Zentrifuge eine Faserstoffsuspension gewonnen werden. Die Analyse der Faserlängen zeigte jedoch, dass die hier gewonnene Faserstoffsuspension (theoretisch die Kurzfaserfraktion) und die in der Zentrifuge verbliebene Faserstoffsuspension (theoretisch die Langfaserfraktion) sich hinsichtlich der Faserlängenverteilung nicht signifikant unterscheiden. In der folgenden Abbildung 15 sind exemplarisch die Feinstoffanteile A und B der „Langfaser“- sowie der „Kurzfaser“-fraktion dargestellt.

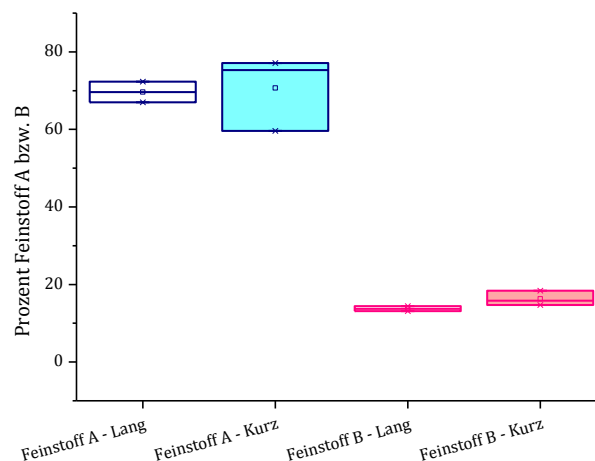


Abbildung 15 Feinstoffanteile A und B der Kurz- bzw. Langfaserfraktion nach Separationsversuchen mittels Zentrifuge

Bei erfolgreicher Separation hätte der Feinstoffanteil der Langfaserfraktion in Richtung 0 tendieren sollen. Wie aus der Abbildung deutlich wird zeigen beide Fraktionen jedoch sehr ähnliche Werte, die auch dem Ausgangswert des untersuchten Faserstoffs entsprechen. Der Wert für den Feinstoff A lag hier bei 71,4%, der von Feinstoff B bei 16,8%.

Auch bei den Faserfraktionen f1 bis f6 konnte kein signifikanter Unterschied zwischen Die Versuche wurden mit unterschiedlichen Stoffdichten in der Zentrifuge durchgeführt, wobei hier keine Tendenz einer besseren Separation mit geringerer Stoffdichte festgestellt werden konnte.

Fazit:

Eine Separation des Faserstoffs zur Gewinnung von Lang- und Kurzfaserfraktionen war mit den untersuchten Systemen nicht erfolgreich.

Es bildete sich jeweils an den verwendeten Sieben ein Faservlies, das die Feinstoffe im Inneren festhielt. In dieser Richtung sind weitere Untersuchungen notwendig.

6.2.6 Extruderbehandlung von Fichten-Zellstoff

Die Untersuchungen zur Behandlung von Faserstoff mittels Doppelschnecken-Extruder der Papiertechnischen Stiftung Heidenau sollte zeigen, ob auch mit diesem Verfahren MFC hergestellt werden kann. Außerdem sollte untersucht werden, ob bzw. wie sich die hergestellten Produkte in der späteren Anwendung unterscheiden.

Faserstoffeigenschaften - Faserlänge

Bei der Herstellung von MFC im Supermasscolloider wurden so viele Mahlgänge durchgeführt, bis bei der Bestimmung der Faserlängenverteilung keine Messung mehr möglich war. Daher wurde als erste Eigenschaft des extrudierten Fichten-Zellstoffs die Faserlängenverteilung gemessen. Hier zeigte sich der hauptsächliche Unterschied zwischen beiden Produkten: alle extrudierten Zellstoffe konnten vermessen werden. Die mittlere Faserlänge ($l_{c(I)}ISO$) ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

