

Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Faserstoff- erzeugung aus Agrarreststoffen für die Herstellung von nachhaltigen Papierprodukten

Abschlussbericht

zum

DBU-Projekt AZ 35338/01

Verfasser:

Tamas Kordsachia

Steinbeis Papier GmbH

Stadtstraße 20

25348 Glückstadt

Projektpartner:

Prof. Dr. Bodo Saake

Dr. Friedrich Steffen

Universität Hamburg

Institut für Holzwissenschaften

Haidkrugsweg 1

22885 Barsbüttel-Willinghusen

Hamburg, 31.12.2023

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	8
2. Einleitung/Motivation	10
3. Zielsetzung	11
4. Ergebnisse	14
AP 1: Studie zur Rohstoffverfügbarkeit	14
AP 2: Herstellung eines ungebleichten Faserstoffes	28
AP 3: Herstellung eines bleichbaren Faserstoffes	52
AP 4: Faserstoffbleiche	109
AP 5: Bemusterung für Papiermaschinenversuche im Pilotmaßstab	148
AP 6: Papiermaschinenversuche und Herstellung von Verpackungspapieren	149
AP 7: Bewertung der Umweltrelevanz sowie der technologischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit	149
5. Öffentlichkeitsarbeit/Veröffentlichungen/Vorträge	150
6. Fazit/Ausblick	151
7. Literaturverzeichnis	153

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Untersuchungsgebiet.....	15
Abbildung 2: Räumliches Aufkommen von Roggenstroh.....	16
Abbildung 3: Biomass-Supply-Curve Nutzung 50 km Umkreis.....	17
Abbildung 4: Biomass-Supply-Curve Getreidestroh 100 km Entfernung.....	18
Abbildung 5: Biomass-Supply-Curve Rapstroh 100 km Entfernung.....	18
Abbildung 6: Getreidemühlen in 100km Entfernung zur Steinbeis GmbH.....	20
Abbildung 7: Zeitliche Entwicklung der Mühlenstandorte.....	20
Abbildung 8: Anzahl landwirtschaftlicher Betriebe 2016 im Umkreis von 100km.....	21
Abbildung 9: Strohnutzung aus Brosowski et al. 2020.....	22
Abbildung 10: Theoretisches Strohpotentiale und Nutzung in 100 km Entfernung.....	23
Abbildung 11: Zeitliche Entwicklung der Strohpreise in Deutschland (Brosowski (not published yet)).....	24
Abbildung 12: Hinweise zur Bewertung des Rohstoffs Stroh für die Papierherstellung (UBA 2022) ...	26
Abbildung 13: Hinweise zur Bewertung des Rohstoffs Stroh für die Papierherstellung (UBA 2022) ...	27
Abbildung 14: Ausbeuten und Weißgrade der Faserstoffe der Flottenreihe (bei 20 % Na ₂ CO ₃).....	30
Abbildung 15: Asche- und Silikatgehalt der Faserstoffe der Flottenreihe (bei 20 % Na ₂ CO ₃).....	31
Abbildung 16: Zusammensetzung der Faserstoffe der Flottenreihe.....	33
Abbildung 17: Ausbeuten und Weißgrade der Faserstoffe der Konzentrationsreihe.....	35
Abbildung 18: Asche- und Silikatgehalte der Faserstoffe der Konzentrationsreihe.....	36
Abbildung 19: Zusammensetzung der Faserstoffe der Konzentrationsreihe.....	36
Abbildung 20: Ausbeuten und Weißgrade der temperaturreihe (bei 20 % Na ₂ CO ₃).....	38
Abbildung 21: Asche- und Silikatgehalte der Faserstoffe der Temperaturreihe (bei 20 % Na ₂ CO ₃) ..	39
Abbildung 22: Zusammensetzung der Faserstoffe der Temperaturreihe.....	39
Abbildung 23: Vergleich der Ausbeuten und Weißgrade der Faserstoffe der Flottenreihe mit den Referenzkochungen.....	41
Abbildung 24: Vergleich der Asche- und Silikatgehalte der Faserstoffe der Flottenreihe mit den Referenzkochungen.....	42
Abbildung 25: Vergleich der Zusammensetzung der Faserstoffe der Flottenreihe mit den Referenzkochungen.....	43
Abbildung 26: Vergleich der Reißlängen ausgewählter Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad... ..	44
Abbildung 27: Vergleich der Durchreißfestigkeit ausgewählter Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad.....	45
Abbildung 28: Vergleich des Streifenstauchwiderstandes ausgewählter Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad.....	46
Abbildung 29: Vergleich der Porosität ausgewählter Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad.....	47
Abbildung 30: Vergleich der Faserlängen ausgewählter Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad .	49
Abbildung 31: Einfluss der Aufschlusstemperatur auf Faserstoffausbeute, Rejektgehalt, Weißgrad und Kappazahl.....	53
Abbildung 32: Einfluss der Aufschlussdauer auf Faserstoffausbeute, Rejektgehalt, Weißgrad und Kappazahl.....	55
Abbildung 33: Einfluss des NaOH-Einsatzes beim NaCO-Aufschluss von Weizenstroh (140 °C, 90 min).....	56

Abbildung 34: Einfluss der Aufschlussdauer beim NaCO-Aufschluss von Weizenstroh (140 °C, 5 % NaOH)	57
Abbildung 35: Faserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Aufschlussstemperatur	62
Abbildung 36: Rejektanteil in Abhängigkeit von der Aufschlussstemperatur	63
Abbildung 37: Weißgrad in Abhängigkeit von der Aufschlussstemperatur	64
Abbildung 38: Mahlgrade der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer	66
Abbildung 39: Spezifisches Volumen der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	67
Abbildung 40: Zugfestigkeit der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	68
Abbildung 41: Durchreißfestigkeit der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	69
Abbildung 42: Berstfestigkeit der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	70
Abbildung 43: Gurley-Wert (Luftdurchlässigkeit) der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	71
Abbildung 44: Faserstoffausbeute in Abhängigkeit vom Peroxideinsatz	74
Abbildung 45: Rejektanteil in Abhängigkeit vom Peroxideinsatz	75
Abbildung 46: Weißgrad in Abhängigkeit vom Peroxideinsatz	76
Abbildung 47: Mahlgrade der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer	77
Abbildung 48: Spezifisches Volumen der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	78
Abbildung 49: Zugfestigkeit der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	79
Abbildung 50: Durchreißfestigkeit der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	80
Abbildung 51: Berstfestigkeit der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	81
Abbildung 52: Gurley-Wert (Luftdurchlässigkeit) der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	82
Abbildung 53: Faserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer	85
Abbildung 54: Rejektanteil in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer	85
Abbildung 55: Weißgrad in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer	86
Abbildung 56: Mahlgrade der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer	87
Abbildung 57: Spezifisches Volumen der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	88
Abbildung 58: Zugfestigkeit der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	89
Abbildung 59: Durchreißfestigkeit der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	90
Abbildung 60: Berstfestigkeit der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	91
Abbildung 61: Gurley-Wert (Luftdurchlässigkeit) der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad	92
Abbildung 62: Einfluss des NaOH-Einsatzes auf Weißgrad und Kappazahl	98
Abbildung 63: Einfluss der Aufschlussstemperatur (bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen) auf Weißgrad und Kappazahl	100
Abbildung 64: Einfluss des Sauerstoffdrucks (bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen) auf Weißgrad und Kappazahl	102
Abbildung 65: Einfluss der Aufschlusszeit auf Faserstoffausbeute und Rejektanteil	103
Abbildung 66: Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die Kappazahl	104
Abbildung 67: Einfluss des NaOH-Einsatzes auf die Faserstoffausbeute	106
Abbildung 68: Einfluss des NaOH-Einsatzes auf die Kappazahl	107
Abbildung 69: Einfluss des Sauerstoffdrucks (bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen) auf den Weißgrad	108
Abbildung 70: Zusammenfassung der Ergebnisse der Bleiche	112
Abbildung 71: Vergleich von A- und Q-Stufe	114
Abbildung 72: Ergebnisse der P-Stufe	115

Abbildung 73: Entwicklung des Mahlgrades über die Mahldauer (l.) und Entwicklung des spezifischen Volumens in Abhängigkeit vom Mahlgrad	116
Abbildung 74: Festigkeitseigenschaften von ungebleichtem, gebleichtem NACO-Zellstoff sowie Referenz-Sodazellstoff in Abhängigkeit vom Mahlgrad	117
Abbildung 75: Einfluss der P-Stufe auf die Kappazahl (links) und den Weißgrad (rechts).....	123
Abbildung 76: Verlauf der Zellstoffausbeute über Aufschluss und Bleiche bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen	123
Abbildung 77: Zusammenhang zwischen Mahldauer und Mahlgrad.....	125
Abbildung 78: Einfluss des NaOH-Einsatzes auf die Papierfestigkeiten in Abhängigkeit vom Mahlgrad	126
Abbildung 79: Kappazahlen von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen (vor/nach der Bleiche) sowie Einfluss des Sauerstoffdrucks im Aufschluss.....	136
Abbildung 80: Weißgrade von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen (vor/nach der Bleiche) sowie Einfluss des Sauerstoffdrucks im Aufschluss.....	137
Abbildung 81: Entwicklung der Zellstoffausbeute über Aufschluss und Bleiche in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck im Aufschluss	138
Abbildung 82: Entwicklung des Mahlgrades über die Mahldauer von Gerstenstrohzellstoffen	139
Abbildung 83: Entwicklung des Mahlgrades über die Mahldauer von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen.....	141
Abbildung 85: Tensile Index von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad	142
Abbildung 86: Tear Index von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad	143
Abbildung 87: Burst Index von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad	144
Abbildung 88: Compression Index von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad	145

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Akkumulierte theoretische Strohpotentiale.....	19
Tabelle 2: Versuchsplan.....	28
Tabelle 3: Kohlenhydratanalyse der Flottenreihe	32
Tabelle 4: Aufschlussparameter und -ergebnisse der Temperaturreihe	53
Tabelle 5: Aufschlussparameter und -ergebnisse der Zeitreihe	54
Tabelle 6: Aufschlussparameter und -ergebnisse bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen und Aufschlusszeiten.....	56
Tabelle 7: Versuchsplan APMP-Aufschlüsse.....	58
Tabelle 8: Aufschlussparameter und -ergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen und NaOH-Einsätzen	61
Tabelle 9: Aufschlussparameter und -ergebnisse bei unterschiedlichen Peroxid- und NaOH-Einsätzen	72
Tabelle 10: Aufschlussparameter und -ergebnisse bei unterschiedlichen Verweilzeiten und NaOH-Einsätzen	83
Tabelle 11: Einfluss des NaOH-Einsatzes beim NaCO-Aufschluss von Haferspelzen (konstant: 140 °C, 90 min, 5 bar O ₂ , 20 % Na ₂ CO ₃).....	97
Tabelle 12 – Einfluss der Aufschlussdauer bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten.....	99
Tabelle 13: Einfluss der Aufschlusstemperatur bei unterschiedliche NaOH-Einsätzen	100
Tabelle 14: Einfluss des Sauerstoffdrucks bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen	101
Tabelle 15 – Bleichparameter und -ergebnisse der Sauerstoff-Stufe	109
Tabelle 16: Parameter und Ergebnisse der sauren Wäsche.....	110
Tabelle 17: Parameter und Ergebnisse der sauerstoffverstärkten Peroxidbleiche.....	111
Tabelle 18: Parameter und Ergebnisse der Peroxidbleiche	111
Tabelle 19: Vergleich zwischen gebleichtem NaCO-Zellstoff und Altpapierstoff.....	118
Tabelle 20: Parameter und Ergebnisse der O-Stufe von NaCO-Haferspelzen-Zellstoffen	120
Tabelle 21: Gehalt an Übergangs- und Schwermetallen in ausgewählten Zellstoffproben.....	124
Tabelle 22: Ergebnisse und Parameter der Sauerstoffbleiche von Gerstenstrohzellstoff	131
Tabelle 23: Ergebnisse und Parameter der Peroxidbleiche von Gerstenstrohzellstoff	134
Tabelle 24: Ergebnisse und Parameter der Peroxidbleiche von Gerstenstrohzellstoff (größer Maßstab)	135
Tabelle 25: Vergleich der Festigkeitseigenschaften von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck im Aufschluss	146
Tabelle 26: Vergleich der Festigkeitseigenschaften von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen mit Weizenstrohzellstoffen aus dem NACO-Verfahren.....	147

1. Zusammenfassung

Aufgrund der aktuellen Entwicklungen auf dem Papiermarkt, rechnet Steinbeis Papier mit Engpässen hinsichtlich Verfügbarkeit und Qualität des Rohstoffes grafisches Altpapier. Als Hersteller von Recyclingpapieren auf Basis von 100 % Altpapier suchte Steinbeis Papier daher nach alternativen Faserstoffquellen. Hierfür in Betracht gezogen wurden Agrarreststoffe, wie z. B. Getreidestroh, die aktuell nicht in einer stofflichen Nutzungskonkurrenz stehen.

Zunächst wurde eine Studie zur Rohstoffverfügbarkeit beim Deutsche Biomasseforschungszentrum (DBFZ) in Auftrag geben. Im Rahmen dieses Arbeitspaket wurden die Rohstoffverfügbarkeit unterschiedlicher potenzieller Faserstoffquellen am Standort Glückstadt untersucht. Neben dem Anfall faserhaltiger Nebenprodukte der regionalen Landwirtschaft, wurde recherchiert wo und in welcher Menge Getreidespelzen als Reststoff der Getreideverarbeitung anfallen.

Parallel wurde die Herstellung von ungebleichten und bleichbaren Faserstoffen auf Basis von Agrarreststoffen untersucht. Als Rohstoffe wurden Weizen- und Gerstenstroh sowie Haferspelzen verwendet.

Für die Herstellung von ungebleichten Faserstoffen wurde Weizenstroh verwendet. Für den Aufschluss wurde das sog. Carbonatverfahren eingesetzt. Hierbei wird das Stroh lediglich mit Natriumcarbonat (Na_2CO_3) aufgeschlossen. Als Referenz wurden Sodakochungen mit Natriumhydroxid (NaOH) durchgeführt.

Es konnten so ungebleichte Faserstoffe in hoher Ausbeute (bis zu 72 %) hergestellt werden. Für Anwendungen im Verpackungsbereich sind neben der Zugfestigkeit besonders die Burst- und Stauchfestigkeit von Bedeutung. Die Faserstoffe besaßen moderate Festigkeiten mit Tensile-Indizes von bis zu 64 Nm/g, Burst-Indizes von bis zu 2,9 kPa*m²/g und Compression-Indizes von bis zu 28 Nm/g.

Die Referenz-Sodafaserstoffe besaßen Ausbeuten von bis zu 67 %. Da NaOH im Vergleich zu Na_2CO_3 eine stärkere Alkalinität besitzt, verlief auch der Aufschluss intensiver. Bei etwas geringerer Ausbeute lagen die Festigkeiten dafür etwas höher. Es wurden Tensile-Indizes von bis zu 76 Nm/g, Burst-Indizes von bis 4,5 kPa*m²/g und Compression-Indizes von bis zu 31 Nm/g festgestellt.

Für die Herstellung von bleichbaren Faserstoffen wurde neben Weizenstroh auch Gerstenstroh sowie Haferspелzen verwendet. Für den Aufschluss wurde das sog. NACO-Verfahren eingesetzt. Hierbei wird der Aufschlussreaktor zusätzlich mit Sauerstoff beaufschlagt.

Zusätzlich wurde auch noch NaOH als sog. Makeup-Chemikalie eingesetzt, um den Aufschluss zu intensivieren. Neben dem NACO-Verfahren wurde auch der APMP-Prozess untersucht. Hierbei wird drucklos (Temperaturen unter 100 °C) und unter Einsatz von NaOH und Wasserstoffperoxid (H₂O₂) aufgeschlossen. Bei der breiten Rohstoffpalette sowie durch die unterschiedlichen Aufschlussvarianten wurde ein breites Spektrum an Ergebnissen erzielt. Die Faserstoffausbeuten lagen im Bereich von 55–70 %. Es konnten Weißgrade von bis zu 44 %ISO erzielt werden. Die Kappazahlen konnten durch den Aufschluss auf bis zu 15 reduziert werden, was einem Restligningehalt von lediglich 2,3 % entspricht. Es wurde daher eine gute Basis für die anschließenden Bleichuntersuchungen geschaffen.

Für die Bleiche der Faserstoffe wurden unterschiedliche völlig chlorfreie (TCF) Bleichsequenzen untersucht und entwickelt. Hierbei kam neben Sauerstoff (O) und Wasserstoffperoxid (P) auch FAS (Formamidinsulfinsäure) zum Einsatz. Zusätzlich wurde die Effektivität und Notwendigkeit einer sauren Wäsche (A) und zum Vergleich der Einsatz von Komplexbildnern (Q) oder vergleichbaren Additiven untersucht. Es wurden gebleichte Faserstoffe mit Weißgraden von bis zu 73 %ISO hergestellt. Der Restligningehalt bzw. die Kappazahl dieser Faserstoffe lag bei unter 1 % bzw. 5.

Die Kombination aus hohen lokalen Rohstoffkosten zusammen mit einer negativen Experteneinschätzung bezüglich der Mobilisierbarkeit zusätzlicher Rohstoffmengen mit hohen Ausbeuteverluste und hohen Chemikalieneinsatzmengen für die Erzeugung von gebleichten Faserstoff ergab eine negative Standorteinschätzung für die Erzeugung von Faserstoff auf Basis von Getreidenebenprodukten am Standort Glückstadt.

2. Einleitung/Motivation

Das hier beantragte Projekt sollte einen Beitrag sowohl zur nachhaltigen Nutzung vorhandener Rohstoffpotenziale als auch zur Erhöhung der Rohstoffeffizienz im Produktionsprozess liefern. Mit Agrarreststoffen sollten Rohstoffe eingesetzt werden, die in der Landwirtschaft zwangsläufig anfallen und somit nicht in Konkurrenz, sondern im Einklang mit der Nahrungsmittelproduktion stehen (Kuppelprodukte). Durch ein umfangreiches Ressourcenscreening sollten zunächst die Frage nach der regionalen Verfügbarkeit von Getreidestroh und evtl. anderer Agrarreststoffe geklärt werden. Durch Einbeziehung des DBFZ und des UBA (Umweltbundesamt) sollte in Kombination mit Akteursgesprächen ein ganzheitliches Bild geschaffen werden, das möglichst alle Aspekte bei der zukunftsweisenden Umsetzung bioökonomischen Wirtschaftens berücksichtigt.

Durch die Nutzung von hochwertigem Strohzellstoff kann der grafische Altpapierkreislauf gestützt werden. Gelangt der Strohfaserstoff in den Recycling-Kreislauf, könnte der Rückgang an hochwertigem grafischen Altpapieren bzw. Fasern kompensiert werden. Durch die Zumischung eines Strohfaserstoffes könnte es möglich sein, mit einem weiterhin hohen Anteil an Altpapier, hochwertige Papierprodukte herzustellen, ohne auf Marktzellstoff auf Holzbasis zurückgreifen zu müssen. Während holzbasierten Marktzellstoffen oft auf Basis schnellwüchsiger Plantagenhölzer erzeugt werden, könnte der Einsatz von Agrarnebenprodukten aus regionalen Quellen, als ökologisch vorteilhaft betrachtet werden.

Das zu entwickelnde Verfahren sollte leicht in bestehende Papierwerke implementierbar sein. Somit könnten mehrere Produzenten, die durch die Entwicklungen auf dem Altpapiermarkt in eine prekäre Lage geraten sind, von dieser Verfahrensentwicklung profitieren, wodurch wiederum Arbeitsplätze geschaffen werden könnten.

Verpackungspapiere aus regional verfügbaren Agrarreststoffen wären optimale Substitutionsprodukte zu vielen Verpackungen aus Kunststoffen, zumal die Herstellung der Papiere sehr ressourcenschonend wäre und diese sich auch viel leichter recyceln ließen.

3. Zielsetzung

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Verfahrens zur Erzeugung von Faserstoffen aus Reststoffen der regionalen Landwirtschaft für die Herstellung hochwertiger und nachhaltiger Papierprodukte. Aufgrund des Einsatzes von Stroh, oder auch anderen Agrarreststoffen, handelte es sich um einen sehr umweltfreundlichen Ansatz, regional verfügbare Rohstoffe effizient zu nutzen, um unter Einsatz von Holz erzeugte, weniger ökologische Papierprodukte oder sogar Plastikprodukte zu substituieren, die wegen der Entsorgungs- und Umweltproblematik stark in die öffentliche Kritik geraten sind.

AP 1: Studie zur Rohstoffverfügbarkeit

Hierfür war es wichtig, zunächst ein umfangreiches Rohstoffscreening durchzuführen, um nicht nur die aktuelle regionale Verfügbarkeit von Getreidestroh für den Standort von Steinbeis Papier, sondern auch, um den ökologischen Mehrwert einer Faserstoffherzeugung aus Getreidestroh beziffern und bewerten zu können. Dies sollte in enger Zusammenarbeit mit dem deutschen Biomasseforschungszentrum (DBFZ) erfolgen und wurde als Unterauftrag vergeben.

AP 2: Herstellung eines ungebleichten Faserstoffes

Ein sehr interessanter Ansatz und der innovative Kern des geplanten Forschungsvorhabens war der Aufschluss von Agrarreststoffen unter Verwendung von Natriumcarbonat. In diesem sog. Carbonataufschluss sollten ungebleichte Faserstoffe in hoher Ausbeute und mit guten Festigkeitseigenschaften in einem unkomplizierten Verfahren mit stark vereinfachter Chemikalienrückgewinnung erzeugt werden. Wegen des noch hohen Ligningehaltes und des niedrigen Weißgrades ist eine Bleiche derartiger Faserstoffe jedoch technologisch und wirtschaftlich nicht umsetzbar. Daher musste der Carbonataufschluss für die Herstellung gebleichter Faserstoffe modifiziert oder unter Umständen ein alternativer Aufschlussprozess entwickelt werden.

AP 3: Herstellung eines bleichbaren Faserstoffes

Mit dem NACO- und APMP-Prozess sollten zwei weitere Aufschlussverfahren getestet werden, um bleichbare Faserstoffe auf Basis von Agrarreststoffen zu erhalten. Hierbei standen die Anforderungen an Weißgrad und Restligningehalt der Faserstoffe im Vordergrund, da diese Kennwerte ausschlaggebend für die Eignung der Faserstoffe für eine Bleichbehandlung sind.

AP 4: Faserstoffbleiche

Für die Bleiche der Faserstoffe aus dem vorangegangenen Arbeitspaket sollte eine Sequenz mit möglichst einfacher Technologie und geringem Chemikalieneinsatz, natürlich unter Verzicht von chlorhaltigen Bleichmitteln (TCF-Bleiche) entwickelt werden. Als Referenz (Benchmark) für den endgebleichten Faserstoff sollten Altpapierstoffe für die Herstellung von Büro-papier herangezogen werden. Neben Weißgrad (Ziel: 70–80 %ISO) wurden auch optische (Rauheit, Opazität) und physikalische (Zug, Durchreiß- und Berstfestigkeit) Papiereigenschaften der hergestellten Faserstoffe betrachtet und mit der Referenz verglichen.