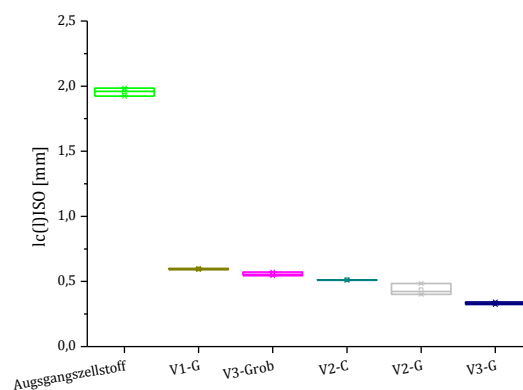


Abbildung 16 Mittlere Faserlängen des Fichten-Zellstoffs ohne und mit Behandlung im Extruder

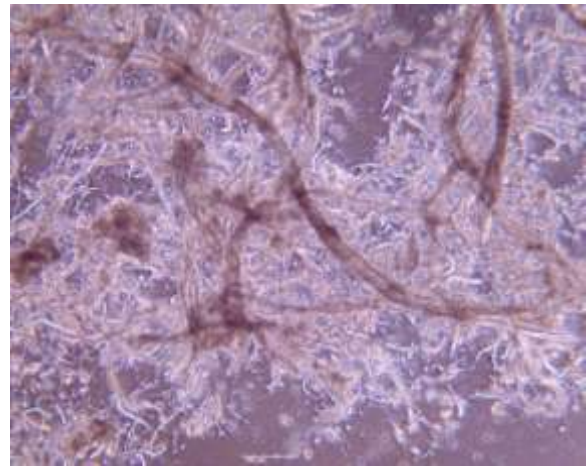
Die mittlere Faserlänge des Fichten-Zellstoffs nimmt demnach mit den verschiedenen Behandlungsstufen ab, es wurde aber in keinem Fall MFC nach der Definition aus AP1 produziert. Die reine Extruderbehandlung ohne Enzymzugabe (V1-G) zeigte bei den behandelten Fichten-Zellstoffen die höchste, die zweimal enzymatisch extrudierte Grobfraktion (V3-G) die geringste Teilchengröße.

6.2.7 Einfluss der Extruder- und Enzymbehandlung auf den Faserstoff

In der folgenden Abbildung sind Lichtmikroskop-Aufnahmen des Ausgangszellstoffs (Fichten-Zellstoff) sowie des mit zwei Extruderdurchläufen behandelten Fichten-Zellstoffs (V1-G) dargestellt. Hieraus wird deutlich, dass durch die Extruderbehandlung eine sehr starke Fibrillierung des Faserstoffs erzielt wird. Gleichzeitig kommt es, wie in Abbildung 16 gezeigt wurde, zu einer sehr starken Verringerung der Faserlänge.



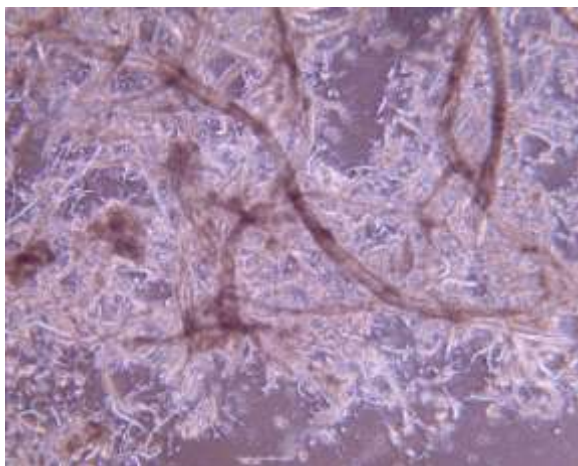
Ausgangszellstoff



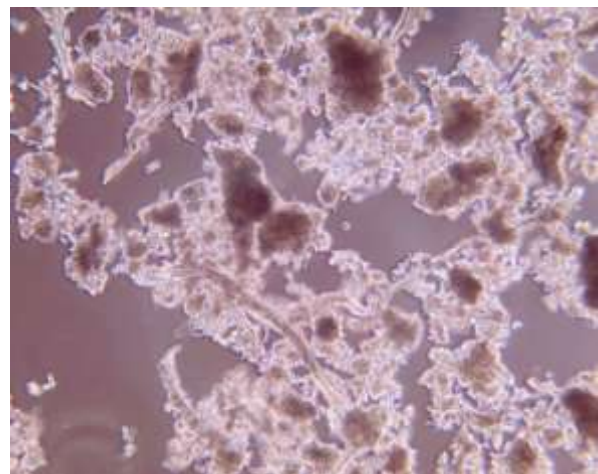
V1-G

Abbildung 17 Mikroskop-Aufnahmen des Ausgangszellstoffs und des zweimal im Extruder behandelten Fichten-Zellstoffs

Den Einfluss der enzymatischen Behandlung ist in der folgenden Abbildung am Beispiel des am stärksten behandelten Fichten-Zellstoffs V3-G dargestellt.



V1-G (2x Extruder)



V3-G (2x Extruder, 2x Enzym)

Abbildung 18 Mikroskop-Aufnahmen des zweimal im Extruder und zweimal mit Enzymunterstützung im Extruder behandelten Fichten-Zellstoffs

Durch die Enzymbehandlung werden die Fibrillen von den Fasern gelöst und es bildet sich eine Art Cluster aus abgelösten Fibrillen und Feinstoff an und zwischen den Fasern.

6.2.8 Extruder- und Enzymbehandlung, energetische Betrachtung

Die bei der Extrudierung des Faserstoffs in den verschiedenen Durchgängen durch den Extruder mit und ohne Enzymunterstützung aufgenommene Gesamtleistung ist in Tabelle 16 gegenübergestellt.

Tabelle 16 Aufgenommene Gesamtleistung bei der Extrudierung von Fichten-Zellstoff mit und ohne Enzymbehandlungen; alle Angaben in kWh/kg

	Ohne Enzym		Mit Enzym im 1. Durchgang		Mit Enzym in beiden Durchgängen	
1. Durchgang	1,60		0,77	V2-C = V3-Grob	0,77	V2-C = V3-Grob
2. Durchgang ohne Enzym	1,12		0,81			
2. Durchgang mit Enzym					0,65	
Gesamt	2,72	V1-G	1,58	V2-G	1,42	V3-G

Aus dieser Gegenüberstellung wird deutlich, dass auch bei diesem Verfahren die enzymatische Unterstützung der Extruderbehandlung eine deutliche Einsparung an Energie mit sich bringt.

Im Vergleich von 2 Extruderbehandlungen ohne Enzymunterstützung (V1-G, 2,72 kWh/kg) können

- mit 2 Extruderbehandlung mit 1x enzymatischer Unterstützung etwa 40%
- und mit 2 Extruderbehandlungen mit jeweils enzymatischer Unterstützung etwa **50% Energie**

eingespart werden. Eine Energieeinsparung von ca. 50% ergibt sich ebenfalls im Vergleich von nur einem Extruderdurchgang mit und ohne enzymatischer Unterstützung.

Ein direkter Vergleich des Energieverbrauchs zwischen der Extruderbehandlung und der Mahlung im Supermasscolloider ist nicht möglich, da im Extruder keine MFC produziert wurde.

Wie aus *Abbildung 12* hervorgeht, werden im 1. Mahlgang im Supermasskolloider ca. $2 \pm 0,5$ kWh/kg verbraucht. Bei enzymatischer Vorbehandlung liegt die mittlere Faserlänge nach dem ersten Mahlgang im Bereich von etwa 0,5 mm und damit in etwa dem Bereich der extrudierten Faserstoffe. Ein Vergleich mit der hier aufgenommenen Gesamtleistung zeigt, dass zur Erzeugung einer gleichen Faserlänge mit dem Extruder und dem Supermasskolloider etwa die gleiche Menge Energie benötigt wird.

Fazit:

Durch die Behandlung im Extruder wurde keine MFC entsprechend der Definition dieses Forschungsvorhabens hergestellt.

Die Energieeinsparung durch enzymatische Unterstützung der Extruderbehandlung bei Fichten-Zellstoff beträgt ca. 40...50%.