AP 5: Bemusterung für Papiermaschinenversuche im Pilotmaßstab

Nach erfolgreicher Optimierung der Herstellung von ungebleichten und gebleichten Faserstoffen (auf Basis von Stroh und ggf. anderen Rohstoffen), sollten diese in größeren Mengen (max. 20 kg) für Papiermaschinenversuche hergestellt werden. Aufgrund des hohen Aufwandes sollte jeweils nur ein ungebleichter und ein gebleichter Faserstoff in größerer Menge hergestellt werden. Diese Faserstoffe sollten einer industrienahen Refinermahlung unterzogen werden.

AP 6: Papiermaschinenversuche und Herstellung von Verpackungspapieren

Die gemahlten Faserstoffe aus AP 5 sollten dann extern bzw. im Unterauftrag auf einer Pilotpapiermaschine zur Herstellung von Papieren unterschiedlicher Konfektionierung (grafisches Papier, Verpackungspapier) eingesetzt werden. Auch eine Mischung der Faserstoffe mit Sekundärfasern (Altpapier) sollte in Betracht gezogen werden. Die hergestellten Papiere sollten dann im Anschluss hinsichtlich ihrer optischen und physikalischen Papiereigenschaften untersucht werden.

AP 7: Bewertung der Umweltrelevanz sowie der technologischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit

Für die Bewertung der Umweltrelevanz sowie der technologischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit sollten alle im Forschungsprojekt erzeugten Daten zusammengetragen und ausgewertet werden. Auf dieser Basis sollten gemeinsam mit dem Projektpartner Verfahrensszenarien entwickelt werden, wobei ein Szenario z. B. die Herstellung von gebleichten Strohfasern für die Herstellung von Büropapier sein könnte.

Die Umweltrelevanz bzw. Ökobilanz der jeweiligen Verfahrensszenarien sollten in enger Zusammenarbeit dem Institut für Energie- und Umweltforschung (ifeu), in Form eines Unterauftrags erfolgen.

Die Szenarien sollten parallel von Steinbeis Papier hinsichtlich ihrer technologischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit geprüft werden.

4. Ergebnisse

Die erforderlichen Maßnahmen sind in sieben Arbeitspakete untergliedert und wurden von den Projektteilnehmern teils nacheinander, teils parallel bearbeitet. Der erreichte Stand wird im Folgenden dargestellt.

AP 1: Studie zur Rohstoffverfügbarkeit

In Zusammenarbeit mit dem Deutschen Biomasseforschungszentrum (DBFZ) wurde die Rohstoffverfügbarkeit von Getreidestroh rund um den Standort Glückstadt bewertet.

Biomass-Supply Curves

Auftrag des DBFZ war es, das Biomassepotenzial von Getreidestroh rund um den Standort der Firma Steinbeis Papier in Glückstadt zu ermitteln und aktuelle Nutzungen qualitativ zu beschreiben). Darauf aufbauend wurde die Akteurslandschaft im identifizierten Einzugsgebiet erfasst und ausgewertet. Zusätzlich wurde das theoretische Biomassepotential von Rapsstroh und Spelzen in die Analyse mit aufgenommen.

Das Ressourcenscreening zielt darauf ab, den aktuellen Stand des Wissens zu erfassen und mit Hilfe von aktuell zur Verfügung stehenden Methoden die Ressourcenverfügbarkeit abzuschätzen. Hierzu wurde im Umkreis von 100 km rund um Glückstadt (Schleswig-Holstein) ein Ressourcenscreening mit den folgenden Schwerpunkten erstellt:

- GIS-gestützte Bewertung des technischen Biomassepotenzials von Getreidestroh, Rapsstroh sowie Spelzen im Umkreis von 10-100 km (lineare Distanz) um den Anlagenstandort der Steinbeis Papier GmbH.
- Erstellung von Biomass-Supply-Curves zur Analyse von Transportdistanzen (Anfallort – Anlagenstandort).
- Qualitative Beschreibung der aktuellen Nutzungen von Getreidestroh im identifizierten Einzugsgebiet.

Ressourcenscreening Getreide- und Rapsstroh

Das theoretische Biomassepotenzial von Getreidestroh (Weizen, Roggen, Triticale, Gerste, Hafer) sowie Rapsstroh wurde im Umkreis von 100 km (lineare Distanz) um Glückstadt abgeschätzt. Die Analysen sind hierbei auf Deutschland beschränkt. Innerhalb des genannten Radius wird das technische Biomassepotenzial von Getreide- und Rapsstroh in 10 km-Schritten ermittelt. Abbildung 1 zeigt die räumliche Ausdehnung der 100 km Distanz mit den 10 km Abstandsringen.



Abbildung 1: Untersuchungsgebiet

Die Grundlage der Berechnung der jährlichen theoretischen Strohpotenziale ergibt sich aus der Getreide- und Rapsproduktion im entsprechenden Landkreis. Von dieser Produktionsmenge wird unter Berücksichtigung der getreidespezifischen Reststofffaktoren das theoretische Strohpotential abgeleitet. Aus Sicht der Nachhaltigkeit muss bei der Bestimmung der nutzbaren Strohmenge insbesondere die Bewahrung bzw. Verbesserung der Bodenfruchtbarkeit berücksichtigt werden. Daher sollte von dem theoretischen Biomassepotential zwischen 30 % und 50 %, je nach Literatur, abgezogen werden. Abbildung 2 zeigt am Beispiel von

Roggenstroh welche Flächen in Schleswig-Holstein Ackerland sind und an welchen Standorten, entsprechend der Produktion im Bundesland, Roggenstroh zu erwarten ist. Alle theoretischen Strohpotentiale wurden anhand dieser Methode berechnet.

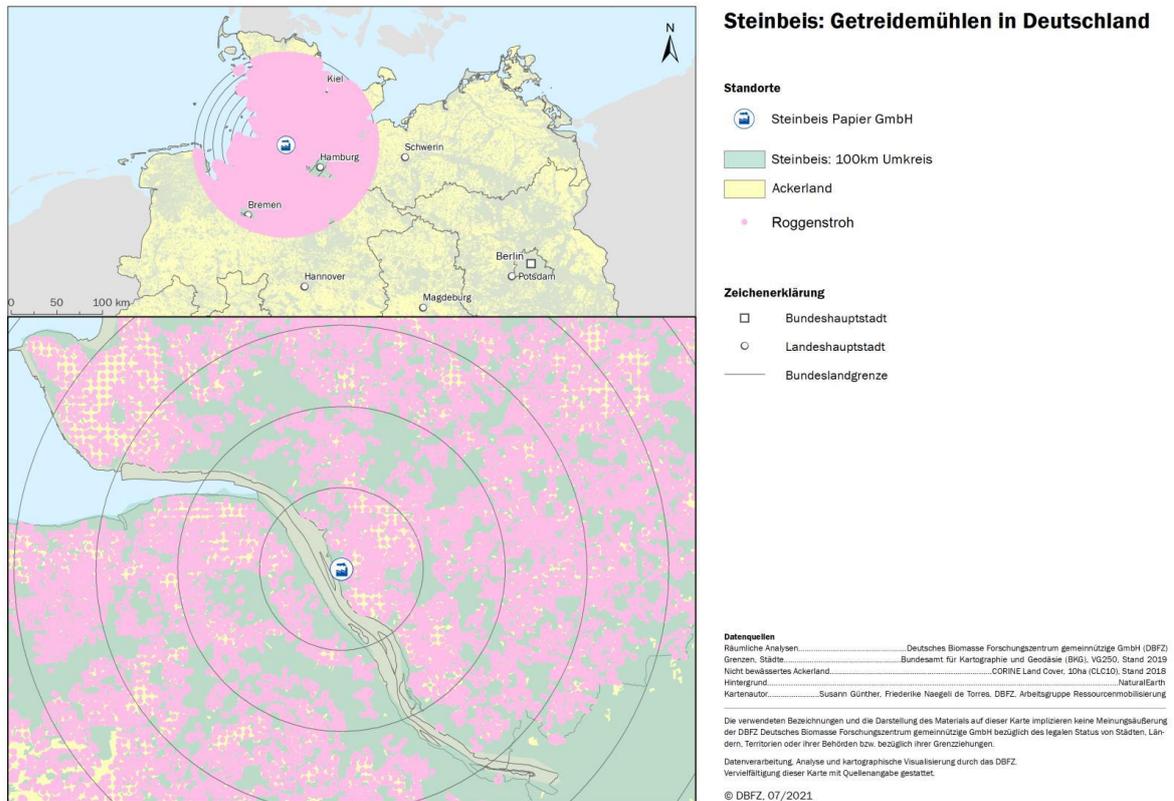


Abbildung 2: Räumliches Aufkommen von Roggenstroh

Auf der beschriebenen Berechnungsgrundlage wurden Biomass-Supply-Curves zur Analyse von Transportdistanzen erstellt. In Abhängigkeit der benötigten Rohstoffmengen wurde der erforderliche Radius des Einzugsgebiets für unterschiedliche Mobilisierungsraten identifiziert. Abbildung 3 zeigt die Biomass-Supply-Curve für Getreidestroh im Umkreis von 50 km und Abbildung 4 für 100 km. Die Biomass-Supply-Curves für 50 km wurde zusätzlich erstellt um die ersten Kilometer, die auch für die Transportkosten die wichtigsten sind, genau darstellen zu können. Die Ergebnisse werden in Tonnen Frischmasse (tFM) angegeben. In Abbildung 5 ist die entsprechende Biomass-Supply-Curve für Rapsstroh dargestellt.

Auf Grundlage von Statistiken aus Brosowski et al. (2020) erfolgte zudem eine qualitative Bewertung aktueller Nutzungen von Getreidestroh im potenziellen Einzugsgebiet (z.B. als Einstreu für Tierhaltung), ebenfalls dargestellt in Abbildung 3 und Abbildung 4 in Prozent. Auf

dieser Grundlage lassen sich erste Aussagen über Vorzugs- und Ausschlussregionen für die Entwicklung einer Mobilisierungs-/Einkaufsstrategie treffen.

In Tabelle 1 werden die akkumulierten Mengen je 10 km-Distanzschritte wiedergegeben. Und zeigen neben den Biomass-Supply-Curves mit welchen Strohmenngen gerechnet werden kann.

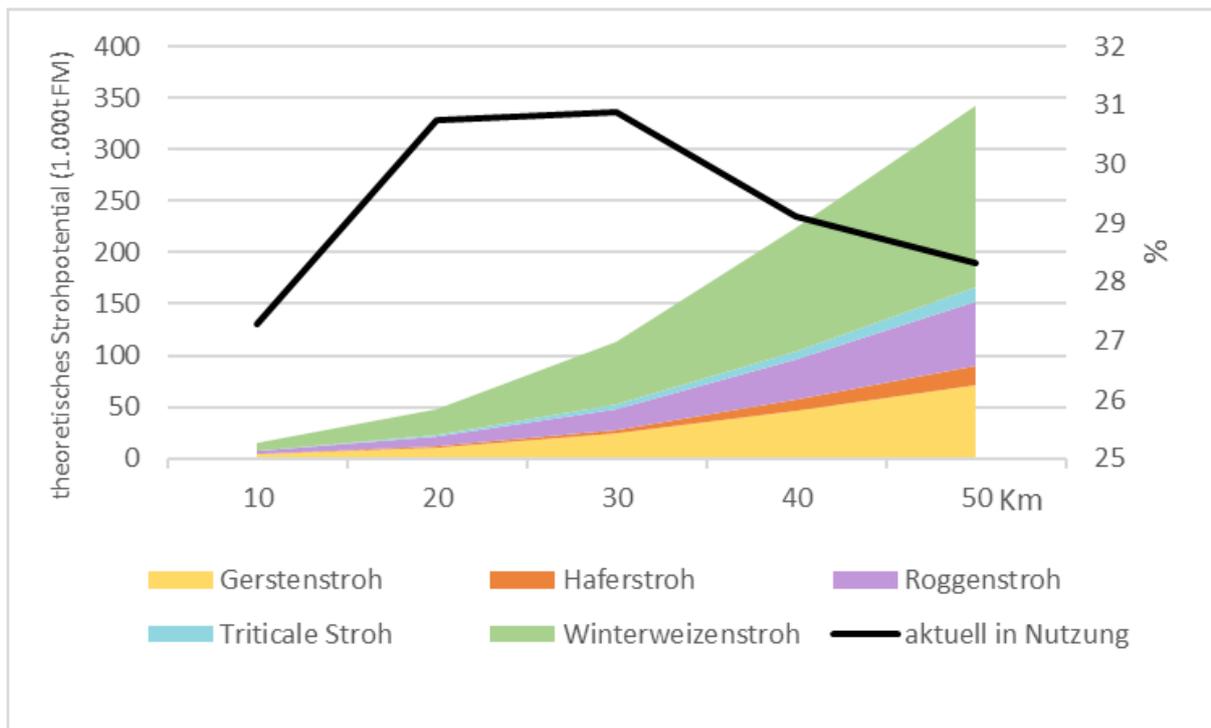


Abbildung 3: Biomass-Supply-Curve Nutzung 50 km Umkreis

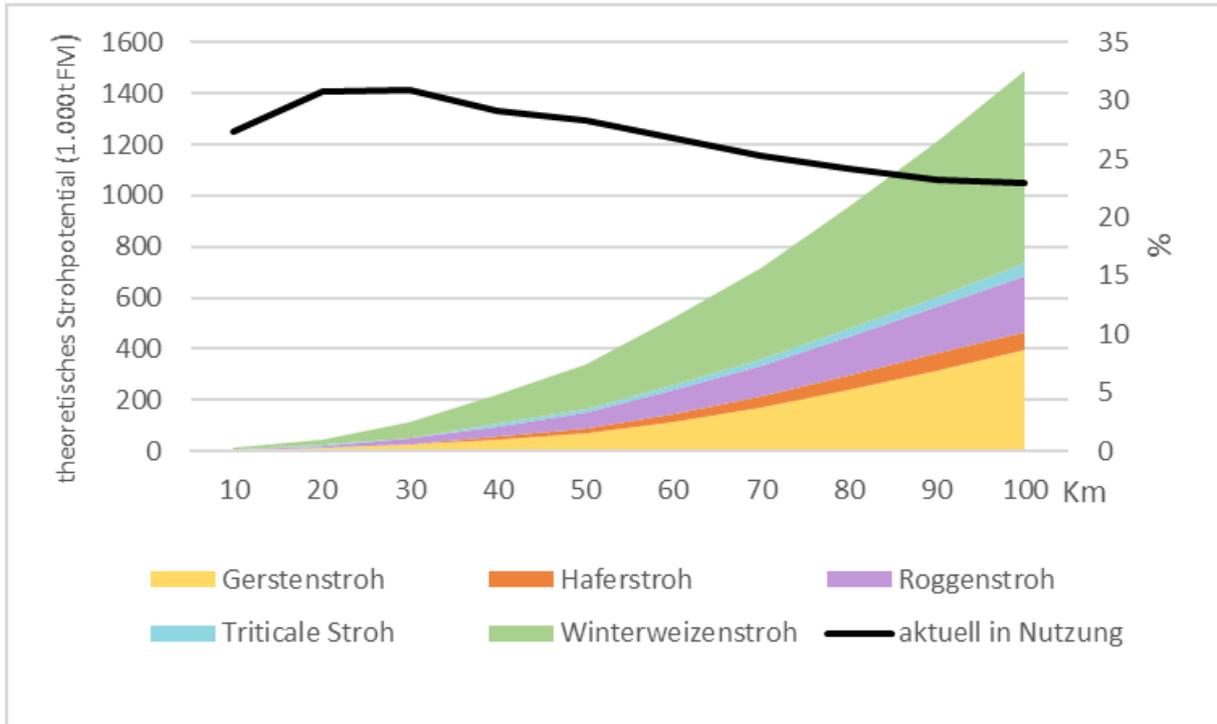


Abbildung 4: Biomass-Supply-Curve Getreidestroh 100 km Entfernung

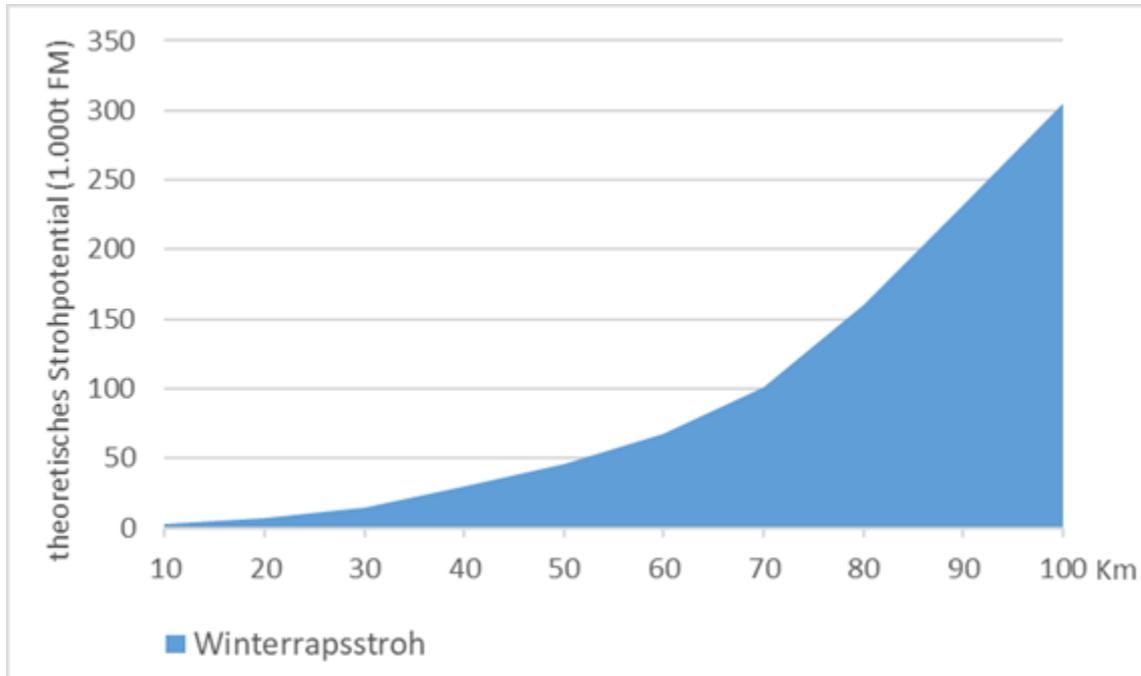


Abbildung 5: Biomass-Supply-Curve Rapstroh 100 km Entfernung

Tabelle 1: Akkumulierte theoretische Strohpotentiale

Distanz	Gerste	Hafer	Roggen	Triticale	Winterweizen	Rapsstroh	Total
km	t FM	t FM	t FM	t FM	t FM	t FM	t FM
10	3893	569	2659	735	7467	2888	18210
20	10513	1394	8895	2208	24421	7209	54640
30	23596	4304	20452	4672	60858	15022	128903
40	45478	11236	39111	8812	118740	29539	252917
50	71219	18843	62175	13605	176312	46066	388220
60	114501	30822	91337	18440	266208	67796	589103
70	169925	41772	121142	23934	357616	100774	815163
80	241571	53999	151787	30605	477910	160532	1116405
90	317052	63807	182053	38145	609856	231260	1442173
100	396047	71411	215962	49064	754515	305335	1792334

Ressourcenscreening Spelzen

Spelzen sind ein Abfallprodukt bei der Verarbeitung von Getreide. Weizen und Roggen verlieren ihre Spelzen bereits beim Dreschen auf dem Feld und werden daher hier nicht berücksichtigt. Hafer und Gerste hingegen werden in Schälmaschinen weiterverarbeitet, um die Spelzen zu entfernen. Zur Berechnung des Aufkommens wurden die Produktionsmengen von Hafer und Gerste im Umkreis von 100 km um die Steinbeis GmbH herangezogen. Gerste hat einen Spelzenanteil von 7 - 14 % der Produktionsmenge (Schmorl 1943) und Hafer einen Anteil von 24 - 40 % (Bundessortenamt) je nach Typ. Somit ergibt sich eine Menge von 28 000 - 55 000 Tonne Gerstenspelzen und 17 000 bis 28 500 Tonnen Haferspelzen. Im Bundesvergleich wird deutlich dass sich die meisten aktiven Mühlen in Süddeutschland befinden. Die wichtigsten verarbeitende Betriebe und Mühlen im Umkreis von Glückstadt sind in Abbildung 6 dargestellt. Als wichtigste Akteure sind hier die Peter Kölln GmbH sowie die Wilhelm Stroh jun. GmbH und die Oldendorfer Mühle zu nennen. In der zeitlichen Entwicklung von 1965 bis 2020 nimmt die Menge des gemahlten Getreides in Schleswig-Holstein auf rund 200 000 Tonnen ab. Wohingegen die Menge in Niedersachsen in den 1990er Jahren deutlich angestiegen ist und seit 2000 auf einem stabilen Niveau zwischen 1 400 000 und 1 600 000 Tonnen liegt (BMEL, 2021). Da es kaum Informationen zu Produktionsmengen bzw. Spelzenmengen in getreideverarbeitenden Unternehmen gibt, kann die tatsächlich vorhandene Menge weitaus höher sein. Dies muss durch direkte Befragungen der betreffenden Unternehmen geklärt werden.

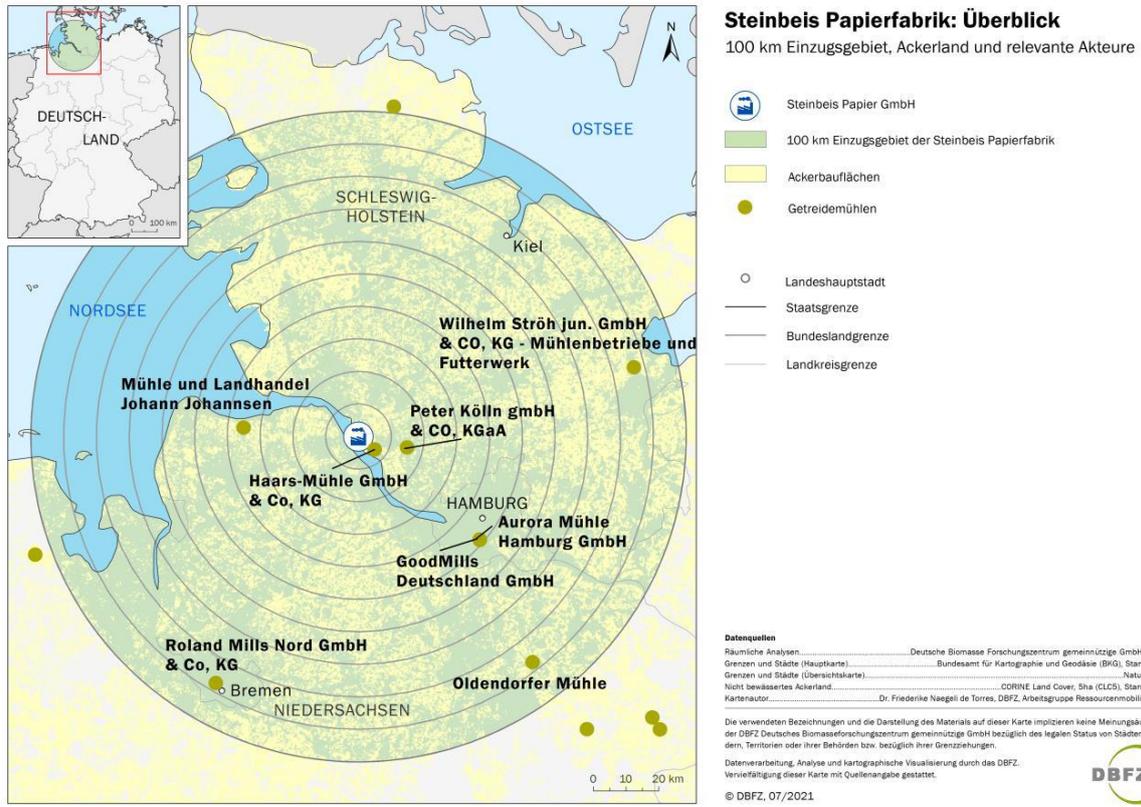


Abbildung 6: Getreidemühlen in 100km Entfernung zur Steinbeis GmbH

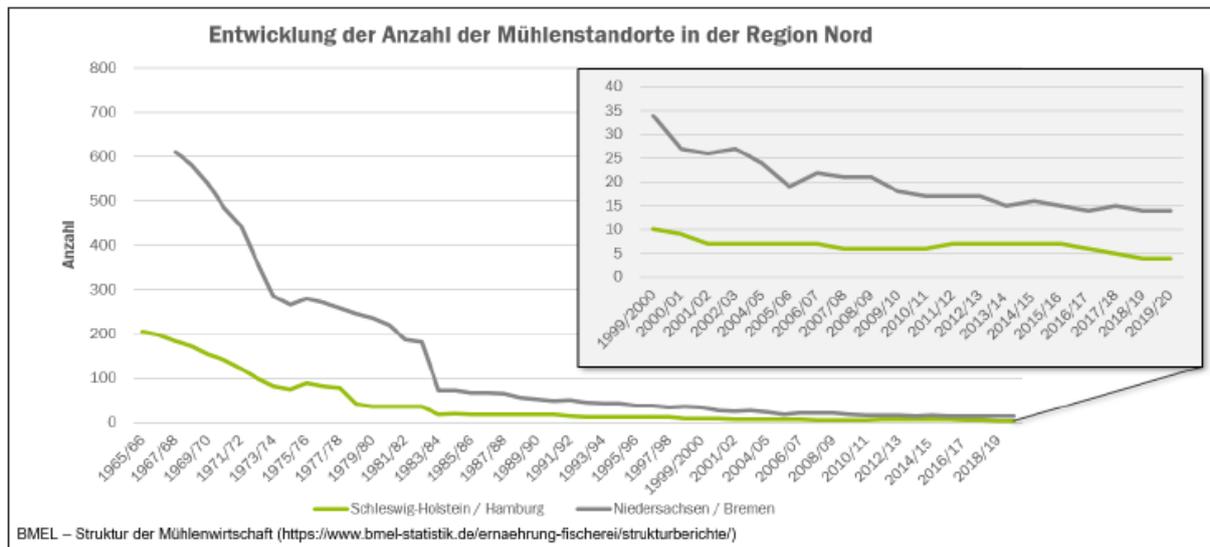


Abbildung 7: Zeitliche Entwicklung der Mühlenstandorte

Erfassung und Auswertung der Akteurslandschaft

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem Ressourcenscreening steht in diesem Arbeitspaket die Mobilisierung der vorhandenen Strohressourcen im Vordergrund. Innerhalb ermittelten Vorzugsregionen werden zunächst einzelne landwirtschaftliche Betriebe mit einem hohen Strohaufkommen im Umkreis von 100 km identifiziert.

Abbildung 8 zeigt die räumliche Akkumulation der landwirtschaftlichen Betriebe im Umkreis von 100 km. Die meisten Betriebe haben eine Fläche unter 100ha. Auf Grund logistischer Vorteile sind aber insbesondere größere Betriebe und Reseller interessant für die industrielle Weiterverarbeitung von Stroh. Dementsprechend wird für die Befragung empfohlen sich auf die 2388 Betriebe mit mehr als 200ha Fläche sowie lokale Reseller zu konzentrieren und wenn nötig auf kleinere Betriebe im näheren Umfeld zur Steinbeis GmbH auszuweiten.

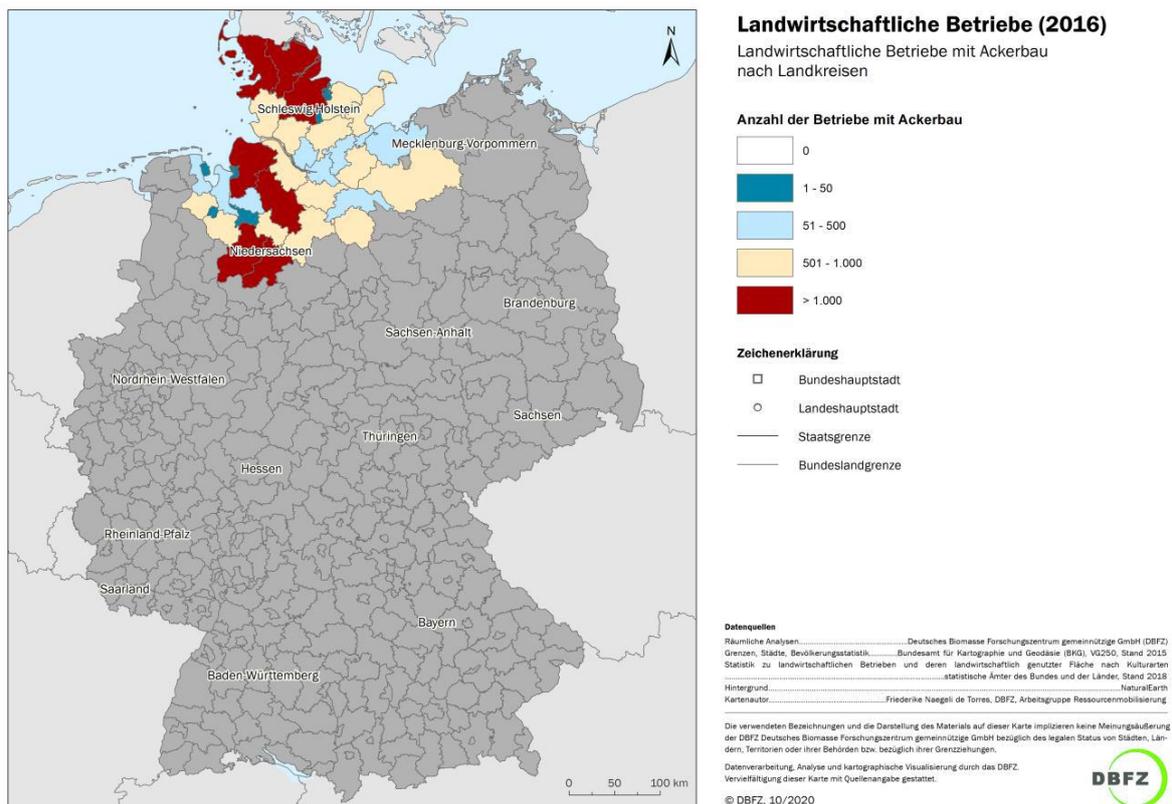


Abbildung 8: Anzahl landwirtschaftlicher Betriebe 2016 im Umkreis von 100km

In Schleswig-Holstein befinden sich rund 0,22 Millionen Tonnen Stroh in Nutzung. Der überwiegende Teil davon wird in der Tierhaltung mit rund 89% genutzt (Abbildung 9). Insbesondere die Nutzung für die Pferdehaltung ist höher als im Bundesdurchschnitt (Brosowski et al. 2020). Die Pferdehaltung benötigt eine hohe Qualität des Strohs und hat im Vergleich auch das Potential höhere Preise zu zahlen. Damit kann sie zum einen Preistreiber sein, zum anderen sich auch der direkten Konkurrenz entziehen je nach benötigter Qualität des Strohs zur Papierherstellung. Bislang ist eine industrielle Nutzung von Stroh in Schleswig-Holstein nicht bekannt.

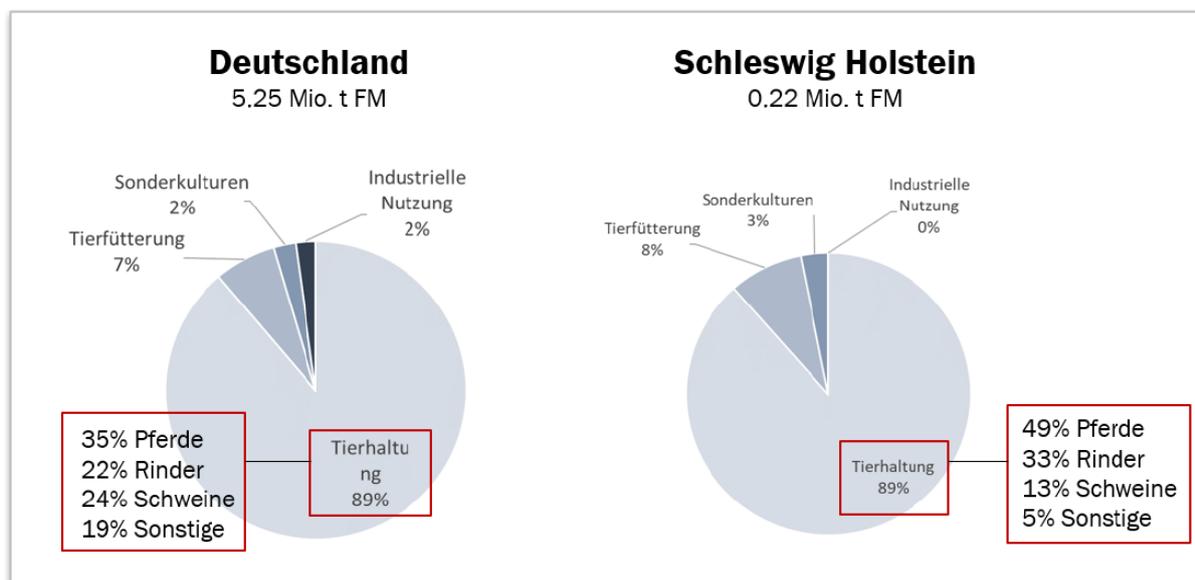


Abbildung 9: Strohnutzung aus Brosowski et al. 2020

Wie in Abbildung 10 dargestellt, ist die Nutzung in den Jahren von 2011 bis 2019 stabil geblieben. Die technisch verfügbare Menge schwankte jedoch was u.a. auf Wetterextreme zurückzuführen ist. Im Jahr 2018 wurde die geringste Menge Stroh mit rund 1,5 Millionen Tonnen in 100 km Umkreis von Steinbeis produziert. Dieses Bild spiegelt sich auch in den Strohpreisen wider. Schleswig-Holstein liegt bereits über dem bundesweiten Preisdurchschnitt, der sich in den Dürre Jahren 2012 und 2018 deutlich von rund 70 Euro auf bis zu 150 Euro erhöhte. Bereits im Jahr 2012 wurde die Bereitschaft der Biomassebesitzer zu erfragen. Hinzu kommen Informationen zur Lagerungs- und Transportmöglichkeiten.

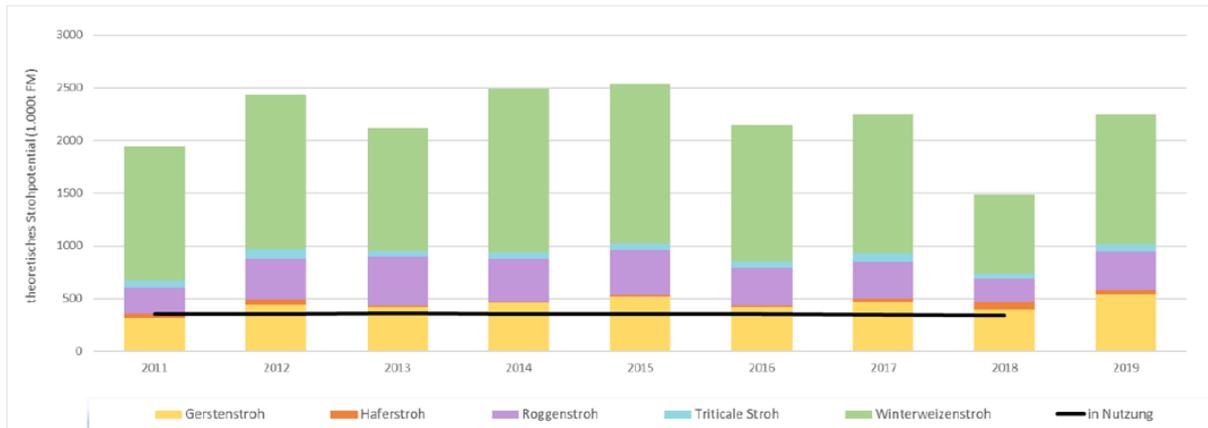


Abbildung 10: Theoretisches Strohpotentiale und Nutzung in 100 km Entfernung

Es kann davon ausgegangen werden, dass im Einzugsgebiet von 100 km um die Steinbeis GmbH eine theoretische Menge von 1,5 bis 2,6 Millionen Tonnen Frischmasse Getreidestroh vorhanden ist. Davon befinden sich bereits 23 bis 31 Prozent in Nutzung die nicht einfach umgelenkt werden können. Das kann vor allem in Jahren mit geringerer Ernte zu großen Preisanstiegen führen. Zusätzlich zum theoretisch vorhandenem Getreidestrohpotential gibt es ein theoretisches Potential von Rapsstroh von rund 300 000 Tonnen Frischmasse. Hinsichtlich Rapsstroh gibt es aktuell keine Information zur in Nutzung befindlicher Menge. Hafer- und Gerstenspelzen sind mit einer Menge von 45 000 bis 84 000 Tonnen Frischmasse im Untersuchungsgebiet zu erwarten. Da sich diese Menge aus der Getreideproduktion ableitet, muss eine qualitative Recherche bei verarbeitenden Getreidebetrieben sowie Mühle erfolgen, um das tatsächlich verfügbare Potential abzuschätzen. Abbildung 11 zeigt abschließend die zeitliche Entwicklung des theoretischen Strohpotentials und des Strohpreises als Mittelwert und für ausgewählte Regionen. Dabei hat sich Schleswig-Holstein als besonders hochpreisige Region etabliert.

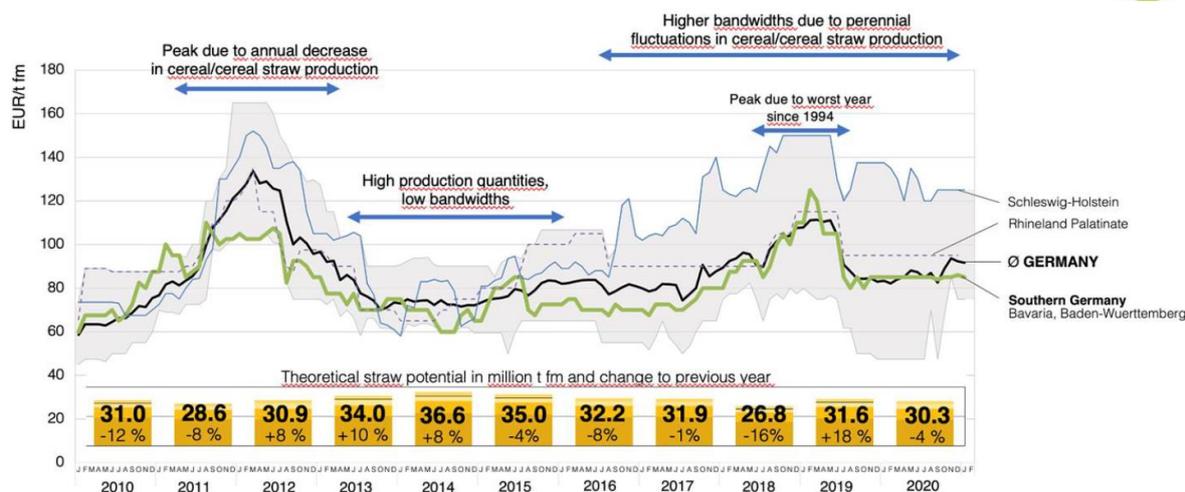


Abbildung 11: Zeitliche Entwicklung der Strohpreise in Deutschland (Brosowski (not published yet))

Aufbauend auf dieser räumlichen Makroanalyse der vorhandenen Ressourcen und Akteure wird als nächster Schritt eine Marktanalyse empfohlen, um die wichtigsten Akteure im Markt sowie ihre Verbindungen genauer zu untersuchen.

Akteurs Gespräche

Es wurden anhand eines Leifadens Gespräche mit den mit dem Maschinenring Mittelholstein geführt. Der Maschinenring Mittelholstein ist regional wichtigster Händler für Getreidestroh. Es werden jährlich ca. 12.000 Tonnen Weizenstroh gehandelt. Diese werden als Futtermittel oder Einstreu verwendet. Teilweise wird das Stroh auch für Sonderkulturen benötigt. Angebot und Nachfrage bestimmen den Preis. Es gibt keine Börse. Die Preisbildung erfolgt wochenweise. Der Preis ändert sich im Schnitt 1 x pro Monat. Üblicherweise werden Mengen spontan angefragt. Langfristige Kontrakte bestehen nicht. Getreidestroh fällt in der Erntezeit im Juli/August an, kann aber das ganze Jahr geliefert werden. Es gibt ein Transportsystem. Das gehandelte Stroh stammt zum Großteil aus Dänemark und wird per LKW nach Schleswig-Holstein transportiert. LKWs und Fahrer werden über die Frachtenbörse gebucht. Leere LKWs müssen aus Dänemark zurück zum Hamburger Hafen und nehmen gerne eine Fracht für die Rückfahrt an. Der Maschinenring importiert seit einigen Jahren das meiste Stroh aus Dänemark. Trotz der längeren Wege ist der Import aus Dänemark günstiger, als Stroh aus der Region zu beziehen. Exporte nach Dänemark sind nicht bekannt. In Dänemark ist eine sehr gut

ausgebaute Infrastruktur für die Lagerung und den Transport von Stroh vorhanden. Der Grund dafür ist, dass Stroh in Dänemark intensiv zur Energieerzeugung genutzt wird.

Durch Gespräche mit Großbetriebsberatern sollte eruiert werden, welche lokalen Strohmengen mobilisiert werden können. In unterschiedlichen Beratungsbereichen war die einhellige Meinung, dass kaum oder kein Stroh für zusätzliche Nutzungen verfügbar sei. Die vorhandenen Mengen würden für Milchviehbetrieben gebraucht. Grundsätzlich wurde auf folgende Punkte hingewiesen:

- Die Bodenfruchtbarkeit darf nicht verschlechtert werden (Humusverlust)
- Witterung (Stroh muss schnell vom Acker)
- Humusmehrung
- Fruchtfolgen werden erweitert (Durch neue Düngeverordnung)
- Düngewert Stroh Stand heute: 35 €/Tonne

Als weitere Problematiken wurde angeführt:

- Preisfindung (Kann sich von Jahr zu Jahr ändern durch Witterung, Düngemittelpreise, Erträge usw.)
- Mengen (Kann sich von Jahr zu Jahr ändern durch Witterung, Düngemittelpreise, Erträge usw.)
- Qualitäten (Witterung - Lagerung)
- Lagerung (Wie lagert man die Mengen, um das ganze Jahr liefern zu können)

Einbeziehung des Umweltbundesamts

Gemäß dem Bewilligungsaufgaben wurde das Umweltbundesamt bei der Bearbeitung des AP1 einbezogen. Das Projekt wurde vorgestellt und die Ergebnisse des Ressourcenscreenings gemeinsam diskutiert. Auf Basis dessen wurden durch das Umweltbundesamt eine Reihe von Hinweisen zur Bewertung des Rohstoff Strohs für die Papierherstellung erarbeitet. Die Abbildung 12 und Abbildung 13 enthalten die Stellungnahme des Umweltbundesamtes.

UBA III 2|1 Almut Reichart in Abstimmung mit Kolleginnen (V 1.3 und II 2.7)

31.01.2022

Hinweise zur Bewertung des Rohstoffs Stroh für die Papierherstellung

Bei der Prüfung der Verfügbarkeit alternativer biogener Rohstoffe sollten für das Projekt die folgenden Themen genauer untersucht und bewertet werden. Dabei sollte in allen Punkten möglichst konservativ geschätzt werden, da bei vielen Aspekten große Datenlücken und Unsicherheiten bestehen.

Ziel Bodenschutz

Gemäß § 17 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) ist zu gewährleisten, dass „der standorttypische Humusgehalt des Bodens, [...] erhalten wird“. Wo es möglich ist, soll der Humusgehalt wegen seiner positiven Auswirkungen auf zahlreiche Bodenfunktionen wie Nährstoff- und Wasserspeicher sowie Erosionsschutz sogar gesteigert werden. Um diese Vorgaben einzuhalten, darf Stroh als ein wesentlicher Faktor beim Humuserhalt nicht abgefahren werden, v.a. wenn in der Fruchtfolge humuszehrenden Kulturen wie z.B. Mais vorkommen.

Eine Humusvorratsabnahme wird derzeit prognostiziert und teilweise gemessen, auch ohne steigende Temperaturen bedingt durch den Klimawandel (Thünen-Institut, Thünen Rep 64; Riggers et al. 2021, DOI: 10.1007/s11104-020-04806-8.). Dies wird einem seit Jahren stagnierendem Ertragsniveau zugeschrieben, wodurch nicht ausreichend Wurzel-C in die Böden eingetragen wird als Voraussetzung, um das Humus-Niveau zu halten (Wiesmeier et al. 2016 <https://doi.org/10.1038/srep32525>). Aus diesem Grund sollte sogar mehr Stroh auf den Äckern verbleiben als heute.

Bei der Standortauswahl und Potentialabschätzung sind zudem folgende Aspekte, die mit hohen Unsicherheiten belegt sind, zu berücksichtigen:

- 1. Zunächst sollte ein Ziel im Bereich des Humusaufbaus vorab für die Entnahmeflächen festgelegt werden (siehe oben).**

In dem Forschungsvorhaben [BioRest](#)¹ wird der Humusaufbau als Unsicherheit bei der Potenzialbestimmung aufgeführt mit dem Hintergedanken, dass die Humusbilanz eben nicht nur ausgeglichen sein muss, sondern künftig positiv, was – je nach Standort – wahrscheinlich noch weniger Strohentnahmepotential zur Folge hätte. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass Böden mit hohen C_{org} Gehalten tendenziell mehr C_{org} verlieren als Böden mit geringeren Ausgangsgehalten.