Zur Erzeugung von etwa der gleichen mittleren Faserlänge von 0,5 mm wird durch die Extruderbehandlung und die Mahlung im Supermasskolloider in etwa die gleiche Menge Energie benötigt.

6.3 Arbeitspaket 3

6.3.1 Vorversuche zur Blattbildung

Im Vorfeld der Untersuchungen zum Einsatz von MFC als Wet-end-Additiv wurde geprüft, ob es aufgrund der geringen Größe zu einem Auswaschen der MFC-Fasern aus dem Blattgefüge kommt. Hierfür wurden Versuche mit einem Standardsieb des Rapid-Köthen Blattbildners und einem Siebdrucksieb mit einer Maschenweite von 16 µm durchgeführt. Das Siebdrucksieb wurde in den Siebrahmen des Blattbildungssiebes eingespannt, so dass normal Blätter gebildet werden konnten. Für diese Versuche wurden 20% der hergestellten MFC aus Buchen- sowie Fichten-Zellstoff eingesetzt. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse dieser Versuche grafisch dargestellt, wobei die Versuche mit Fichten- und Buchen-Zellstoff gemeinsam dargestellt sind.

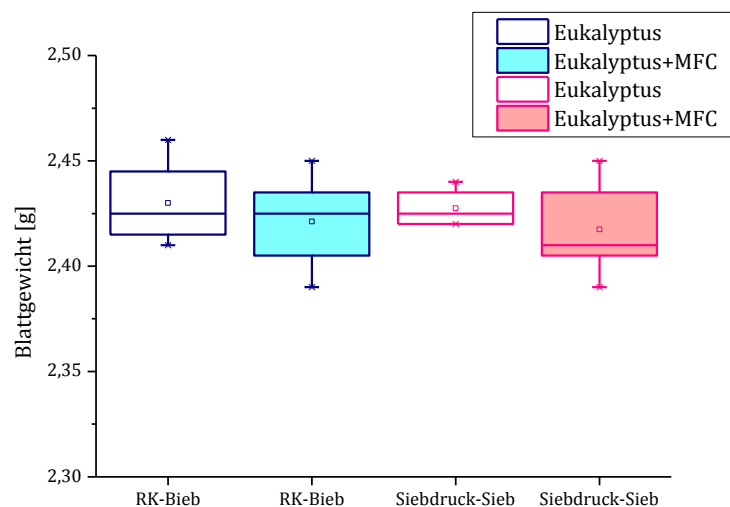


Abbildung 19 Blattgewichte bei Zugabe von 20% MFC bei Einsatz von Sieben mit unterschiedlicher Maschenweite

Während der Blattbildung kommt es beim Einsatz von MFC demnach nicht zu einem signifikanten Auswaschen der mikrofibrillierten Cellulose aus dem Blattgefüge aus gemahlenem Eukalyptus-Zellstoff. Daher wurden alle weiteren Versuche mit dem Standard-Sieb des Rapid-Köthen-Blattbildners durchgeführt.

6.3.2 Einsatz von MFC und extrudiertem Faserstoff im Wet-end

Dicke und Spezifisches Volumen

Papiere aus reinem Eukalyptuszellstoff weisen i.A. relativ hohe Dicken und damit auch ein relativ hohes spezifisches Volumen auf. Aufgrund dessen sinken beide Eigenschaften bei Zugabe anderer Faserstoffe ab - dies wurde auch bei den im Forschungsprojekt verwendeten Faserstoffen festgestellt. Dies war unabhängig davon, ob der unbehandelte bzw. extrudierte Fichten-Zellstoff oder die MFC aus Buchen- und Fichten-Zellstoff eingesetzt wurden.

Bei Einsatz der extrudierten Faserstoffe zeigte sich eine geringere Dicke und ein geringeres spezifisches Volumen bei Einsatz von 20% des behandelten Faserstoffs im Vergleich zu 10% Einsatz. Je geringer die Faserlänge des behandelten Faserstoffs, umso mehr nahmen Dicke und spezifisches Volumen ab.

Bei Einsatz der MFC zeigten sich eine geringere Dicke und ein geringeres spezifisches Volumen

- bei Einsatz von MFC aus Buchen-Zellstoff im Vergleich zu MFC aus Fichten-Zellstoff
- bei Einsatz von 20% MFC im Vergleich zu 10%

Ein signifikanter Einfluss der enzymatischen Vorbehandlung des Faserstoffs auf Dicke oder spezifisches Volumen konnte hingegen nicht festgestellt werden.

Festigkeitseigenschaften - Spaltfestigkeit

Die gemessene Eigenschaft der Papiere, die sich durch den Einsatz von MFC sowie extrudiertem Faserstoff am stärksten in positiver Richtung verändert hat, ist die Spaltfestigkeit.

Mit geringer werdender Faserlänge nimmt die Spaltfestigkeit bei den extrudierten Faserstoffen deutlich zu, vgl. Abbildung 20. Ab einer Faserlänge von ca. 0,51 mm (V2-C, vgl. auch Abbildung 16) ändert sich die Spaltfestigkeit der Papiere mit extrudierten Faserstoffen nicht mehr stark. Ob dies durch die Faserlänge oder anderen Eigenschaften des Faserstoffs bewirkt wird kann aus diesen Ergebnissen nicht abgeleitet werden.

Bei höherer Zugabemenge (20%) wurden i.A. höhere Festigkeiten erzielt als bei geringerer Zugabemenge von 10%.

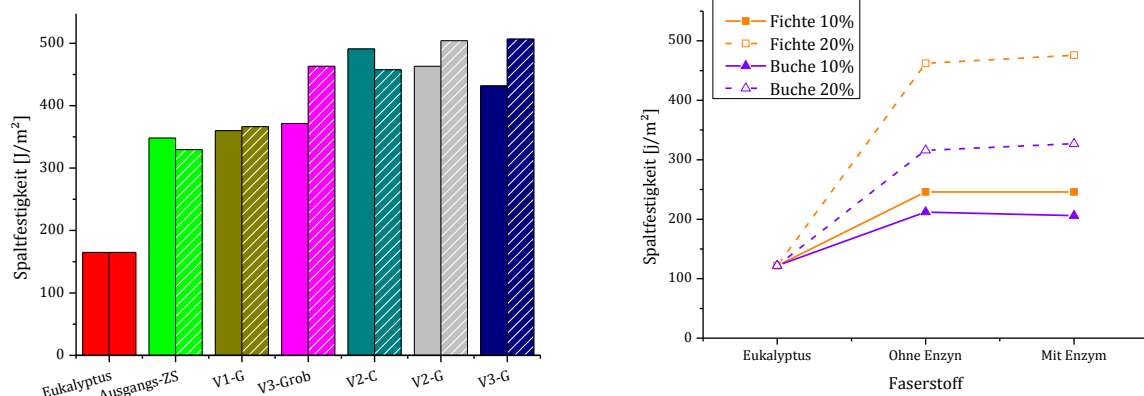


Abbildung 20 Spaltfestigkeit bei Einsatz der extrudierten Faserstoffe (von links nach rechts abnehmende Faserlänge; schraffierte Balken = 20% Zugabe) sowie der MFC aus Buchen- bzw. Fichten-Zellstoff

Bei Einsatz der MFC zeigte sich, dass die Spaltfestigkeit ebenfalls, wie bei den extrudierten Faserstoffen, bei einer Einsatzmenge von 20% höher ist als bei 10%. Fichten-Zellstoff als Ausgangsmaterial erhöht die Spaltfestigkeit in stärkerem Maße als Buchen-Zellstoff.

Festigkeitseigenschaften - Durchreißwiderstand Elmendorf

Beim Durchreißwiderstand, gemessen nach Elmendorf, ist bei geringer Zugabemenge von 10% aus den beiden Versuchsreihen kein eindeutiger Trend abzusehen. Weder die Zugabe von extrudiertem Faserstoff noch von MFC scheint diese Festigkeitseigenschaft im Vergleich zu Eukalyptus oder dem nicht behandelten Fichten-Zellstoff signifikant zu beeinflussen.