- 2. Der voraussichtliche Flächenverlust durch die gezielte Wiedervernässung von Mooren (zur CO₂-Speicherung) muss bei der Potentialabschätzung berücksichtigt werden.**

Wie bei der „Anbaukonkurrenz“, dass Verschiebungen in der Fruchtartenwahl bringt auch die Nutzungsflächenverlust durch gezielte Wiedervernässung Veränderungen im Strohaufkommen mit sich. Hier müsste ein „Sicherheitsabschlag“ auch für die hier genutzten Flächen angesetzt werden.

- 3. Die Anbaukonkurrenz in der betroffenen Region muss bewertet und berücksichtigt werden.**

¹ <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/biorest-verfuegbarkeit-nutzungsoptionen-biogener>

4. Nachfrageveränderungen des Stroh in der künftigen konventionellen Tierhaltung muss berücksichtigt werden.

In diesem Bereich bestehen große Unsicherheiten wie sich die Umsetzung der Tierwohlziele hier wohl auswirken wird. In dem Forschungsvorhaben BioRest wurde in diesem Zusammenhang nur allgemein auf große Unsicherheiten/Datenlücken hingewiesen. Weitere Informationen und Bewertungsansätze dazu wären auch für uns von großem Interesse.

5. Entwicklung weiterer Nutzungskonkurrenzen sind abzuschätzen.

Vor allem neue stoffliche Nutzungen, sei es als Stroh (Dämmmaterial o.ä.) oder eben als Grundstoff für z.B. Papier oder für Ethanol zur Nutzung die chemische Industrie sind zu betrachten. Hier bedarf es einer realistischen Potentialabschätzung lokale Besonderheiten, wie bereits bestehende Anlagen zur Strohnutzung, sind zu berücksichtigen.

6. Schwankungen aufgrund von Wetterereignissen (z.B. Trockenheit) sind zu berücksichtigen.

Alle abgeschätzten Potenziale sind im langjährigen Durchschnitt zu sehen. Wenn also ein Geschäftsmodell einen kontinuierlichen Strohbezug vorsieht, muss mit den Nutzungspotentialen der schlechtesten Jahre gerechnet werden. (unter Berücksichtigung aller vorher genannten Aspekte) Ansonsten wird es teuer oder es wird mehr entnommen als aus Umweltsicht sinnvoll ist oder die Transportstrecken wachsen oder andere Strohnutzungen ziehen den Kürzeren.

7. Ökologische und wirtschaftlichen Grenzen der Transportstrecke ist zu bewerten.

In der geplanten Ökobilanz in diesem Projekt im Zusammenhang mit der Nutzung von Stroh in der Papierindustrie sollte die maximal sinnvolle Transportstrecke berechnet werden.

Literaturempfehlungen:

Studie (1) durch IFEU, Ökoinstitut u.a., die u.a. Aspekte der Strohentnahme zur Produktion von Biokraftstoffen untersucht haben. Übergreifende Aspekte sind dabei im [Hauptbericht](#) zu finden und es gibt eine Vertiefungsstudie „[Auswirkungen der verstärkten Nutzung von fortschrittlichen Biokraftstoffpfaden auf naturschutz-fachliche Belange - Vertiefungsstudie landwirtschaftliche Reststoffe](#)“

(1) <https://www.oeko.de/publikationen/p-details/naturschutz-und-fortschrittliche-biokraftstoffe>

Studie (2) BioRest: Verfügbarkeit und Nutzungsoptionen biogener Abfall- und Reststoffe im Energiesystem (Strom-, Wärme- und Verkehrssektor)

Biomasse steht vor allem aufgrund der knappen Ressource Fläche nur begrenzt zur Bereitstellung erneuerbarer Energie zur Verfügung. In diesem Vorhaben wurde auf Basis einer Literaturstudie eine Neubewertung des technisch-ökologisch erschließbaren Potenzials biogene Abfall- und Reststoffe durchgeführt. Diese weist einen oberen Grenzbereich von rund 900 PJ pro Jahr, wobei jedoch Unsicherheiten bestehen bleiben.

(2) <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/biorest-verfuegbarkeit-nutzungsoptionen-biogener>

AP 2: Herstellung eines ungebleichten Faserstoffes

Zur Herstellung von eingebleichten Faserstoffen wurde das sog. Carbonatverfahren ausgewählt, d. h. es wurde lediglich mit Natriumcarbonat (Na_2CO_3) als Aufschlussbase gearbeitet. Ziel der Aufschlüsse war, eine möglichst hohe Ausbeute an Faserstoff zu erzielen. Daher wurde eine Kochdauer von 30 Minuten gewählt. Da diese jedoch nicht für eine vollständige Zerfaserung ausreichte, wurde in einem 12" Scheibenrefiner nochmals desintegriert. Um einen Vergleich zum herkömmlichen Sodaverfahren, bei dem NaOH als Aufschlusschemikalie eingesetzt wird, ziehen zu können, wurden ebenfalls Aufschlüsse mit 8 bzw. 12 % NaOH (bezogen auf Rohstoff) durchgeführt. Daraus ergab sich folgender Versuchsplan:

Tabelle 2: Versuchsplan

Flottenreihe:

Bezeichnung	2:1	3:1	4:1	5:1
Temperatur [°C]	150			
Flottenverhältnis	2:1	3:1	4:1	5:1
Na_2CO_3 -Einsatz [%]	20			
Vordruck [bar]	8			
Aufheizzeit [min]	34	31	10	20
Kochzeit [min]	30			

Konzentrationsreihe:

Bezeichnung	12%	16%	20%	24%
Temperatur [°C]	150			
Flottenverhältnis	3:1			
Na_2CO_3 -Einsatz [%]	12	16	20	24
Vordruck [bar]	8			
Aufheizzeit [min]	15	14	31	14
Kochzeit [min]	30			

Temperaturreihe:

Bezeichnung	140°C	150°C	160°C
Temperatur [°C]	140	150	160
Flottenverhältnis	3:1		
Na_2CO_3 -Einsatz [%]	20		
Vordruck [bar]	8		
Aufheizzeit [min]	16	12	23
Kochzeit [min]	30		

Referenzaufschlüsse (Soda):

Bezeichnung	8% NaOH	12% NaOH
Temperatur [°C]	150	
Flottenverhältnis	3:1	
NaOH-Einsatz [%]	8	12
Vordruck [bar]	8	
Aufheizzeit [min]	21	15
Kochzeit [min]	30	

Im Folgenden werden die hergestellten Zellstoffe der Flottenreihe, der Konzentrationsreihe und der Temperaturreihe hinsichtlich ihrer Ausbeute, dem Weißgrad, dem Aschegehalt und der Kohlenhydratzusammensetzung charakterisiert.

Abbildung 14: Ausbeuten und Weißgrade der Faserstoffe der Flottenreihe (bei 20 % Na₂CO₃) stellt die Ausbeuten der Aufschlüsse der Flottenreihe sowie die Weißgrade der erzeugten Zellstoffe einander gegenüber. Die Ausbeuten der Aufschlüsse liegen in einem Bereich von 67,4 bis 71,9 %. Im Vergleich zu dem herkömmlich verwendeten Sodaverfahren fallen diese sehr hoch aus. Wie zuvor bereits erwähnt, beträgt dort die Ausbeute zumeist weniger als 50 %, wenn kein Anthrachinon im Aufschluss zugesetzt wird. Ein Grund für die höheren Ausbeuten der Carbonatstoffe ist die kurze Aufschlussdauer von nur 30 Minuten.

Bei der Betrachtung der Ausbeuten ist erkennbar, dass diese abnimmt, je höher das Flottenverhältnis gewählt wird. Bei einem Flottenverhältnis von 2:1 konnte die höchste Ausbeute erzielt werden, bei dem Flottenverhältnis von 5:1 die geringste. Der maximale Ausbeuteunterschied liegt bei 4,5 %.

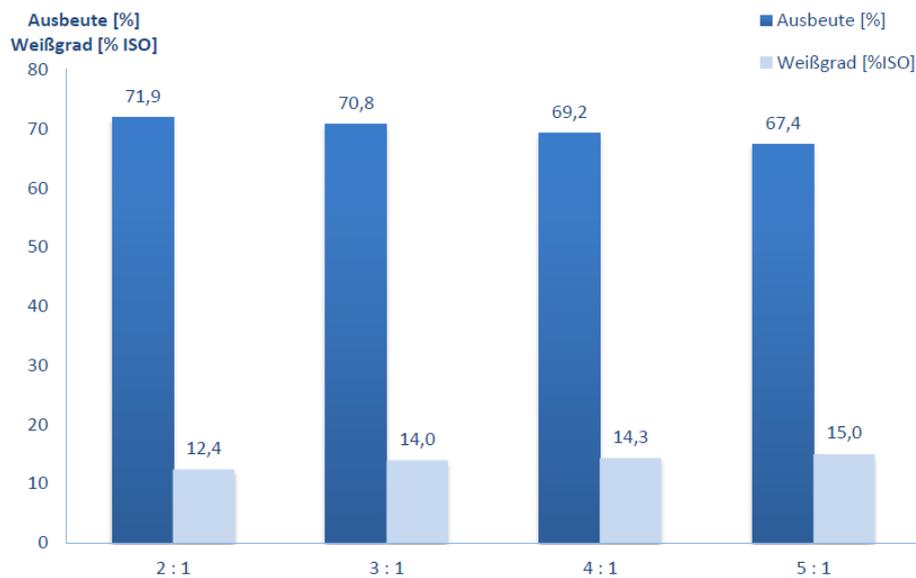


Abbildung 14: Ausbeuten und Weißgrade der Faserstoffe der Flottenreihe (bei 20 % Na_2CO_3)

Umgekehrt verhält es sich hierbei bei den Weißgraden. Diese sind mit Werten zwischen 12,4 und 15 %ISO sehr niedrig. Bei Aufschlüssen im Sodaverfahren können Weißgrade von bis zu 50 %ISO erzielt werden, wobei hierbei längere Kochzeiten üblich sind (Leponiemi 2008). Mit zunehmendem Flottenverhältnis steigt der Weißgrad jedoch an, sodass beim Zellstoff aus dem 2:1-Aufschluss der geringste, beim Zellstoff aus dem 5:1-Aufschluss der höchste Weißgrad der Reihe erzielt werden konnte.

Dass die Ausbeute abnimmt, bzw. der Weißgrad zunimmt, kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass bei steigendem Flottenverhältnis immer größere Mengen an Aufschlusslösung im System sind. Bei dem 2:1-Aufschluss wurde fast die gesamte Aufschlusslösung durch das Stroh aufgenommen, sodass nahezu keine freie Flüssigkeit mehr vorlag. Grundsätzlich ist ein niedriges Flottenverhältnis vorteilhaft, da die Aufschlusslösung höher konzentriert ist, die Ergebnisse zeigen jedoch, dass der erwartete Vorteil durch eine unzureichende Imprägnierung des Strohs überschattet wird. Werden größere Mengen Flüssigkeit zugegeben, kann das Stroh effektiver imprägniert werden, wodurch auch mehr Bestandteile aus dem Stroh gelöst werden. Da der Weißgrad mit zunehmendem Flottenverhältnis steigt, kann vermutet werden, dass insbesondere mehr Lignin herausgelöst wird.

Um Aufschluss darüber zu erhalten, welche Bestandteile während der Kochung aus den Strohfasern gelöst wurden und so für die unterschiedlich hohen Ausbeuten sorgten, wurde der

Asche- und Silikatgehalt der hergestellten Zellstoffe ermittelt. Ebenfalls wurden diese Parameter vom Ausgangsstoff, also dem nativen nicht aufgeschlossenen Stroh ermittelt. So sollte festgestellt werden, wie sich die Zusammensetzung gegenüber dem Ausgangsstoff verändert. Abbildung 15 stellt die Asche- und Silikatgehalte der Zellstoffe der Flottenreihe und des Ausgangsstoffs gegenüber. Der erste Balken stellt jeweils den Aschegehalt, der zweite Balken den Silikatgehalt dar.

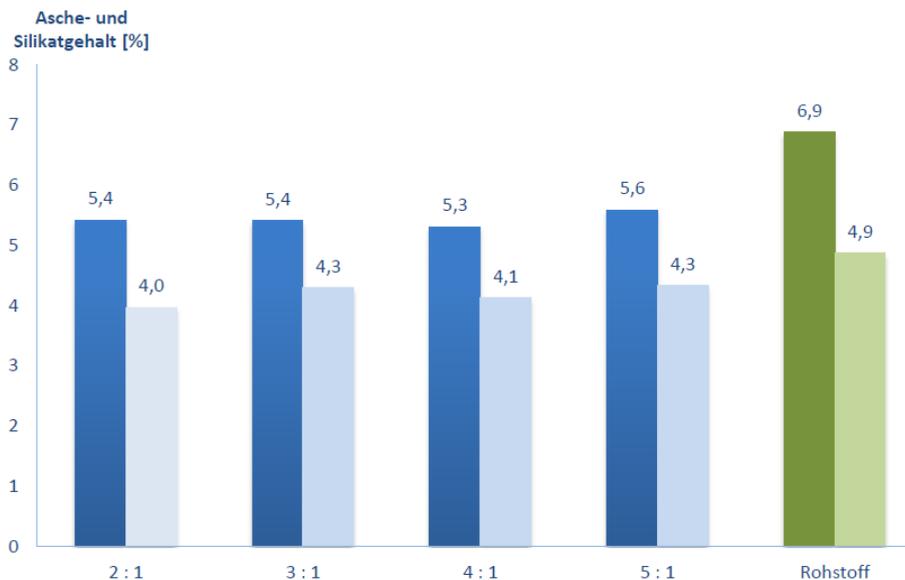


Abbildung 15: Asche- und Silikatgehalt der Faserstoffe der Flottenreihe (bei 20 % Na_2CO_3)

Durch die Veraschung des nativen Strohs konnte ermittelt werden, dass 6,9% seiner Masse auf Asche zurückzuführen sind. 4,9 % davon (bezogen auf die Gesamtmasse) entfallen auf Silikate. Diese machen also einen Anteil von 70 % an der Gesamtasche aus. Dieser Wert erscheint zwar sehr hoch, deckt sich jedoch mit den Ergebnissen aus der Literatur. Nach Hurter (1988) kann der Gehalt der Asche in einem Bereich von 4 bis 9 %, der Anteil des Silikats in einem Bereich von 3 bis 7 % liegen. Diese Werte können jedoch je nach Klima und Sorte des Strohs noch größeren Schwankungen unterliegen.

Beim Zellstoff aus dem Aufschluss mit einem Flottenverhältnis von 2:1 betragen die prozentualen Anteile von Asche und Silikat 5,4 bzw. 4,0 %, bei dem Zellstoff des 5:1-Aufschlusses 5,6 bzw. 4,3 %. Sie sind also auch nach dem Aufschluss noch verhältnismäßig hoch. Generell lässt sich feststellen, dass der Silikatanteil an der Asche auch nach den Aufschlüssen einen großen Anteil ausmacht. Beim Zellstoff der 2:1-Kochung macht dieser 73 %, beim Zellstoff der 3:1-

Kochung sogar fast 80 % der Asche aus. Innerhalb der Kochungen treten nur geringe Schwankungen bezüglich der Ascheanteile auf. Dies lässt den Schluss zu, dass bei allen Aufschlüssen das Verhältnis der organischen und nicht organischen Verbindungen, welche im Carbonat-Aufschluss aus dem Rohstoff herausgelöst werden, ungefähr gleichbleibt.

Die hergestellten Zellstoffe wurden ebenfalls auf ihren Lignin- und Kohlenhydratgehalt untersucht. Da sich das Verfahren zur Ligninbestimmung nach Klason und die durchgeführte zweistufige Totalhydrolyse stark ähneln, wurde keine separate Ligninbestimmung nach Klason durchgeführt, sondern der Hydrolyserückstand, nach Korrektur der Asche, als Ligningehalt angenommen. Hierbei handelt es sich jedoch nur um den säureunlöslichen Teil des Lignins. Die tatsächlichen Ligningehalte sind also etwas höher als die hier ermittelten.

Tabelle 3 stellt die Ergebnisse der Kohlenhydratanalyse der Zellstoffe der Flottenreihe und des Rohstoffes dar.

Tabelle 3: Kohlenhydratanalyse der Flottenreihe

		2:1	3:1	4:1	5:1	Rohstoff
Glucose	[%]	50,6	52,5	54,4	55,4	38,3
Xylose	[%]	24,8	24,7	24,2	24,1	22,0
Arabinose	[%]	2,7	2,6	2,7	2,6	2,8
Galactose	[%]	0,3	0,5	0,4	0,3	0,6
Mannose	[%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Rhamnose	[%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Σ Zucker	[%]	78,7	80,4	82,4	82,7	64,1
Rückstand	[%]	20,2	18,0	17,4	16,9	17,4
davon Asche	[%]	15,7	17,1	17,7	20,2	16,5
result. Lignin	[%]	17	14,9	14,4	13,5	14,6
säurelös. Lignin	[%]	-	-	-	-	1,7
Extraktstoff	[%]	-	-	-	-	13,9

Auffällig ist, dass die Addition der prozentualen Anteile der Zucker und des Rückstandes bei keiner Analyse der Carbonat-Zellstoffe 100 % erreicht. Dies liegt daran, dass sich im Zellstoff noch andere Bestandteile befinden, welche weder aus Kohlenhydraten bestehen, noch säureunlöslich sind. Diese können durch diese Methode nicht erfasst werden. Bei diesen Substanzen kann es sich beispielsweise um Extraktstoffe oder um das säurelösliche Lignin handeln. Innerhalb der Flottenreihe nimmt der Anteil, den die Kohlenhydrate an der Gesamtmasse einnehmen, mit steigender Flotte ebenfalls zu. Bei dem Zellstoff aus der 2:1-Kochung fällt dieser mit 78,7 % am geringsten aus. Es entstehen jedoch nicht immer mehr Kohlenhydrate, die

vorhandenen Zucker nehmen nur einen immer größeren Anteil ein, da die Anteile der sonstigen Bestandteile des Zellstoffes, wie zum Beispiel des Lignins, zurückgehen. Bei der Kohlenhydratanalyse des Rohstoffes fällt die Summe der Prozentsätze sogar noch niedriger aus, als bei dem Zellstoff der 2:1-Kochung. Die ermittelten Kohlenhydrate machen hier einen Anteil von 64,1 % am gesamten Zellstoff aus. Dieser Wert fällt so gering aus, da der Rohstoff unbehandelt vorliegt und sich folglich noch alle Bestandteile, auch die gesamte Anorganik, sowie die Extraktstoffe, die hier einen Anteil von fast 14 % ausmachen, im Material befinden.

Da sich die Zusammensetzung der hergestellten Stoffe aufgrund der variierenden Anteile schlecht vergleichen lässt, wurden diese nochmals mit der Ausbeute der Zellstoffe multipliziert, um sie auf eine vergleichbare Basis zu bringen.

Abbildung 16 zeigt die auf die Ausbeute bezogene Zusammensetzung der hergestellten Zellstoffe der Flottenreihe und des Ausgangsmaterials.

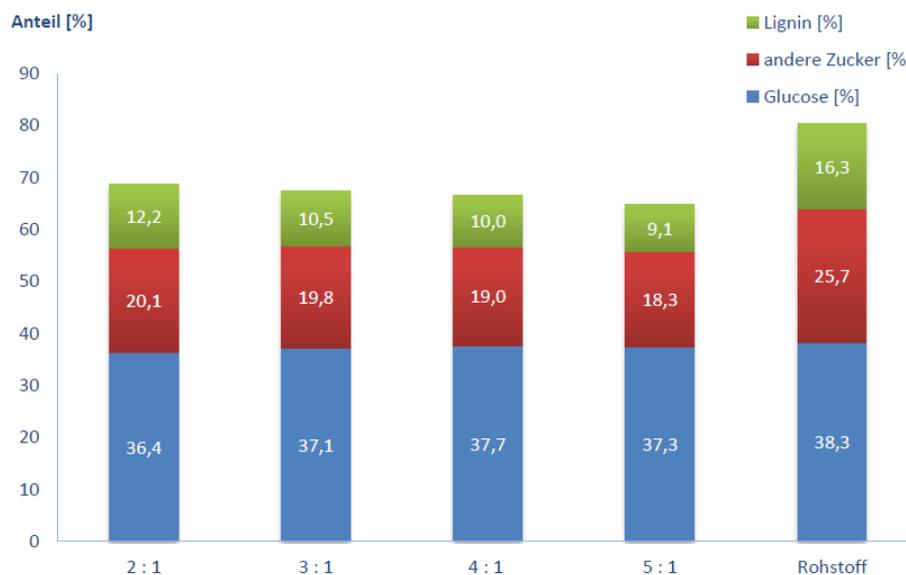


Abbildung 16: Zusammensetzung der Faserstoffe der Flottenreihe

Vereinfacht wurde hier angenommen, dass der Anteil der Glucose dem Anteil der Cellulose entspricht, da dies der Hauptbestandteil der Cellulose ist. Ebenfalls wurde angenommen, dass der Anteil der anderen Zucker mit dem der Hemicellulosen gleichzusetzen ist, da diese hauptsächlich dort vorkommen. Bei der Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass der Anteil der Glucose im Rohstoff mit 38,3 % nur geringfügig höher ist, als nach den Aufschlüssen. Während den Kochungen wurde also nahezu keine Glucose abgebaut. Der Anteil der anderen Zucker

liegt mit 25,7 % deutlich über den Anteilen des Zellstoffs aus der 2:1-Kochung. Beim Lignin ist ebenfalls eine Abnahme zu erkennen, diese fällt jedoch nicht so deutlich aus. Durch den 2:1-Aufschluss wurde hier der Anteil des Lignins von 16,3 % auf 12,2 % reduziert. Schon bei dem schwächsten Aufschluss werden also merklich Anteile der Hemicellulosen und des Lignins aus den Fasern gelöst, wohingegen die Cellulose nahezu unberührt bleibt.

Der Anteil der Glucose unterscheidet sich nur geringfügig zwischen den einzelnen hergestellten Zellstoffen. Diese schwanken in einem Bereich zwischen 36,4 und 37,7%. Diese Schwankungen sind verhältnismäßig gering und können eventuell auch durch Messungenauigkeiten hervorgerufen worden sein. Es ist anzunehmen, dass der Anteil der Cellulose zwischen den Kochungen nahezu konstant geblieben ist. Der Anteil der anderen Zucker sinkt in schwachem Maße, je höher das Flottenverhältnis gewählt wurde. Bei dem Zellstoff des 2:1-Aufschlusses konnte der höchste Anteil, bei dem Zellstoff des 5:1-Aufschlusses der geringste Anteil ermittelt werden. Da der Unterschied zwischen diesen Kochungen jedoch nur 1,8 % beträgt, ist nicht gesichert, dass der Anteil der Hemicellulosen wirklich abnimmt, oder ob es sich nur um Schwankungen aufgrund von Messungenauigkeiten handelt. Eindeutig lässt sich feststellen, dass der Anteil des Lignins abnimmt, je höher das Flottenverhältnis gewählt wurde. Durch den 5:1-Aufschluss konnte der Anteil des Lignins auf 9,1 % verringert werden. Wie zuvor schon vermutet fand bei den Anteilen des Lignins mit 3,1 % der größte Rückgang innerhalb der Carbonat-Kochungen statt.