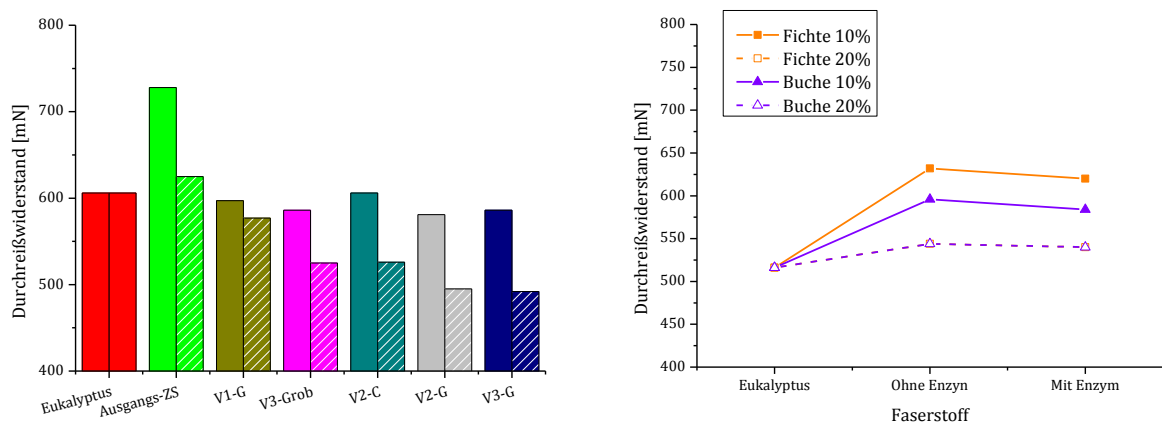


Abbildung 21 Durchreißwiderstand nach Elmendorf bei Einsatz der extrudierten Faserstoffe (von links nach rechts abnehmende Faserlänge; schraffierte Balken = 20% Zugabe) sowie der MFC aus Buchen- bzw. Fichten-Zellstoff

Bei beiden Faserstoffen, extrudiert sowie MFC, zeigten höhere Zugabemengen einen eher negativen Einfluss auf den Durchreißwiderstand.

Festigkeitseigenschaften - Bruchkraft

Die Bruchkraft zeigte, ähnlich wie der Weiterreißwiderstand, keinen signifikanten Unterschied der Messwerte der verschiedenen hergestellten Papiere. Weder bei den extrudierten Faserstoffen noch bei MFC zeigten sich belastbare Trends im Verhalten der Bruchkraft bei Einsatz der unterschiedlichen Faserstoffe.

7 Gegenüberstellung der Zielstellung mit den durchgeführten Untersuchungen und den erzielten Ergebnissen

Generierung von eigenem Know-how auf dem Gebiet der MFC-Produktion

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde ein Supermasscolloider zur Mahlung von Faserstoff zu MFC angeschafft und erfolgreich in Betrieb genommen. Bei diesen Versuchen wurden wichtige Erkenntnisse zu den Betriebsbedingungen des Gerätes und eine „Methode 1“ für die Mahlbedingungen erarbeitet.

Es wurde jedoch auch festgestellt, dass diese Methode nur als Anhaltspunkt für die Mahlgänge genommen werden kann und dass die Mahlbedingungen in jedem Mahlgang individuell an das Mahlgut angepasst werden müssen. Dies gilt insbesondere bei den enzymatisch vorbehandelten Faserstoffen.

Entwicklung eines mehrstufigen Verfahrens – enzymatische Vorbehandlung und anschließende Mahlung für die MFC-Produktion, dabei Evaluierung des Energiebedarfs für verschiedene Vorbehandlungsintensitäten

Die Bestimmung des Energiebedarfes für die verschiedenen Mahlgänge ist möglich. Durch die nötigen manuell getätigten Anpassungen der Mahlbedingungen an das Mahlgut treten hier jedoch Schwankungen auf. Für verschiedene enzymatische Vorbehandlungen des Faserstoffs konnte daher kein belastbarer Unterschied im Energiebedarf festgestellt werden.