Die für das Stroh ermittelten Anteile von Glucose, der anderen Zucker und des Lignins decken sich sehr gut mit den Ergebnissen aus der Literatur für Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Demnach liegt der Anteil der Cellulose bei Stroh zwischen 29 und 35 %. Mit 38,1 % ist der ermittelte Wert etwas höher, der Anteil der Hemicellulosen liegt mit 25,7 % jedoch leicht unter dem ermittelten Bereich von 26 bis 32 %. Die zuvor aufgestellte Annahme, dass die gesamte Glucose der Cellulose entspricht ist jedoch nicht korrekt. Da ein Teil der Glucose ebenfalls aus den Hemicellulosen stammt, wird der eigentliche Anteil der Cellulose vermutlich etwas geringer sein, der Anteil der Hemicellulosen etwas höher, sodass beide innerhalb des Bereiches aus der Literatur liegen werden. Der Anteil des Lignins bewegt sich laut Literatur in einem Rahmen von 16 bis 21 %, der ermittelte Anteil von 16,3 % liegt damit genau in diesem Bereich (Hurter, 1988).

Abbildung 17 stellt die Entwicklung der Ausbeute der Zellstoffe aus der Konzentrationsreihe und deren Weißgrade dar. Bezüglich der Ausbeuten lässt sich eine ähnliche Tendenz wie zuvor bei den Zellstoffen der Flottenreihe ausmachen. Diese sinkt mit zunehmender Na_2CO_3 Konzentration. Wobei der maximale Ausbeuteunterschied hier bei 1,5 % liegt, was deutlich geringer ist als bei den Zellstoffen der Flottenreihe. Die Veränderung der Na_2CO_3 -Konzentration scheint einen geringeren Einfluss auf die Ausbeute zu haben als das Flottenverhältnis.

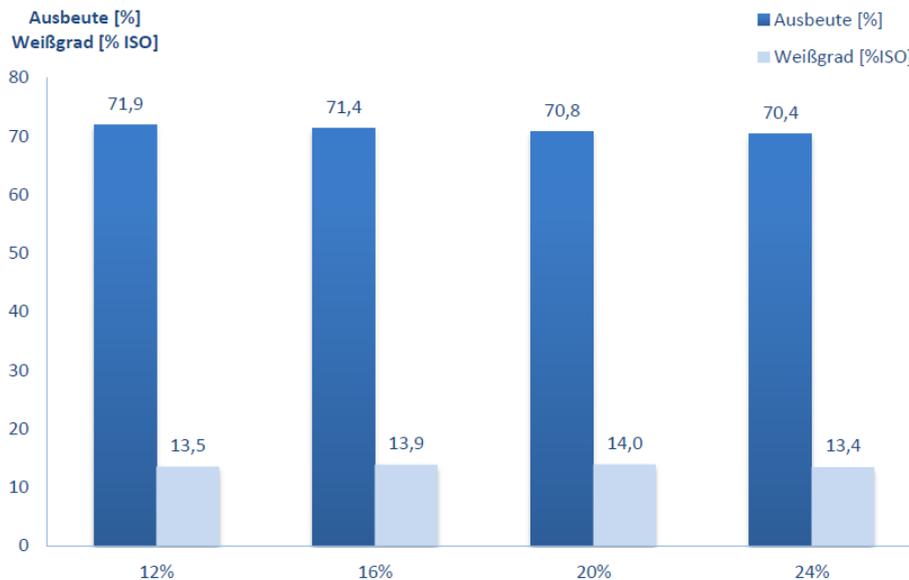


Abbildung 17: Ausbeuten und Weißgrade der Faserstoffe der Konzentrationsreihe

Die Weißgrade der erzeugten Zellstoffe befinden sich wie auch die Weißgrade der Flottenreihe auf einem niedrigen Niveau. Diese liegen in einem Bereich von 13,4 und 14,0 %ISO. Auch hier kann bis zu einer Erhöhung der Konzentration auf 20 % Na_2CO_3 eine Steigerung des Weißgrades beobachtet werden, bei einer Konzentration von 24 % Na_2CO_3 fällt der Weißgrad jedoch wieder um 0,6 %ISO ab, sodass sich kein klarer Trend feststellen lässt. Die Änderung des Flottenverhältnisses scheint einen größeren Einfluss zu haben als die Konzentrationsänderung. Auch bei den Asche- und Silikatgehalten der Zellstoffe der Konzentrationsreihe, welche in Abbildung 18 dargestellt sind, sind keine großen Schwankungen zwischen den verschiedenen Kochungen zu erkennen. Die Aschegehalte bewegen sich allesamt zwischen 5,9 und 5,1 %. Bei den prozentualen Anteilen des Silikats verhält es sich ähnlich. Hier schwanken die Werte zwischen 3,8 und 4,0 %, sodass der Anteil des Silikats an der Asche zwischen 75 und 80 % beträgt.

Auch hier kann angenommen werden, dass das Verhältnis von organischen und anorganischen Substanzen, welche bei dem Aufschluss herausgelöst werden, nahezu konstant bleibt.

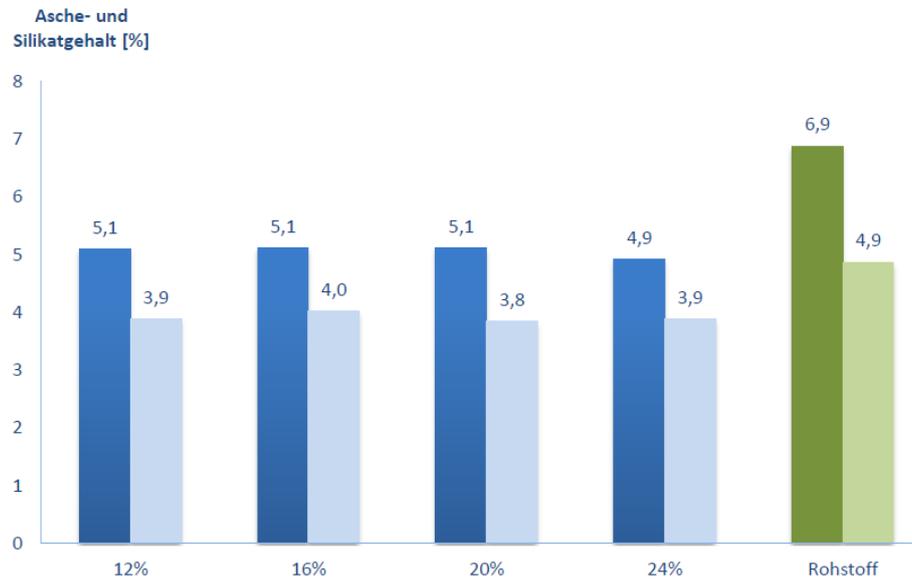


Abbildung 18: Asche- und Silikatgehalte der Faserstoffe der Konzentrationsreihe

In Abbildung 19 sind die mit der Ausbeute multiplizierten Kohlenhydratgehalte sowie der Ligningehalt der Zellstoffe aus der Konzentrationsreihe aufgetragen.

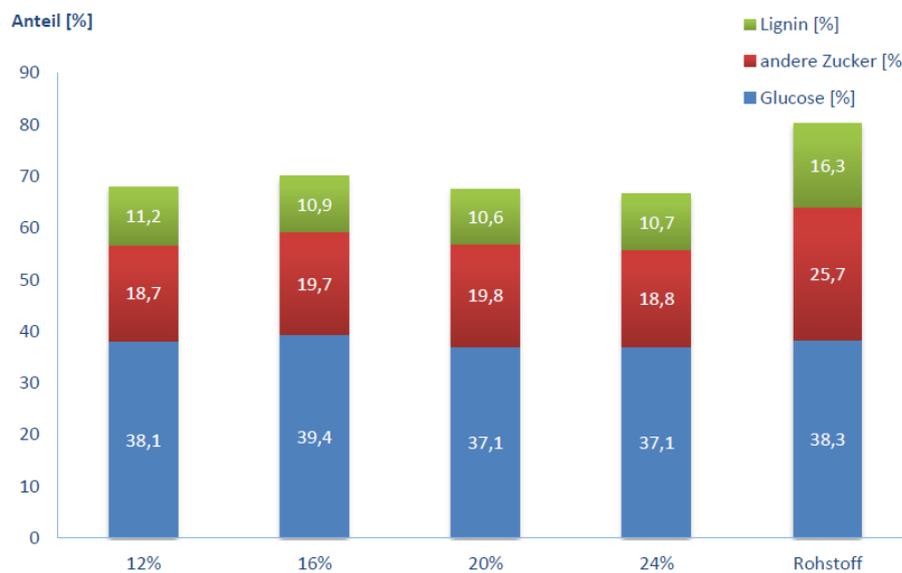


Abbildung 19: Zusammensetzung der Faserstoffe der Konzentrationsreihe

Bei den Aufschlüssen der Konzentrationsreihe ist bei den Anteilen der Glucose keine große Schwankung zu erkennen. Sie liegen hauptsächlich in einem Bereich von 37,1 und 38,1 %, wobei jedoch der Wert des Zellstoffs aus der 16 %-Kochung höher als erwartet ausfällt. Hier beträgt der Glucoseanteil 39,4 %. Die Schwankungsbreite der anderen Zucker innerhalb der Aufschlüsse beträgt 1,1 %, wobei jedoch keine abnehmende Tendenz erkennbar ist. Bei den Werten des Lignins lässt sich zwar eine abnehmende Tendenz erkennen, jedoch ist diese schwächer ausgeprägt als bei den Stoffen der Flottenreihe. In der 24 % Na₂CO₃-Kochung konnte der Anteil auf 10,7 % reduziert werden, wobei der maximale Unterschied innerhalb der Konzentrationsreihe lediglich 0,5 % betrug. Da der Ausbeuteunterschied zwischen den Kochungen der Konzentrationsreihe mit 1,5 % sehr gering ist, wäre eine wesentlicher höhere Veränderung bei den Anteilen des Lignins gar nicht möglich gewesen.

Beim Vergleich der Zusammensetzung der Zellstoffe mit der Zusammensetzung des Rohstoffes kann dieselbe Tendenz wie bei der Flottenreihe beobachtet werden. Durch die Aufschlüsse wurde der Anteil der Glucose und damit der Cellulose in nur sehr geringem Maße verringert, wohingegen die Anteile der anderen Zucker bzw. der Hemicellulosen und der Anteil des Lignins schon bei der schwächsten Konzentration merklich verringert wurden. Bei den Hemicellulosen betrug diese Veränderung 7 %, bei dem Anteil Lignins verringerte sich dieser im Vergleich zum Rohstoff um 5,1 %.

Abbildung 20 stellt die Ausbeuten der Zellstoffe aus der Temperaturreihe sowie deren Weißgrade dar. Wie bei den beiden Reihen zuvor, lässt sich hier bezüglich der Ausbeute die gleiche Tendenz ausmachen, auch bei zunehmender Aufschlusstemperatur sinkt die Ausbeute des Zellstoffes. Diese liegt in einem Bereich von 66,7 und 71,1 %.

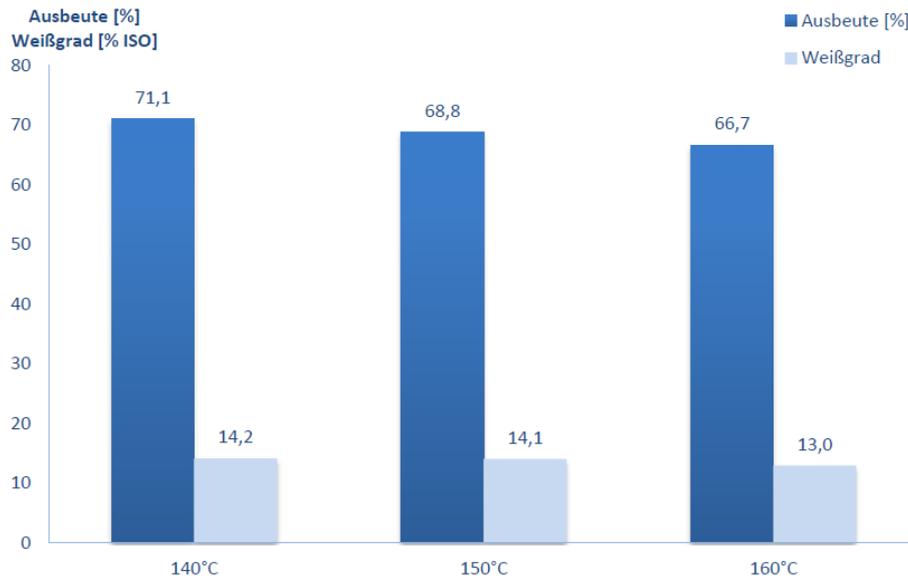


Abbildung 20: Ausbeuten und Weißgrade der temperaturreihe (bei 20 % Na₂CO₃)

Die Weißgrade der Zellstoffe liegen wie bei den beiden Versuchsreihen zuvor auf einem niedrigen Niveau zwischen 13 und 14,2 %ISO. Hier kann jedoch der gegenteilige Effekt zu den Beobachtungen aus der Flottenreihe erkannt werden. Durch die Erhöhung der Temperatur von 140 °C auf 160 °C verringert sich der Weißgrad um 1,2 %ISO. Grund hierfür kann eine, durch die Erhöhung der Temperatur, zunehmende Koagulation des im Rohstoff verbliebenen Lignins sein. Durch zunehmende Temperatur könnte hierdurch der Weißgrad abnehmen.

Abbildung 21 stellt die Ergebnisse der Temperaturreihe dar. Hier lässt sich im Gegensatz zu den anderen beiden Reihen eine leichte Tendenz ausmachen. Der Anteil der Asche bleibt zwar bei allen Zellstoffen der Temperaturreihe nahezu gleich. Die Anteile des Silikats steigen jedoch bei Erhöhung der Aufschlusstemperatur an. Hier kann ein Anstieg von 3,7 % auf 4,3 % festgestellt werden. Der Anteil des Silikats an der Asche steigt also von 75,6 % auf 83,4 % an. Eine Erklärung für diese Beobachtung konnte jedoch nicht gefunden werden.

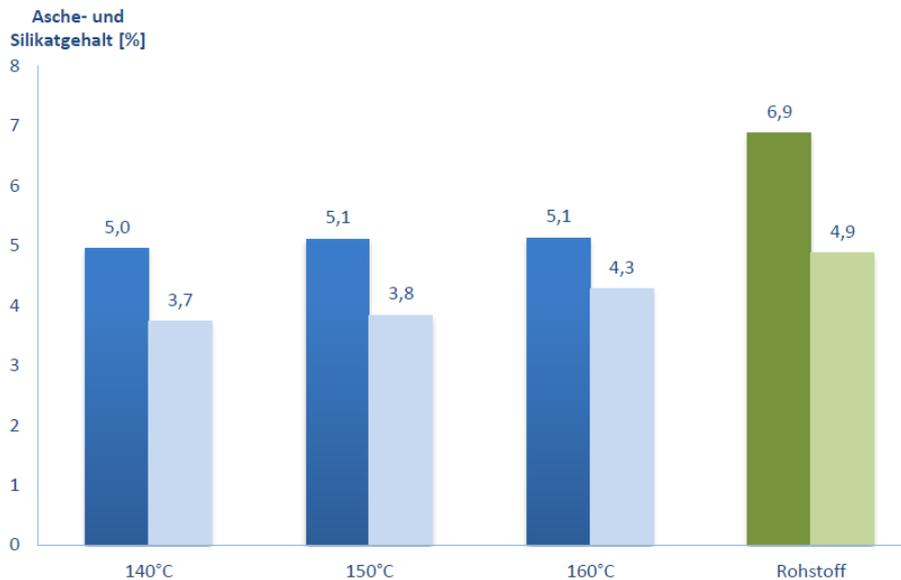


Abbildung 21: Asche- und Silikatgehalte der Faserstoffe der Temperaturreihe (bei 20 % Na₂CO₃)

In Abbildung 22 sind die mit der Ausbeute multiplizierten Kohlenhydratgehalte, sowie der Ligningehalt der Zellstoffe aus der Temperaturreihe aufgetragen.

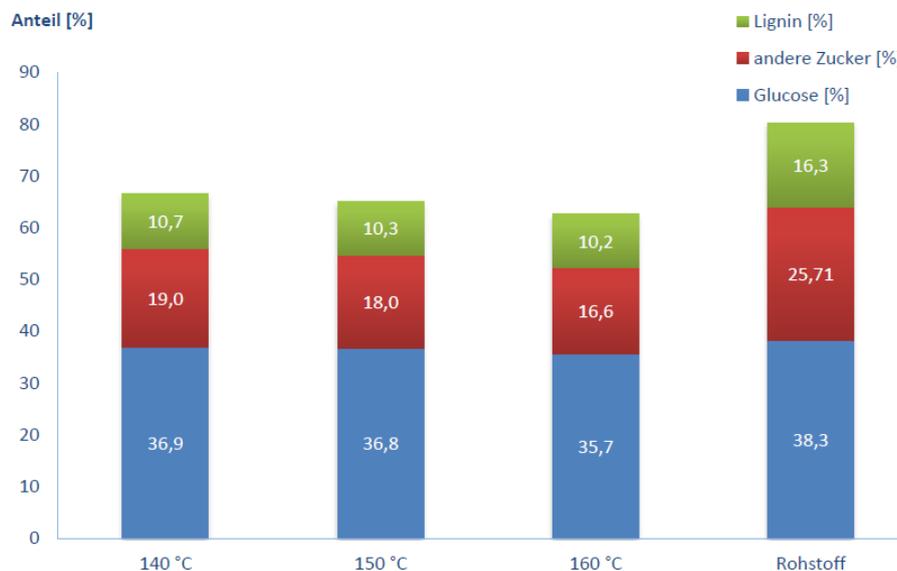


Abbildung 22: Zusammensetzung der Faserstoffe der Temperaturreihe

Der Glucoseanteil ist mit Werten zwischen 35,7 und 36,8 % bei allen Aufschlüssen relativ konstant geblieben ist, wohingegen die Anteile der anderen Zucker tendenziell abnehmen. Innerhalb der Temperaturreihe konnte ein Rückgang von 19 % auf 16,6 % festgestellt werden. Bei

den Anteilen des Lignins ist die abnehmende Tendenz, wie bei der Konzentrationsreihe, sehr schwach ausgeprägt, wobei der maximale Unterschied bei 0,5 % liegt. Durch die Erhöhung der Aufschlusstemperatur scheint der Abbau der Hemicellulosen also stärker beeinflusst zu werden, als der Abbau des Lignins. In Bezug auf den Rohstoff ist dieselbe Tendenz zuvor zu erkennen. Der Anteil der Cellulose konnte während den Aufschlüssen nur geringfügig verändert werden, wohingegen der Anteil des Lignins und der Hemicellulosen schon bei der geringsten Aufschlusstemperatur 6,7 % bzw. 5,6 % verringert wurden.

Die Temperatur, das Flottenverhältnis und die Konzentration der Aufschlusschemikalie haben einen direkten Einfluss auf die Ausbeute des Zellstoffes. Je höher diese gewählt werden, desto geringer fällt die Ausbeute aus.

Bei allen durchgeführten Aufschlüssen mit Natriumcarbonat konnte festgestellt werden, dass sich mindestens 70 % der im Stroh befindlichen Asche auch nach diesen Kochungen noch im Zellstoff wiederfinden lassen. Ebenfalls bleibt der Anteil des Silikats sehr hoch. Durch Natriumcarbonat konnte folglich keine effektive Entfernung der Asche aus dem Zellstoff gewährleistet werden. In Hinblick auf die industrielle Umsetzbarkeit des Verfahrens kann dieser Umstand als vorteilhaft betrachtet werden, da Silikate in der Ablauge zu Ablagerungen führen können und dadurch besonders bei der Chemikalienrückgewinnung ein Problem darstellen. Verbleibt jedoch der Großteil der Asche im Stoff und geht nicht in der Ablauge in Lösung, so verringern sich diese Probleme und die damit einhergehenden Instandhaltungskosten.

Weder durch die Veränderung der Temperatur noch durch Änderung des Flottenverhältnisses oder der Konzentration der Aufschlusslösung konnte eine nennenswerte Veränderung des Anteils der Cellulose ermittelt werden. Die Erhöhung der Temperatur und die Erhöhung des Flottenverhältnisses scheinen einen stärkeren Einfluss auf den Abbau von Hemicellulosen zu haben als die Konzentration der Aufschlusslösung. Ebenfalls scheint das Erhöhen des Flottenverhältnisses einen größeren Einfluss auf den Abbau von Lignin zu haben als die Erhöhung der Temperatur bzw. die Erhöhung der Konzentration der Aufschlusslösung.

Um einen direkten Vergleich mit dem in der Praxis angewandten Sodaverfahren ziehen zu können, wurden Aufschlüsse mit 8 bzw. 12 % NaOH-Einsatz durchgeführt. Diese werden im

Folgenden nur mit den Ergebnissen aus der Flottenreihe verglichen. Die Ergebnisse der Carbonat-Kochungen lagen sehr eng beieinander, sodass es ausreichend ist, nur einige der mit Einsatz von Na_2CO_3 erzielten Aufschlussresultate für den Vergleich heranzuziehen.

Abbildung 23 stellt die Ausbeuten und Weißgrade der Zellstoffe aus der Flottenreihe und der Referenzkochungen dar. Die Ausbeute des Zellstoffs aus dem 8 % NaOH-Aufschlusses liegt mit 67,3 % ungefähr auf dem Niveau des Zellstoffes des 5:1-Aufschlusses. Bei der Erhöhung von 8 % auf 12 % NaOH-Einsatz lässt sich ein deutlicher Rückgang der Ausbeute auf 59 % feststellen. Die Erhöhung der Konzentration des NaOH hat also einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Ausbeute, als dies bei Na_2CO_3 der Fall ist.

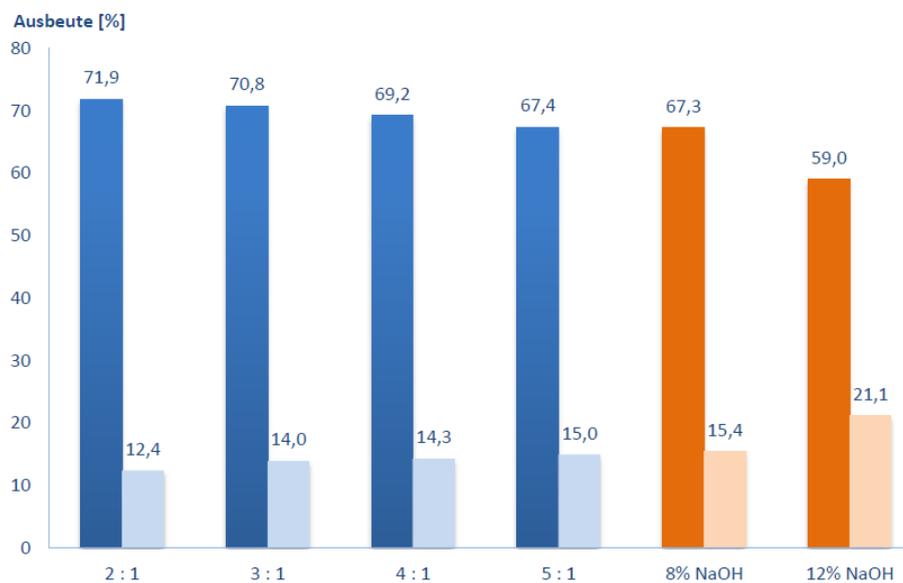


Abbildung 23: Vergleich der Ausbeuten und Weißgrade der Faserstoffe der Flottenreihe mit den Referenzkochungen

Der Weißgrad des Zellstoffes aus der 8 % NaOH-Kochung ähnelt ebenfalls dem des 5:1 Carbonat-Aufschlusses. Hier kann ein Weißgrad von 15,4 %ISO erzielt werden. Der Weißgrad des Zellstoffes aus dem 12 % NaOH-Aufschluss liegt mit 21,1 %ISO deutlich über den Ergebnissen aus den Carbonat-Aufschlüssen. Die deutlich niedrigere Ausbeute und der höhere Weißgrad lassen darauf schließen, dass bei der 12 % NaOH-Kochung auch höhere Anteile des Lignins aus dem Rohstoff gelöst werden konnten.