Nicht enzymatisch vorbehandelter Faserstoff hingegen hat einen deutlich höheren Energiebedarf, der durch die höhere Anzahl an notwendigen Mahlgängen hervorgerufen wird.

Eine Separation des gemahlenen Faserstoffs in Kurz- und Langfaserfraktion war im Forschungsvorhaben nicht erfolgreich.

Energetische Optimierung der Herstellung von MFC, im Wesentlichen mit Hilfe einer enzymatischen Vorbehandlung

Die enzymatische Vorbehandlung von Faserstoff führt zu einer deutlichen Reduktion des zur Herstellung von MFC benötigten Energiebedarfs.

Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Versuche zu einer unterschiedlichen Aufteilung der enzymatischen Behandlung (Gesamtmenge Enzym vor dem 1. Mahlgang oder Aufteilung der Enzymmenge vor und nach dem 1. Mahlgang) zeigten hinsichtlich des Energieverbrauchs oder der benötigten Anzahl Mahlgänge keinen signifikanten Unterschied.

Bewertung der MFC durch eine Kombination aus Viskositätsmessungen, Mikroskopie und Faserlängenanalyse

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde eine Viskositätsmessung mittels Brookfield-Viskosimeter und speziellen Spindeln (Vane-Spindeln) für die Messungen der hochviskosen, gelartigen MFC erarbeitet. Dabei wurde auch aufgezeigt, dass die Viskositätsentwicklung von MFC mit und ohne enzymatischer Vorbehandlung unterschiedlich ist.

Auch die Aufnahme von Viskositätskurven im höheren Scherratenbereich mittels eines Rheometers wurde erfolgreich durchgeführt.

Eine Faserlängenanalyse wurde für die Verfolgung der Faserlänge in den einzelnen Mahlgängen und zur Definition von MFC eingesetzt.

Mikroskopische Aufnahmen mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop können den Mahlerfolg in den einzelnen Mahlgängen darstellen.

Einfluss der MFC auf verschiedene Papiereigenschaften

Aus Fichten-Zellstoff hergestellte MFC sowie extrudierte Faserstoffe wurden bei der Papierproduktion eingesetzt und wichtige resultierende Papiereigenschaften gemessen. Dabei zeigte sich hinsichtlich der Spaltfestigkeit ein deutlicher Festigkeitsanstieg durch den Einsatz beider Faserstoffe.

Der Einsatz beider Faserstoffe führt zu einer Verdichtung des Fasergefüges, was sich in einer geringen Dicke, einem geringen spezifischen Volumen und einer geringen Luftdurchlässigkeit zeigt.

Bruchkraft und Durchreißwiderstand werden bei Zugabe von 10% des extrudierten Faserstoffs oder der MFC nicht signifikant beeinflusst, sinken bei höheren Zugabemengen hingegen ab.

8 Anregungen für weiterführende Arbeiten

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden, wie oben dargestellt, die ursprünglich gestellten Ziele erreicht. Gleichzeitig wurden interessante Aspekte gefunden, die in folgenden Forschungsvorhaben geklärt werden könnten. Dazu gehören:

- Die weniger subjektive Einstellung der Mahlparameter (hauptsächlich Mahlpalt) durch Messung z.B. der Stofftemperatur des austretenden Stoffes am Supermasscolloider und Korrelation dieser Werte mit der Stromaufnahme sowie den Beobachtungen des Bedieners. Auf diese Weise könnte auch die Stromaufnahme am Grinder vergleichmäßigt werden, um einen noch besseren Vergleich der eingesetzten Energie zu erhalten.
- Die Untersuchung der optimalen Enzymmenge für die Vorbehandlung. Die Untersuchungen hierzu zeigten hinsichtlich des Energieeinsatzes keinen signifikanten Unterschied bei unterschiedlicher Aufteilung der Enzymmenge. Die Viskosität der produzierten MFC zeigte jedoch messbare Unterschiede. Eine mögliche Untersuchung wären geringere und höhere Enzymmengen, jeweils mit und ohne Aufteilung vor und nach dem 1. Mahlgang,
- Das unterschiedliche Viskositätsverhalten von MFC mit und ohne enzymatischer Vorbehandlung kann durch ein unterschiedlich ausgeprägtes Fasernetzwerk hervorgerufen werden. Folgende Untersuchungen sollten zum einen klären, ob die Unterschiede in der Viskosität zwischen enzymatische und nicht enzymatisch vorbehandeltem Faserstoff belastbar sind.
- Untersuchungen zum Einsatz von MFC im Papier zeigten, dass ein Einsatz von 20% teilweise zu geringeren Festigkeiten (z.B. Durchreißwiderstand) führt. In diesem Zusammenhang wäre ein geringerer Einsatz von maximal 10% interessant.
- Die Definition von MFC in diesem Forschungsvorhaben wurde so definiert, dass mit dem vorhandenen Messgerät zur Faserlängenverteilung keine Messung mehr möglich ist und so gut wie alle Teilchen in der Größenklasse f_1 von 0...0,2 mm liegen. Im Rahmen einer Masterarbeit wird bereits untersucht, ob es durch eine Änderung der Messparameter am Gerät möglich ist, die hergestellte MFC besser hinsichtlich der Größenordnung zu klassifizieren. Hierdurch könnte es z.B. möglich werden, Unterschiede im Viskositätsverhalten zu erklären.

Literaturverzeichnis

1. www.sunpap.vtt.fi.
2. Lavoine, N., et al., *Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*. Carbohydrate Polymers, 2012. **90**(2): p. 735-764.
3. Rosenthal, M. and E. Bäucker, *Der Zellwandbau von Nadelholztracheiden: Die submikroskopische Struktur des Holzes vor dem Hintergrund holztechnologischer Fragestellungen*. Holz-Zentralblatt, 2012. **138**(1): p. 10–11.
4. Klemmn, D., et al., *Nanocellulosen: eine neue Familie naturbasierter Materialien*. Angewandte Chemie, 2012. **123**(24): p. 5550-5580.
5. Dufresne, A., *Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial*. Materials Today, 2013. **16**(6): p. 220–227.
6. Burbiel, J., *Nanocellulose*. Europäische Sicherheit und Technik, 2014. **2014**(4): p. 70.
7. Spence, K.L., et al., *A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods*. Cellulose, 2011. **18**(4): p. 1097–1111.
8. N.N., *Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung - Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken in der Zellstoff- und Papierindustrie*. Umweltbundesamt: <http://www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm>.
9. Pääkkö, M., et al., *Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels*. Biomacromolecules, 2007. **8**(6): p. 1934-1941.
10. Ankerfors, M., T. Lindström, and G. Henriksson, *Method for the manufacture of microfibrillated cellulose* S.-P. AB, Editor. 2013.
11. Tian, X., et al., *Enzyme-assisted mechanical production of microfibrillated cellulose from Northern Bleached Softwood Kraft pulp*. 2017.
12. Kim, K.-J., et al., *Effect of enzyme beating on grinding method for microfibrillated cellulose preparation as a paper strength enhancer*. Cellulose, 2017. **24**(8): p. 3503-3511.
13. Kangas, H. and J. Prer, *High-consistency enzymatic fibrillation (HefCel) – a cost-efficient way to produce cellulose nanofibrils (CNF)*. TechConnect Briefs, 2016. **1**: p. 181-183.
14. Hiltunen, J., K. Kemppainen, and J. Pere, *Process for producing fibrillated cellulose material* V. Oy, Editor. 2013.
15. Franke, W., ed. *Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff: Band 3 · Physikalisch-technologische Prüfung der Papierfaserstoffe*. 1993, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. Online-Ressource.
16. *Metso Automation GmbH, Bedienungshandbuch FS5*.
17. Blechschmidt, J.H., *Taschenbuch der Papiertechnik*. 2., aktualisierte Ausgabe ed. 2013, München: Carl Hanser Verlag
18. Hu, C., et al., *Optimizing cellulose fibrillation for the production of cellulose nanofibrils by a disk grinder*. Holzforschung, 2015. **69**(8): p. 993–1000.