Abbildung 24 stellt die Asche- und Silikatgehalte der Zellstoffe aus der Flottenreihe, der beiden NaOH-Aufschlüssen und des Rohstoffes dar. Werden die Zellstoffe der Carbonat-Kochungen mit den Zellstoffen der NaOH-Aufschlüsse verglichen, fällt auf, dass der Aschegehalt schon bei

der 8%igen Aufschlusslösung mit 4,4 bzw. 3,2 % deutlich geringer ausfällt. Noch deutlicher wird dies bei den Ergebnissen der 12 % NaOH-Kochung. Hier beträgt der Aschegehalt nur noch 2,7 %, der Silikatgehalt 1,5 %. Durch NaOH werden also deutlich mehr anorganische Bestandteile aus der Faser gelöst als durch Na₂CO₃. Hierdurch lässt sich teilweise der Ausbeuteunterschied zwischen den Aufschlüssen mit NaOH und Na₂CO₃ als Aufschlusschemikalie erklären. Der Grund für die deutlich geringeren Aschegehalte der NaOH-Zellstoffe liegt vermutlich im höheren pH-Wert der Aufschlusslösung, welcher mit NaOH erhalten wird. Durch den höheren pH-Wert findet vermutlich eine stärkere Quellung der Fasern statt, als dies bei den Carbonat-Aufschlüssen der Fall war, wodurch die anorganischen Bestandteile effektiver aus dem Rohstoff gelöst werden können.

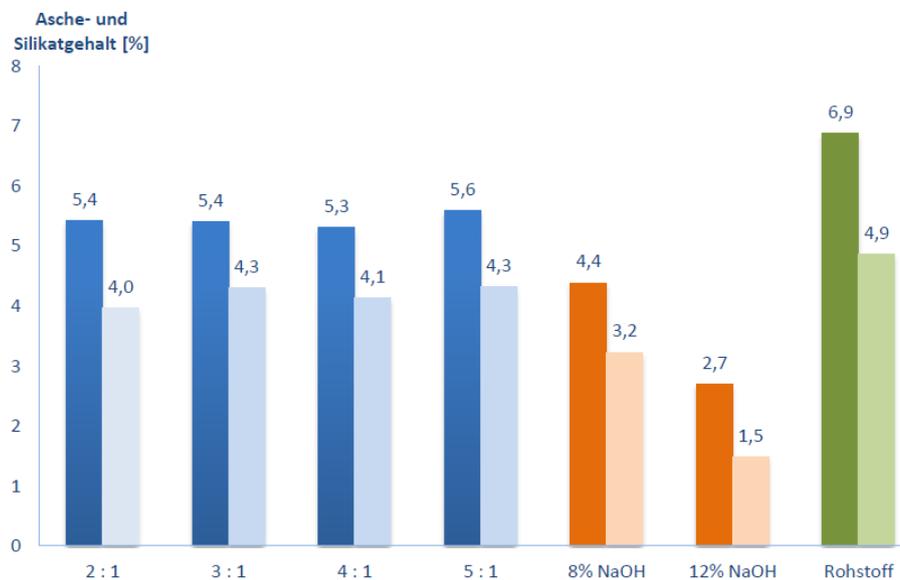


Abbildung 24: Vergleich der Asche- und Silikatgehalte der Faserstoffe der Flottenreihe mit den Referenzkochungen

Abbildung 25 zeigt die Zusammensetzung der Zellstoffe der Flottenreihe, der Referenzkochungen sowie des Rohstoffes. Wie zuvor bei den anderen Aufschlüssen kann auch bei den Aufschlüssen mit NaOH festgestellt werden, dass sich der Glucoseanteil bei Erhöhung der Konzentration kaum ändert. Die ermittelten Anteile liegen auch im Bereich der Ergebnisse aus den Carbonat-Kochungen und des Rohstoffes. Auch durch NaOH-Einsatz im Aufschluss fand also kein nennenswerter Abbau der Cellulose statt. Auch bei den Anteilen der anderen Zucker lässt sich keine starke Änderung im Vergleich zu den Carbonat-Aufschlüssen feststellen.

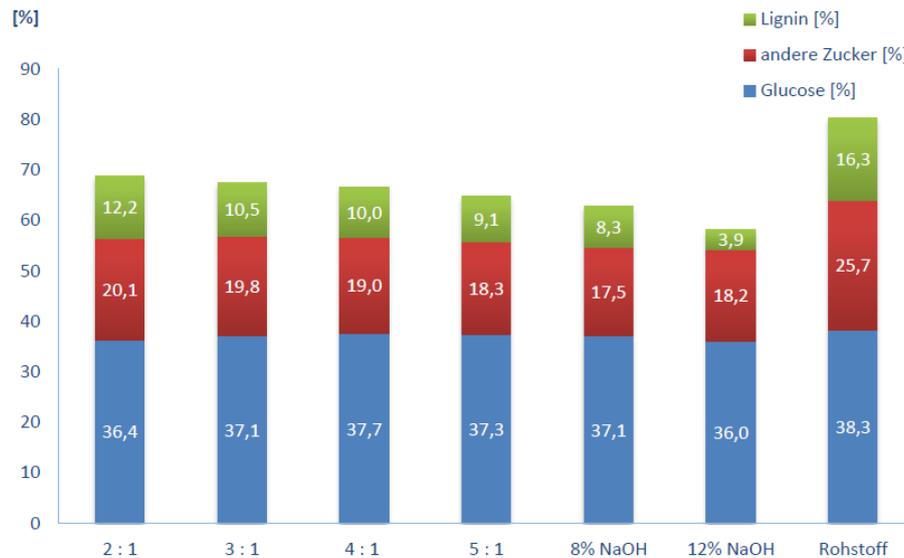


Abbildung 25: Vergleich der Zusammensetzung der Faserstoffe der Flottenreihe mit den Referenzkochungen

Anders als bei den Anteilen der Glucose und den anderen Zuckern lässt sich bei den Anteilen des Lignins eine deutliche Veränderung erkennen. Bei dem Zellstoff aus dem 8 % NaOH-Aufschluss kann der Anteil des Lignins auf 8,3 % gesenkt werden, bei dem Zellstoff des 12 % NaOH-Aufschlusses beträgt der Ligninanteil nur noch 3,9%. Hier wurde ein Großteil des Lignins aus dem Rohstoff herausgelöst. Durch den Einsatz von NaOH als Aufschlusschemikalie konnte somit eine deutliche effektivere Delignifizierung realisiert werden als bei den Carbonat-Aufschlüssen. Der geringere Anteil an Lignin ist vermutlich auch dafür verantwortlich, dass die Ausbeute des 12 % NaOH-Aufschlusses wesentlich geringer ausfällt als bei den Carbonat-Kochungen. Ebenfalls kann durch den geringeren Anteil an Lignin die Erhöhung des Weißgrades erklärt werden.

Neben der chemischen Zusammensetzung der Zellstoffe wurden auch deren mechanische Festigkeiten ermittelt. Im Folgenden werden ausgewählte Festigkeitseigenschaften der Zellstoffe der Flottenreihe dargestellt. Als Vergleich zu den Aufschlüssen mit Natriumcarbonat dienen hierbei wieder die Ergebnisse der beiden Aufschlüsse mit NaOH. Die Stoffe wurden zur Prüfung ungemahlen sowie nach 4- und 6-minütiger Mahlung in einer Jokro-Mühle eingesetzt. In Abbildung 26 sind die Reißlängen der Zellstoffe aus der Flottenreihe aufgetragen. Ebenfalls sind die Reißlängen der beiden NaOH-Stoffe dargestellt. Erkennbar ist, dass die Reißlängen

der Zellstoffe mit zunehmender Mahldauer ansteigen. Wie zuvor bereits erwähnt, lässt sich der Anstieg der Festigkeit durch die Mahlung, auf die Delaminierung der Fasern zurückzuführen, wodurch die spezifischen Bindungseigenschaften verbessert werden (Laine et al. 2002).

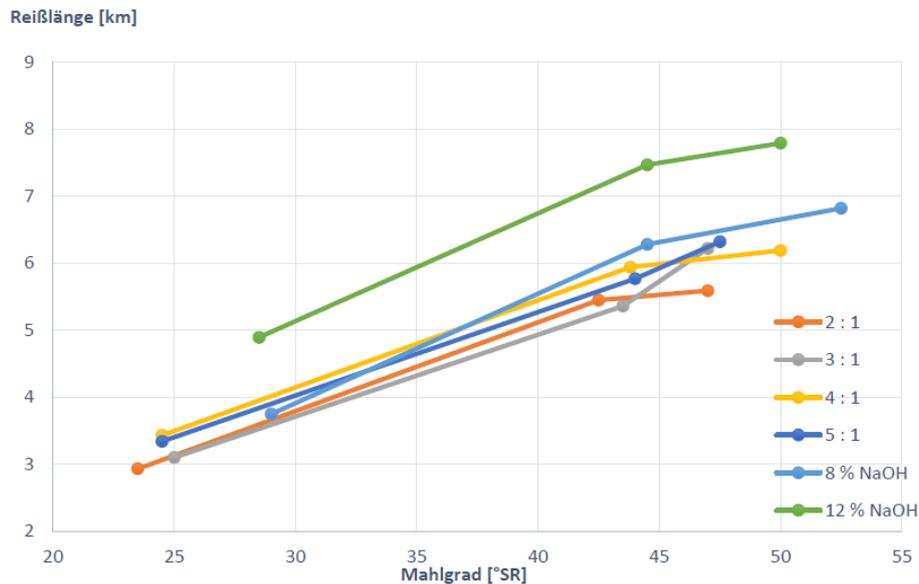


Abbildung 26: Vergleich der Reißlängen ausgewählter Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Nach einer 6-minütigen Mahlung in der Jokro-Mühle weisen die Stoffe der 3:1 und der 5:1-Kochung die höchsten Reißlängen unter den Carbonat-Stoffen auf. Diese betragen 6,22 bzw. 6,32 km bei Mahlgraden von 47 bzw. 47,5 °SR. Auffällig ist, dass der Zellstoff aus dem 2:1-Aufschluss bei vergleichbarem Mahlgrad wie für die 3:1-Kochung lediglich eine Reißlänge von 5,59 km erreicht. Werden die Ergebnisse der Carbonat-Aufschlüsse mit denen der NaOH-Aufschlüsse verglichen, fällt auf, dass diese auch schon ungemahlen einen wesentlich höheren Mahlgrad aufweisen. Diese betragen 29 bzw. 28,5 °SR, wohingegen die Stoffe der Flottenreihe Mahlgrade von 23,5 bis 24,5 °SR aufweisen. Die Reißlänge des Zellstoffs aus der 8% NaOH-Kochung ähnelt den Ergebnissen der Carbonat-Zellstoffe aus der Flottenreihe. Die Reißlänge des 12% Stoffes liegt jedoch mit 4,89 km bereits ungemahlen deutlich über den anderen Werten der Zellstoffe aus den Carbonat-Kochungen. Diese Tendenz setzt sich auch bei der Mahlung der NaOH-Stoffe fort. Nach 6-minütiger Mahlung erreicht der 8 % NaOH-Stoff eine Reißlänge von 6,82 km bei 52,5 °SR, der 12% NaOH-Stoff sogar 7,79 km bei 50 °SR.

Die Carbonat-Stoffe weisen nach der 6-minütigen Mahlung mit bis zu 6,32 km zwar gute Ergebnisse auf, der Vergleich mit den NaOH-Stoffen zeigt jedoch, dass mit NaOH als

Aufschlusschemikalie höhere Reißlängen realisierbar sind. Die höheren erreichten Mahlgrade bei den NaOH-Stoffen bestätigen die Vermutung, dass dort ein effektiverer Aufschluss als bei den Carbonat-Stoffen stattfand. Grund für die höheren Reißlängen der NaOH-Zellstoffe kann der geringere Ligningehalt sein. Aufgrund des hydrophoben Charakters des Lignins verringert dieses die Möglichkeit von Zwischenfaserbindungen durch Wasserstoffbrücken wodurch folglich die Festigkeiten abnehmen.

Neben der Reißlänge wurde ebenfalls die Durchreißfestigkeit, normiert auf 100 g/m², ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 abgebildet.

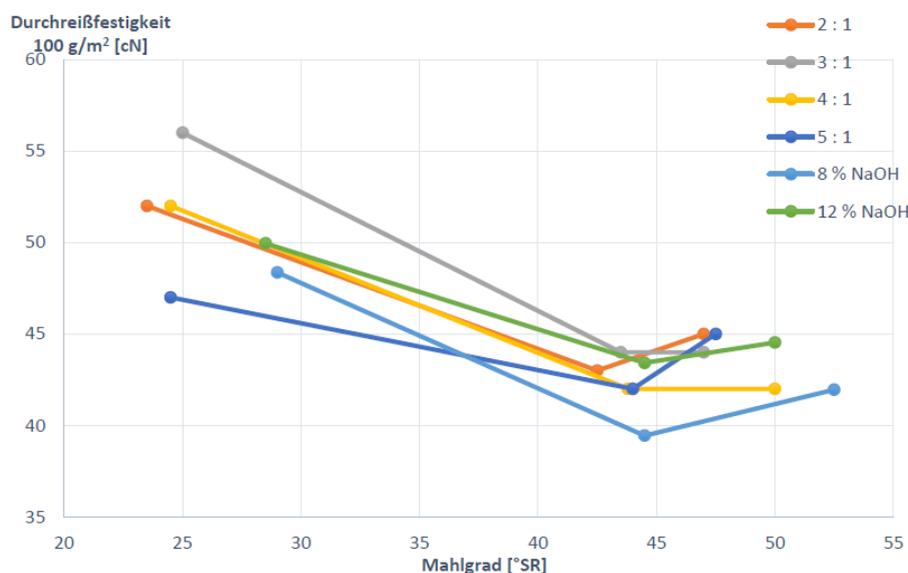


Abbildung 27: Vergleich der Durchreißfestigkeit ausgewählter Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Hier fällt auf, dass die Durchreißfestigkeiten mit zunehmender Mahldauer bzw. mit zunehmendem Mahlgrad schlechter werden. Die Durchreißfestigkeit ist in besonderem Maße von der Stabilität der Einzelfaser abhängig. Da diese bei zunehmender Mahlung immer weiter gemindert wird, nehmen auch die Durchreißfestigkeiten der Papiere ab.

Die Festigkeiten der 4-minütigen Mahlung liegen hierbei leicht unter den Festigkeiten der 6-minütigen Mahlzeiten, sodass der Eindruck entsteht, dass die Durchreißfestigkeit bei Zunahme der Mahldauer wieder zunimmt. Die Unterschiede der Festigkeiten zwischen den beiden Mahlstufen betragen jedoch höchstens 3 cN. Es handelt sich also nur um vergleichsweise geringe Änderungen, sodass die Steigerung der Festigkeiten von 4 auf 6 Minuten eventuell vernachlässigbar ist.

Die Durchreißfestigkeiten der Carbonat-Stoffe nach der 6-minütigen Mahlung liegen mit Werten zwischen 42 und 45 cN sehr nahe beieinander. Auch die beiden NaOH-Stoffe liegen in diesem Bereich. Bei der Durchreißfestigkeit weist folglich keiner der getesteten Stoffe merklich bessere Eigenschaften auf als die anderen.

Neben der Reißlänge und der Durchreißfestigkeit wurde ebenfalls der Streifenstauchwiderstand ermittelt. In Abbildung 28 ist der Streifenstauchwiderstand (SSW) gegenüber dem Mahlgrad aufgetragen.

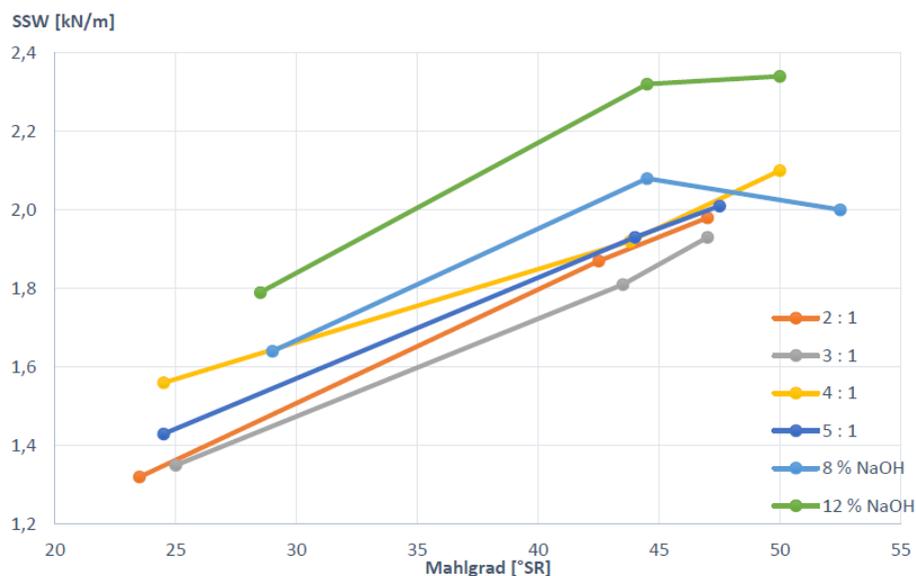


Abbildung 28: Vergleich des Streifenstauchwiderstandes ausgewählter Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Der SSW ist ein Maß dafür, wieviel Kraft ein Papierstreifen definierter Breite aufnehmen kann, bis dieser einknickt. Diese Größe ist besonders bei Verpackungspapieren relevant, da durch das Stapeln von mehreren Kartons übereinander hohe Belastungen dieser Art auftreten können.

Bei den Zellstoffen der Carbonat-Kochungen kann ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Mahlgrad und SSW erkannt werden. Die Streifenstauchwiderstände der ungemahlene Stoffe liegen in einem Bereich zwischen 1,32 und 1,56 kN/m. Wie bei der Reißlänge zuvor, konnte auch hier durch die Mahlung bei allen Stoffen eine Steigerung der Festigkeit erzielt werden, sodass die Stauchwiderstände der Carbonat-Stoffe nach der 6-münitigen Mahlung in einem Bereich von 1,93 und 2,1 kN/m lagen. Die höchste Festigkeit wies hierbei der Zellstoff aus der 4:1-Kochung auf. Die SSW der ungemahlene NaOH-Stoffe liegen wiederum höher als

die der Carbonat-Stoffe. Durch eine 4-minütige Mahlung kann bei den NaOH-Stoffen ebenso eine deutliche Festigkeitssteigerung von 1,64 auf 2,08 kN/m bzw. von 1,79 auf 2,32 kN/m erreicht werden. Eine Steigerung der Mahldauer von 4 auf 6 Minuten hat bei den NaOH-Stoffen im Gegensatz zu den Carbonat-Stoffen nur einen sehr geringen Effekt. Der SSW des Zellstoffs aus der 12 % NaOH-Kochung steigt hierbei lediglich um 0,02 kN/m, der SSW aus dem 8% NaOH-Aufschluss sinkt auf 2,0 kN/m zurück. Somit weist der Carbonat-Zellstoff aus dem Aufschluss mit einer Flotte von 4:1, nach 6-minütiger Mahlung mit 2,1 kN/m sogar einen höheren SSW auf.

In Abbildung 29 sind die Porositäten der hergestellten Stoffe aufgetragen.

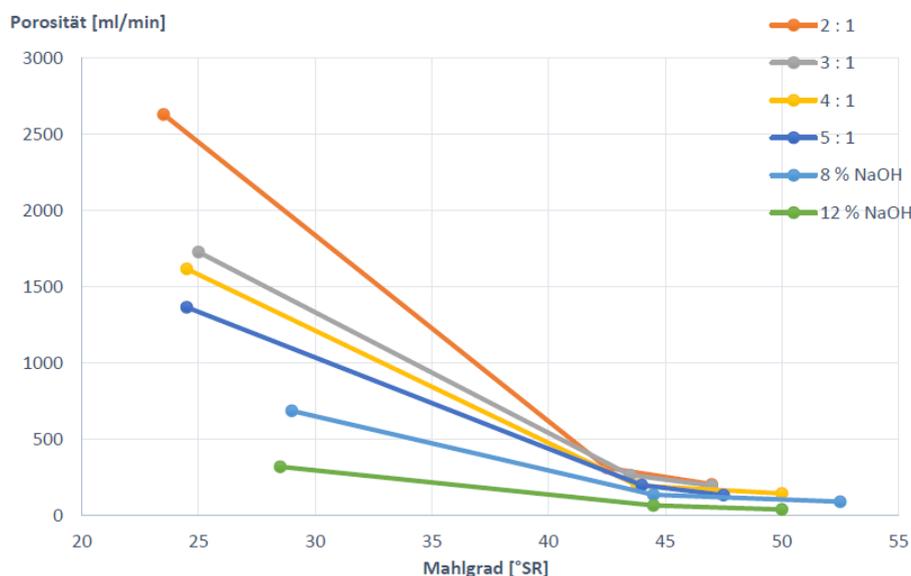


Abbildung 29: Vergleich der Porosität ausgewählter Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Für die Carbonat-Stoffe lässt sich eine Korrelation zwischen Porosität und Flottenverhältnis feststellen. Diese nimmt mit steigendem Flottenverhältnis ab, sodass beim ungemahlene Zellstoff des 2:1-Aufschlusses die mit Abstand höchste Porosität ermittelt wurde. Die geringste Porosität der Carbonatstoffe konnte bei dem Zellstoff der 5:1-Kochung ermittelt werden. Bei der Mahlung der Stoffe sinken die Porositäten drastisch ab. Hier kann eine Abnahme der Porosität zwischen 1100 ml/min und 2300 ml/min festgestellt werden. Die Verlängerung der Mahlung von 4 auf 6 Minuten hat keinen großen Einfluss mehr auf die Porosität der Stoffe, diese sinken auf Werte von 206 ml/min bis 135 ml/min. Der drastische Rückgang der Porosität während der Mahlung, kann darauf zurückgeführt werden, dass es sich bei der Mahlung in der

Jokro-Mühle um eine quetschende, fibrillierende Mahlung handelt, wodurch eventuell vorhandene Zwischenräume zwischen den Fasern eliminiert werden. Dass der Effekt zwischen der 4 und 6-minütigen Mahlung relativ klein ausfällt, kommt daher, dass schon nach 4 Minuten der Großteil der Zwischenräume verschwunden ist, sodass eine längere Mahlung keinen großen Effekt mehr haben kann.

Im Vergleich zu den Carbonat-Stoffen fällt bei den NaOH-Zellstoffen auf, dass die Porositäten schon im ungemahlten Zustand wesentlich niedriger liegen. Auch dies ist darauf zurückzuführen, dass die Mahlgrade der NaOH-Zellstoffe in ungemahltem Zustand wesentlich höher sind. Die Porositäten liegen bei 687 ml/min und 320 ml/min. Hier kann folglich kein so gravierender Effekt durch die Mahlung erkennbar sein. Die beiden NaOH-Stoffe weisen nach der 6-minütigen Mahlung Porositäten von 92 bzw. 40 ml/min auf.

Die geringeren Porositäten sind unter anderem dafür verantwortlich, dass bei den NaOH-Stoffen höhere Reißlängen erzielt werden konnten, da durch das engere Zusammenlagern der Fasern vermehrt Wasserstoffbrücken ausgebildet werden können. Die Porosität der Zellstoffe ist aus technologischer Sicht von Bedeutung, da eine zu niedrige Porosität zu Problemen in der Zellstoffwäsche führen kann, da sich das Entwässerungsvermögen verschlechtert. Insbesondere für Strohzellstoffe ist dies kritisch, da diese aufgrund ihrer Fasermorphologie ohnehin ein schlechtes Entwässerungsvermögen aufweisen. Deshalb sollte die Mahlung auch nicht zu intensiv geführt werden. Ziel der Mahlung sollte sein, ein ausgewogenes Verhältnis von Anstieg der Reißfestigkeit und Abnahme der Porosität bzw. Verschlechterung der Entwässerungseigenschaften zu finden.

Abbildung 30 stellt die Entwicklung der mittleren längengewichteten Faserlängen der Carbonat-Zellstoffe aus der Flottenreihe und der NaOH-Aufschlüsse dar.

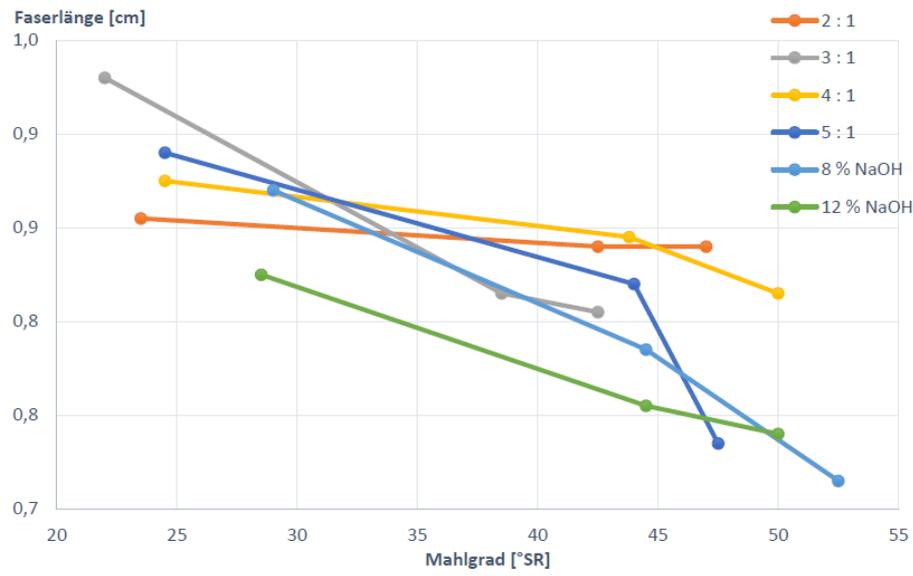


Abbildung 30: Vergleich der Faserlängen ausgewählter Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Die ermittelten Faserlängen der ungemahlten Zellstoffe liegen allesamt unter einem Millimeter, laut Literatur liegt die durchschnittliche Faserlänge in nativem Weizenstroh bei 1,5 mm (Hurter 1988). Der Aufschluss und die anschließende Zerfaserung führten also zu erheblichen Faserverkürzungen. Die durchschnittlichen Faserlängen der Carbonat-Stoffe liegen ungemahlen in einem Bereich von 0,93 mm bis 0,86 mm. Die geringste Faserlänge wurde für den Zellstoff aus der 12% NaOH-Kochung mit 0,83 mm ermittelt. Mit fortschreitender Mahldauer nimmt bei allen Zellstoffen die Faserlänge weiter ab, dies jedoch in unterschiedlich starkem Maß. Die Faserlänge des Zellstoffs aus der 2:1-Kochung bleibt während der Mahlung nahezu stabil. Nach 6-minütiger Mahlung kann hier lediglich eine Faserverkürzung um 0,02 mm ermittelt werden. Ähnlich verhält es sich bei den Faserlängen des 4:1-Zellstoffes, hier fand einer Faserverkürzung um 0,06 mm statt. Bei den anderen beiden Carbonat-Zellstoffen der Flottenreihe fand eine wesentlich stärkere Faserverkürzung durch die Mahlung statt. Bei dem Zellstoff aus der 3:1-Kochung fand eine Faserverkürzung um 0,12 mm statt, bei dem 5:1 betrug die Verkürzung sogar 0,15 mm. Ähnlich hohe Verkürzungen der Faserlänge traten bei den NaOH-Zellstoffen auf. Bei dem Zellstoff aus der 8 % NaOH-Kochung betrug die Faserlängenreduzierung 0,15 mm, bei dem 12 % NaOH-Aufschluss betrug diese 0,09 mm.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die mit Na₂CO₃ aufgeschlossenen Zellstoffe zufriedenstellende Festigkeiten aufweisen. Bei einer Zunahme des Mahlgrades kann eine

Steigerung der Reißlänge und des SSW, bzw. eine Verringerung der Durchreißfestigkeit festgestellt werden. Die Reißlängen der NaOH-Stoffe sind deutlich höher als die der Carbonat-Stoffe. Bei den Werten des SSW liegen die Zellstoffe der NaOH- und Na₂CO₃-Kochungen nicht so weit auseinander. Hier sind die erzielten Festigkeitswerte des Stoffes aus der Carbonat-Kochung mit einem Flottenverhältnis von 4:1 sogar vergleichbar mit denen aus der 8 % NaOH-Kochung.

In diesem Arbeitspaket sollte festgestellt werden, ob Na₂CO₃ als Aufschlusschemikalie geeignet ist, um aus Stroh Hochausbeutezellstoff herzustellen. Bei einer Kochzeit von 30 Minuten konnten unter Variation der Parameter Flottenverhältnis, Na₂CO₃-Konzentration und Temperatur, Ausbeuten von 67 bis 72 % erzielt werden. Unter Berücksichtigung, dass im Sodaverfahren Ausbeuten von unter 50 % üblich sind, sind diese Ergebnisse sehr zufriedenstellend. Hierbei hatte die Erhöhung der Konzentration der Aufschlusslösung den geringsten Einfluss auf die Ausbeute, der Einfluss der Erhöhung der Temperatur und des Flottenverhältnisses hatten ungefähr den gleichen Effekt.

Es konnte festgestellt werden, dass bei allen Aufschlüssen mit Na₂CO₃, im Gegensatz zum Aufschluss mit NaOH, ein Großteil der Asche, insbesondere der Silikate, nicht aus dem Rohstoff gelöst wurde und somit im Zellstoff verblieben ist. Zum einen erhöht dies die Ausbeute an Zellstoffe, zum anderen befindet sich folglich auch weniger Silikat in der Ablauge, wodurch die Rückgewinnung der Aufschlusschemikalie einfacher und effizienter wird. Da bei Verwendung von Natriumcarbonat im Aufschluss der Prozess der Kaustifizierung im Recoveryprozess entfällt, sollte diese auch für kleine Werke rentabel durchzuführen sein.

Der Aufschluss durch Carbonat erbrachte Zellstoffe mit wesentlich geringeren Weißgraden, als sie durch den Aufschluss mit NaOH erzeugt werden können. Grund hierfür ist, dass durch Na₂CO₃ eine geringere Delignifizierung erreicht wird, sodass mehr Lignin im Zellstoff verbleibt. Ebenfalls ist die geringe Aufschlusszeit von 30 Minuten dafür verantwortlich. Da jedoch das Ziel darin bestand, den hergestellten Stoff im Verpackungssektor einzusetzen, stellte die dunklere, bräunliche Farbe des Zellstoffes kein Problem dar. Die effektivste Delignifizierung konnte bei einer Erhöhung des Flottenverhältnisses erzielt werden, jedoch befanden sich auch hier noch nennenswerte Mengen Lignin im Zellstoff.

Die Festigkeitseigenschaften der erzeugten Zellstoffe erwiesen sich ebenfalls als zufriedenstellend. Durch 6-minütige Mahlung konnten Reißlängen von bis zu 6,36 km erreicht werden. Diese liegen zwar unter den Ergebnissen für die NaOH-Referenz-Zellstoffe, stellen aber trotzdem zufriedenstellende Ergebnisse dar. Durch eine Mahlung konnte eine deutliche Steigerung des Streifenstauchwiderstandes auf bis zu 2,1 kN/m erzielt werden. Bei diesen Werten fällt der Unterschied zu den Soda-Zellstoffen nicht so gravierend aus. Teilweise sind die erzielten Festigkeiten sogar gleichwertig. Die erzielten Festigkeiten sind zwar sehr zufriedenstellend, jedoch ist zu beachten, dass bereits eine 4-minütige Mahlung die Porosität drastisch verringert und somit der Entwässerbarkeit der Zellstoffe stark beeinträchtigt.

Natriumcarbonat eignet sich also durchaus als Aufschlusschemikalie bei der Zellstoffherstellung aus Stroh. Die erzeugten Zellstoffe weisen gute Festigkeitseigenschaften auf und können z. B. auch als Verstärkungsfaser im Altpapierbereich eingesetzt werden. Die einfache Rückgewinnung sollte dieses Verfahren auch bei kleinen Werken rentabel machen.

Es könnten in Zukunft noch weitere Untersuchungen dazu gemacht werden, welchen Einfluss eine Verkürzung der Kochdauer auf den Zellstoff hat. Durch eine kürzere Kochdauer würde sich die Produktionskapazität potentieller Werke bei gleicher Anlagengröße steigern. Außerdem könnten weitere Untersuchungen zum Einfluss der bereits variierten Parameter durchgeführt werden. So könnte untersucht werden, welchen Einfluss die gleichzeitige Variation mehrerer Parameter während einer Kochung hat. Da auch eine 4-minütige Mahlung schon zu wesentlichen Verschlechterungen der Porosität führte, wäre es eventuell auch sinnvoll, die Mahldauer weiter zu reduzieren.

AP 3: Herstellung eines bleichbaren Faserstoffes

Weizenstroh:

Um bleichbare Faserstoffe herzustellen, ist es wichtig den Rohstoff im Aufschluss entweder weitestgehend zu delignifizieren oder bei Erhaltung des Lignins einen möglichst hohen Ausgangsweißgrad zu erlangen. Mit dem industriell etablierten Sodaverfahren ist es durchaus möglich bleichbare Faserstoffe mit einem niedrigen Ligningehalt herzustellen. Mit dem NaCO-Verfahren soll eine attraktive Alternative zum Soda-Prozess untersucht werden. Es soll weitestgehend auf NaOH als Aufschlussbase verzichtet werden (wenn überhaupt in geringer Menge als „Makeup-Chemikalie“ zum Ausgleich von Chemikalienverlusten). Gleichzeitig wird im Aufschluss Sauerstoff zur Unterstützung der Delignifizierung eingesetzt. Na₂CO₃ ist zwar im Vergleich zu NaOH eine schwächere Base, dafür aber günstiger und vor allem einfacher zurückzugewinnen. Im Vergleich zum Soda-Prozess kann in der Chemikalienrückgewinnung auf den Kaustifizierungsschritt verzichtet werden. Außerdem werden beim NaCO-Verfahren aufgrund der schwächeren Aufschlusschemikalie höhere Faserstoffausbeuten erwartet. Sollte es möglich sein, nach dem NaCO-Verfahren bleichbare Faserstoffe in guter Qualität herzustellen, könnten hierdurch im Vergleich zum Soda-Prozess Investitions- und Betriebskosten eingespart sowie eine höhere Rohstoffeffizienz erreicht werden.

In Anlehnung an die Vorgaben von Fiala et al. (1984) sollte in einer ersten Versuchsreihe der NaCO-Aufschluss von Weizenstroh untersucht werden. Hierbei wurde wie zuvor für den Aufschluss der sog. Paddelreaktor verwendet. Bei allen Versuchen kamen 2,5 kg (trocken) Weizenstroh zum Einsatz. Das Flottenverhältnis wurde auf 6:1 festgelegt, um eine gute Imprägnierung des Stroh mit der Aufschlusslösung zu gewährleisten. Die Einsatzmenge von Natriumcarbonat wurde konstant bei 20 % (bezogen auf Stroh) gelassen. Vor Aufheizen des Reaktors wurde dieser mit 6 bar Sauerstoff beaufschlagt. Es wurden drei Temperaturstufen (120, 140 und 160 °C) sowie drei unterschiedliche Verweilzeiten (60, 90 und 120 min) gewählt. Nach Beenden des Aufschlusses wurde wie zuvor das Kochgut in einem Scheibenrefiner zerkleinert (4 % Stoffdichte; Plattenabstand 0,3 mm). Nach Wäsche, Entwässerung und Homogenisierung wurde der Trockengehalt des Faserstoffes und anschließend die Faserstoffausbeute bestimmt. An einer repräsentativen Stoffprobe von 200 g (trocken) wurde der Grobstoffanteil durch Sortierung über einem Schlitzsieb (0,15 mm Schlitzweite) bestimmt.

Die Ergebnisse der Temperaturreihe sind in Tabelle 4 und Abbildung 31 dargestellt.

Tabelle 4: Aufschlussparameter und -ergebnisse der Temperaturreihe

Trial		NaCO-1	NaCO-2	NaCO-3
HM	L/kg	6	6	6
Na ₂ CO ₃	%	20	20	20
O ₂ -pressure	bar	6	6	6
Temperature (T _{max})	°C	120	140	160
Time (at T _{max})	min	60	60	60
Yield	% *)	73.7	64.9	59.2
Rejects	% **)	7.0	3.9	2.3
Brightness	% ISO	22.9	24.0	18.1
Kappa		76.0	57.7	53.8

*) based on wheat straw.

**) based on pulp.

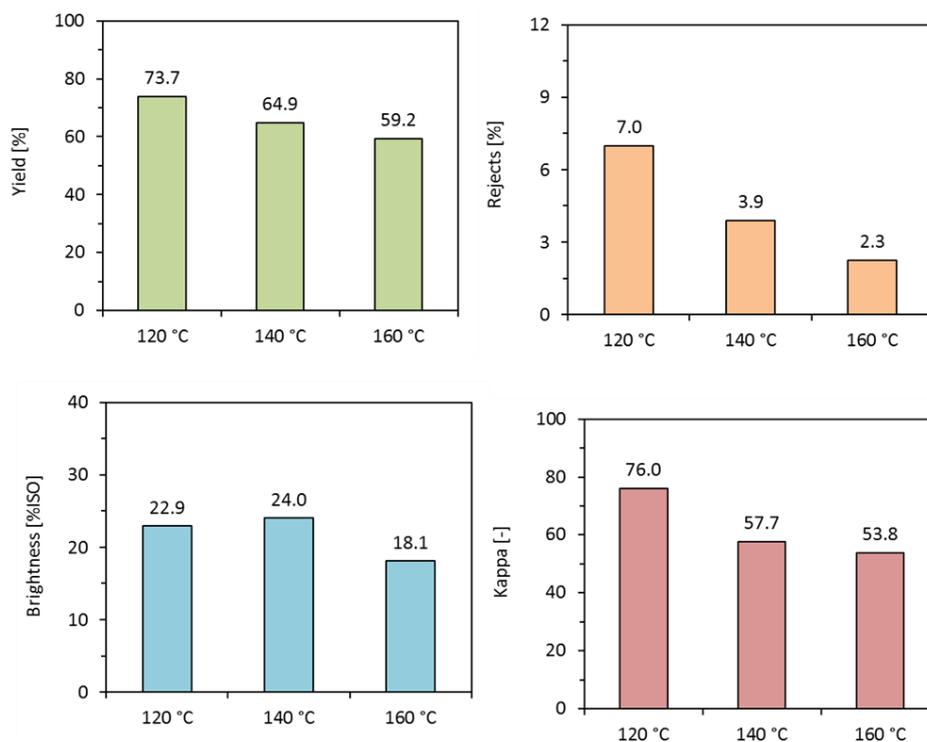


Abbildung 31: Einfluss der Aufschlussstemperatur auf Faserstoffausbeute, Rejektgehalt, Weißgrad und Kappazahl

Es zeigte sich, dass die Aufschlussstemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Faserstoffausbeute, den Weißgrad und die Kappazahl der Faserstoffe hat. Bei Erhöhung der Temperatur

auf 160 °C sank die Ausbeute von knapp 74 % auf etwa 59 %. Der Weißgrad stieg bei 140 °C zunächst auf 24 %ISO an, nahm dann aber wieder bei 160 °C um 6 Punkte ab. Die Kappazahl konnte bei 160 °C auf bis zu 54 reduziert werden. Auf Basis der Ergebnisse wurde entschieden weitere Versuche nur noch bei 140 °C durchzuführen und den Einfluss der Aufschlussdauer näher zu betrachten.

Die Ergebnisse der Zeitreihe sind in Tabelle 5: Aufschlussparameter und -ergebnisse der Zeitreihe und Abbildung 32 dargestellt.

Tabelle 5: Aufschlussparameter und -ergebnisse der Zeitreihe

Trial		NaCO-2	NaCO-4	NaCO-5
HM	L/kg	6	6	6
Na ₂ CO ₃	%	20	20	20
O ₂ -pressure	bar	6	6	6
Temperature (T _{max})	°C	140	140	140
Time (at T _{max})	min	60	90	120
Yield	% ^{*)}	64.9	64.0	62.8
Rejects	% ^{**)}	3.9	2.2	2.0
Brightness	% ISO	24.0	25.4	24.0
Kappa		57.7	46.5	44.6

^{*)} based on wheat straw.

^{**)} based on pulp.

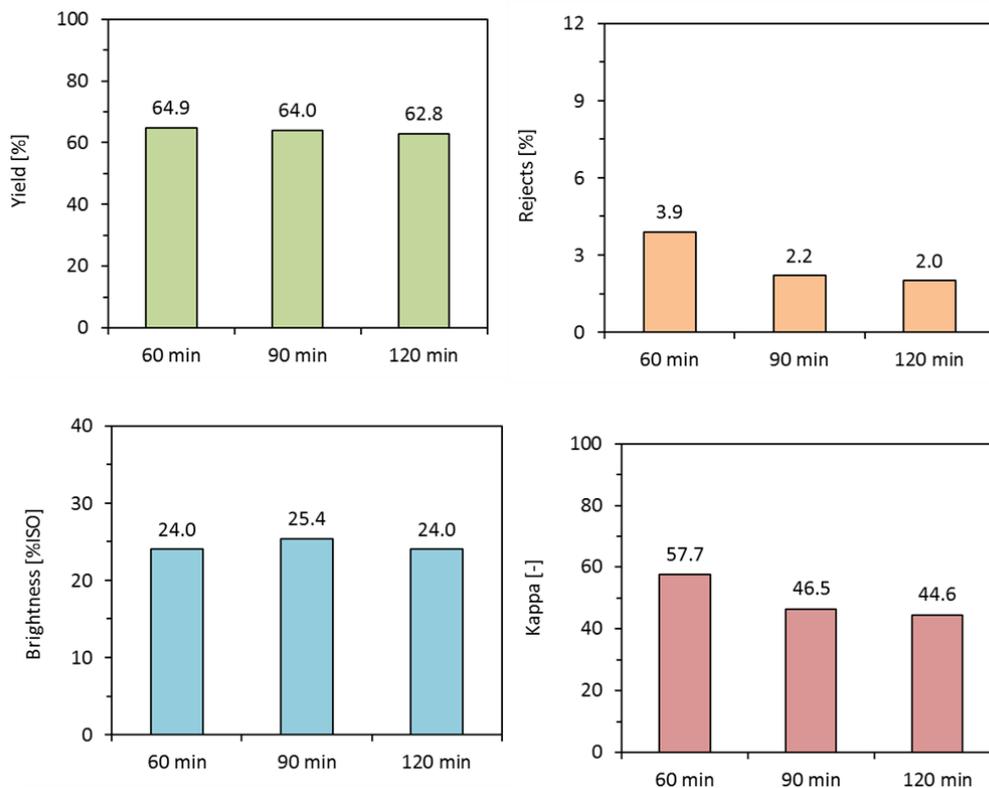


Abbildung 32: Einfluss der Aufschlussdauer auf Faserstoffausbeute, Rejektgehalt, Weißgrad und Kappazahl

Es zeigte sich, dass die Aufschlussdauer bei sonst konstanten Bedingungen nur einen geringen bzw. nicht signifikanten Effekt auf die Faserstoffausbeute, den Weißgrad und die Kappazahl der Faserstoffe hat. Die Ausbeute änderte sich bei 120 min um 2 Prozentpunkte, der Weißgrad blieb unverändert bei 24 %ISO, nur die Kappazahl konnte auf bis zu 45 reduziert werden. Dieser Faserstoff wurde für die ersten Bleichuntersuchungen (AP 4) verwendet.

Aufgrund der noch nicht zufriedenstellenden Ergebnisse, hinsichtlich Weißgrad und Kappazahl, wurden im Laufe des Projektes weitere Untersuchungen zum NaCO-Aufschluss von Weizenstroh durchgeführt. Hierfür wurde eine „neue“ Charge an Weizenstroh aus dem Jahr 2022 verwendet. Es wurde zum Vergleich ein Aufschluss bei 140 °C und für 90 min durchgeführt. Anschließend wurde zusätzlich NaOH in zwei Dosen eingesetzt sowie die Aufschlusszeit auf bis zu 240 min verlängert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Aufschlussparameter und -ergebnisse bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen und Aufschlusszeiten

Trial #		1	2	3	4	5	6	7	8	9
straw origin		HUN, 2017	GER, 2022							
NaOH	%	0	0	0	0	2	2	5	5	5
Time	min	90	90	180	240	180	240	90	180	240
Total pulp yield	%	63,9	64,1	62,6	60,1	61,5	53,0	62,3	54,7	49,8
ISO Brightness	%ISO	25,4	32,5	34,2	35,7	30,4	38,0	42,1	42,9	44,1
Kappa number		48,0	31,5	22,6	20,5	29,2	16,7	18,0	17,1	11,0

constant: 2.5 kg (o. d.) straw input, liquor-to-straw ratio 6:1, 20 % Na₂CO₃, 5 bar O₂, 140 °C, heating up 25 min; refining at 4 % consistency, 0.3 mm gap

*) loss of oxygen pressure during pulping

Die folgenden Abbildungen veranschaulichen dann noch einmal das Verhältnis zwischen Gesamtausbeute, Weißgrad und Kappazahl bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten und NaOH-Einsätzen.

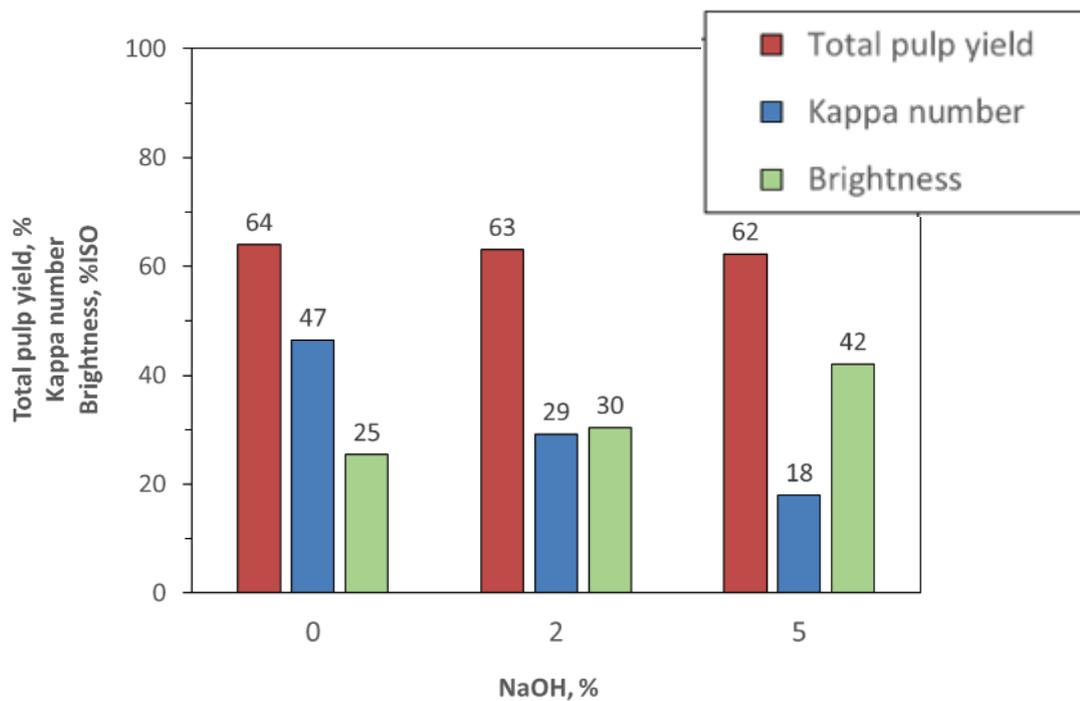


Abbildung 33: Einfluss des NaOH-Einsatzes beim NaCO-Aufschluss von Weizenstroh (140 °C, 90 min)

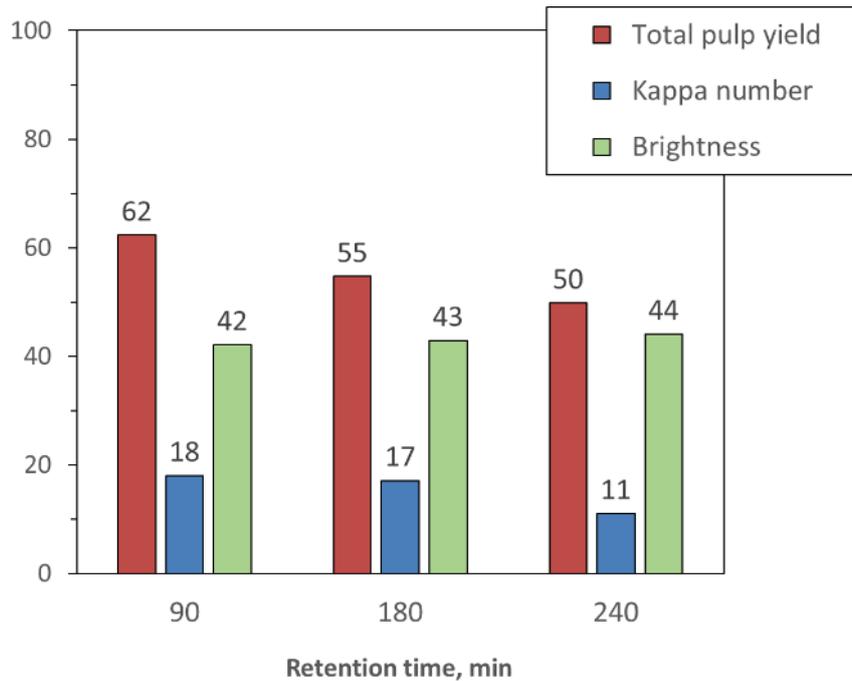


Abbildung 34: Einfluss der Aufschlussdauer beim NaCO-Aufschluss von Weizenstroh (140 °C, 5 % NaOH)

Zunächst konnte festgestellt werden, dass mit der „neuen“ Charge Weizenstroh bei gleicher Faserstoffausbeute (ca. 64 %) deutlich höhere Weißgrade (33 %ISO) und deutlich niedrigere Restligningehalte (Kappa 32) erzielt werden konnten. Dies schaffte eine neue Ausgangsbasis für die Untersuchungen zur Erzeugung von bleichbaren Faserstoffen. Wie in den Abbildungen zu erkennen ist, führt der Einsatz von NaOH (als sog. Make-up) im NaCO-Aufschluss zu einer deutlichen Verbesserung der Delignifizierung. Die Weißgrade können auf bis zu 44 %ISO erhöht und die Kappazahl sogar auf bis zu 11 reduziert werden.

Von den erzeugten Faserstoffen wurden Prüfblätter hergestellt, um u. a. die Festigkeitseigenschaften zu ermitteln. Der Faserstoff mit dem höchsten Ausgangsweißgrad und der niedrigsten Kappazahl wurde für die Bleichuntersuchungen im AP 4 verwendet.

Als Alternative zum NaCO-Aufschluss wurde das APMP-Verfahren untersucht. Ein besonderer Vorteil gegenüber konventionellen chemisch-thermomechanischen Faserherstellungsverfahren liegt in der Vereinigung von Aufschluss und Bleiche in einer Stufe. Dadurch können qualitativ hochwertige Faserstoffe mit hoher Ausbeute sowie mit sehr guten Ausgangsweißgraden erzeugt werden. Dies wiederum kann eine anschließende Bleiche der Faserstoffe wesentlich einfacher und kostengünstiger gestalten. Am Institut für Holzwissenschaften wurden bisher keine Untersuchungen des APMP-Verfahrens in Bezug auf Weizenstroh vorgenommen. Daher war es wichtig und nötig ein erstes Screening grundlegender Prozessparameter, wie Chemikalieneinsatz, Aufschluss-temperatur und -dauer durchzuführen. Hierbei wurde sich an der Arbeit von Zhao et al. (2004) orientiert. Zunächst wird das Weizenstroh in einer ersten Stufe in einem Refiner zerkleinert. Anschließend wird das Fasergut gewaschen und entwässert. In der zweiten Stufe wird das Stroh einer sauren Wäsche mit Schwefelsäure unterzogen. Erst im nächsten Schritt erfolgt dann der eigentliche APMP-Aufschluss.

Um den Einfluss von Chemikalieneinsatz, Temperatur und Zeit im APMP-Verfahren zu untersuchen wurde ein Versuchsplan aufgestellt, in dem die genannten Parameter bei einer Stoffdichte von 12 % variiert wurden (siehe Tab. 6).

Tabelle 7: Versuchsplan APMP-Aufschlüsse

Versuche	NaOH [%] *	H ₂ O ₂ [%] *	Temperatur [°C]	Zeit [min]
1	6	3	60	90
2	8	3	60	90
3	6	3	75	90
4	8	3	75	90
5	6	3	90	90
6	8	3	90	90
7	6	4	90	90
8	6	5	90	90
9	8	4	90	90
10	8	5	90	90
11	6	5	90	60
12	6	5	90	120
13	8	5	90	120
14	8	5	90	60

* die Einsatzmengen an Chemikalien beziehen sich auf atro Rohstoff.

Als Zielgrößen wurden die Faserstoffausbeute, der Anteil an Splittern (Rejektgehalt), der Verbrauch an H₂O₂, der Weißgrad sowie optische und physikalische Papiereigenschaften definiert. Anhand dieser Versuchsreihen kann der Einfluss der Aufschlussparameter auf die genannten Zielgrößen wie folgt dargestellt werden.

- **Einfluss der Aufschlusstemperatur** (60, 75 u. 90 °C):
Versuche 1, 3, 5 (6 % NaOH) & Versuche 2, 4, 6 (8 % NaOH)
- **Einfluss der H₂O₂-Einsatzmenge** (3, 4 u. 5 %):
Versuche 5, 7, 8 (6 % NaOH) & Versuche 6, 9, 10 (8 % NaOH)
- **Einfluss der Aufschlussdauer** (60, 90 u. 120 min): Versuche 8, 11, 12 (6 % NaOH) & Versuche 10, 13, 14 (8 % NaOH)

Für die APMP-Aufschlüsse wurde vorab der vorbehandelte Weizenstrohfaserstoff für die 14 geplanten Versuche abgewogen. Der Faserstoff hatte einen Trockengehalt von 42,7 %. Für jeden Versuch wurden 150 g Stoffmenge (atro) eingesetzt. Die Stoffdichte der APMP-Aufschlüsse betrug stets 12 %.

Der abgewogene Faserstoff wurde mit den Chemikalien (NaOH und H₂O₂) sowie mit destilliertem Wasser zur Einstellung der Stoffdichte in einem Rührgerät vermengt. Um die Änderung des pH-Wertes durch die Chemikalienzugabe zu ermitteln, wurde der pH-Wert nach einer bestimmten Rührdauer gemessen und notiert. Nach einer weiteren gründlichen Durchmischung des Faserstoffes wurde dieser in eine Plastiktüte überführt, noch einmal per Hand verknetet und homogenisiert und anschließend in ein bereits vortemperiertes Wasserschüttelbad gegeben. Aufschlusstemperatur und -dauer wurden während der Versuche variiert.

Nach Ablauf der Aufschlussdauer wurde die Plastiktüte samt Faserstoff zum Abkühlen in ein Wasserbad gelegt. Danach wurde über einer Filternutsche eine unverdünnte Filtratprobe entnommen, um später den End-pH-Wert zu messen sowie den Verbrauch an H₂O₂ jodometrisch zu bestimmen.

Der Faserstoff wurde dann über der Filternutsche mit Hilfe einer Vakuum-Pumpe gründlich gewaschen. Hierfür wurden zwei Liter destilliertes Wasser eingesetzt. Nach der Wäsche wurde der Faserstoff zur weiteren Entwässerung in eine Zentrifuge überführt. Abschließend wurde der Faserstoff in einem Rührgerät homogenisiert, in eine Plastiktüte gefüllt und gewogen.

Zur Bestimmung des Trockengehalts und der Faserstoffausbeute nach dem APMP-Aufschluss wurde jeweils ein Teelöffel des Faserstoffes in ein Wägegläschen gegeben und abgewogen, um diesen anschließend für 24 Stunden in einem Trockenofen bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen.

In Anlehnung an die Arbeit von Zhao et al. (2004) sollten die Faserstoffe nach dem APMP-Aufschluss noch zerfasert und sortiert werden. Die Sortierung ist vor allem bei Hochausbeuterverfahren wichtig, um nicht ausreichend aufgeschlossenes Material (Splitter, Stippen) zu entfernen bzw. wieder in den Aufschlussreaktor zurückzuführen.

Für die Zerfaserung wurde der Faserstoff aus dem APMP-Aufschluss auf 7,5 Liter mit Wasser aufgefüllt, um eine Stoffdichte von ca. 2 % einzustellen. Wie schon in der Vorbehandlung wurde für die Zerfaserung der Scheibenrefiner eingesetzt. Zerfasert wurde mit einem Mahlscheibenabstand von 0,1 mm.

Die Faserstoffsuspension wurde anschließend in die Sortieranlage überführt. In dieser befindet sich ein Sieb mit einer Schlitzweite von 0,15 mm. Um den Sortiervorgang möglichst effizient zu gestalten, wurde die Rüttelfunktion des Sortierers eingeschaltet und mehrfach mit Wasser nachgespült. Die auf dem Sieb zurückgehaltenen groben Partikel (Splitter) wurden aus dem Sortierer entnommen, entwässert und getrocknet, um die Trockenmenge und somit den Splittergehalt zu bestimmen. In Abbildung 35 sind die Versuchsreihen mit dem geringsten und höchsten Splittergehalt abgebildet.

Nach der Sortierung wurde der Faserstoff wie zuvor in eine Zentrifuge gegeben und anschließend in einem Rührgerät homogenisiert.

Für die spätere Ermittlung des Trockengehalts nach der Zerfaserung wurde jedem Versuch eine Probe des Faserstoffes entnommen.

Die Faserstoffausbeute nach der Zerfaserung des Weizenstrohs lag bei 90,1 %. Das bedeutet, es gingen knapp 10 % des eingesetzten Strohs in Lösung bzw. verloren. Dies kann sich auf wasserlösliche Extrakte, aber vor allem Verunreinigungen des Strohs beziehen.

Die Zerfaserung des Strohs war insofern notwendig, als dass die nachgeschaltete saure Wäsche möglichst effektiv erfolgen sollte. Diese erfolgte bei einer Stoffdichte von 5 %, unter

Einsatz von Schwefelsäure (pH 2,0), bei einer Temperatur von 60 °C und einer Verweilzeit von 60 min. Die Ausbeute lag nach dieser Stufe bei 97,5 %, d. h. insgesamt bei 87,8 %.

Das vorzerfaserte und unter sauren Bedingungen gewaschene Material war die Ausgangsbasis für die im Rahmen dieser Bachelorarbeit durchzuführenden Untersuchungen. Der Versuchsplan wurde anhand der Ergebnisse aus der Arbeit von Zhao et al. (2004) erarbeitet. Chemikalieneinsatzmengen von NaOH und H₂O₂, Temperatur und Dauer der APMP-Aufschlüsse wurden variiert. Als Zielgrößen wurden die Faserstoffausbeute, die Menge an Splintern (Rejekte), der Verbrauch an H₂O₂, der Weißgrad sowie optische und physikalische Papiereigenschaften definiert.

In einer ersten Versuchsreihe sollte der Einfluss der Aufschlusstemperatur untersucht werden. Hierfür wurden drei Temperaturstufen (60, 75 und 90 °C) gewählt. Bei gleicher Temperatur wurde zusätzlich die NaOH-Menge variiert (6 und 8 %). Daraus ergab sich eine Reihe von 6 Versuchen. In Tabelle 7 sind die Aufschlussbedingungen und -ergebnisse dieser Versuchsreihe dargestellt.

Tabelle 8: Aufschlussparameter und -ergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen und NaOH-Einsätzen

Versuch		APMP 1	APMP 3	APMP 5
Temperatur	[°C]	60	75	90
pH_A		11,8	12,1	12,0
pH_E		9,9	9,5	8,7
H₂O₂-Verbrauch	[%]	92,8	96,7	100
Splittergehalt	[%] ¹	4,0	3,9	2,2
Ausbeute	[%]	88,2	87,5	85,2
Weißgrad	[%ISO]	44,1	44,2	43,3

konstant: Stoffmenge: 150 g (atro); Stoffdichte: 12 %; NaOH-Einsatz: 6 %; H₂O₂-Einsatz: 3 %; Verweilzeit: 90 min.

¹: bezogen auf Ausbeute.

Versuch		APMP 2	APMP 4	APMP 6
Temperatur	[°C]	60	75	90
pH _A		12,4	12,4	12,3
pH _E		10,6	10,3	10,0
H ₂ O ₂ -Verbrauch	[%]	95,0	99,2	n. b. ²
Splittergehalt	[%] ¹	1,9	2,2	1,4
Ausbeute	[%]	82,8	80,0	77,2
Weißgrad	[%ISO]	42,2	40,1	38,3

konstant: Stoffmenge: 150 g (atro); Stoffdichte: 12 %; NaOH-Einsatz: 8 %; H₂O₂-Einsatz: 3 %; Verweilzeit: 90 min.

¹: bezogen auf Ausbeute.

²: nicht bestimmt.

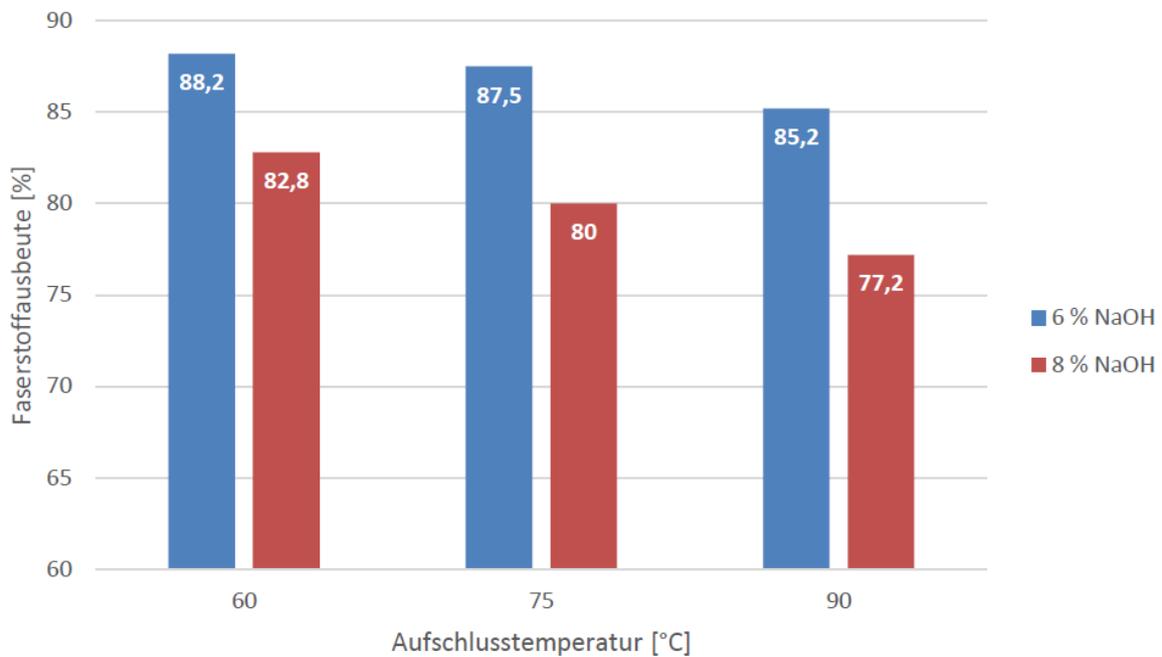


Abbildung 35: Faserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Aufschlusstemperatur

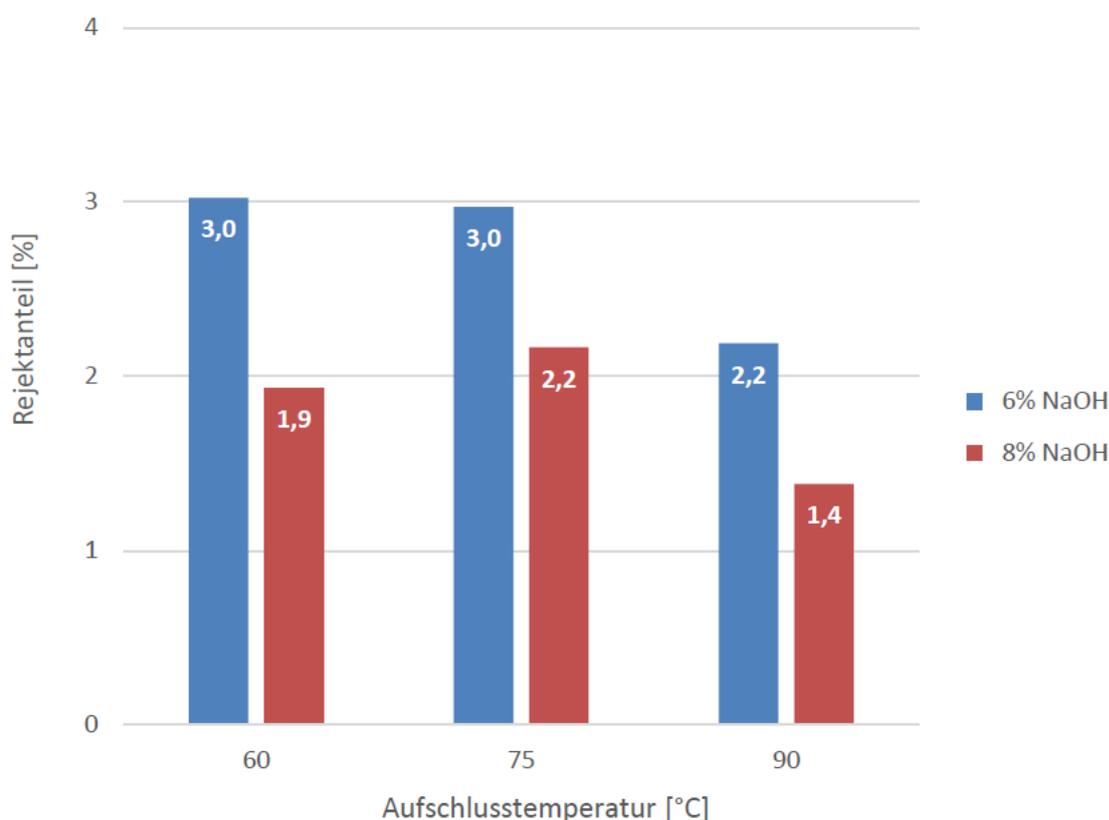


Abbildung 36: Rejektanteil in Abhängigkeit von der Aufschlusstemperatur

Aus Tabelle 87 geht hervor, dass mit Erhöhung der Aufschlusstemperatur von 60 auf 90 °C sowohl die Faserstoffausbeute als auch der Gehalt an Splittern (Rejekten) abnimmt. Zudem liegen die Ausbeuten bei einem NaOH-Einsatz von 8 % deutlich niedriger als beim Einsatz von 6 % NaOH. So beträgt dieser Ausbeuteunterschied bei 90 °C insgesamt 8 Prozentpunkte. Die Erhöhung des NaOH-Einsatzes um 2 % hat auch einen wesentlich größeren Einfluss als die Erhöhung der Aufschlusstemperatur, zumindest in Bezug auf die Faserstoffausbeute. Während Ausbeuteverluste in direktem Zusammenhang mit der Rohstoffeffizienz und Wirtschaftlichkeit der Faserstoffherzeugung stehen, sind sie andererseits auch ein Maß für den Aufschlussgrad, welcher wiederum im Zusammenhang mit der Ausbildung bestimmter Faserstoffigenschaften (z. B. Festigkeiten) steht. Es gilt daher, ein gewünschtes Eigenschaftsniveau bei minimalen Ausbeuteverlusten zu erzielen.

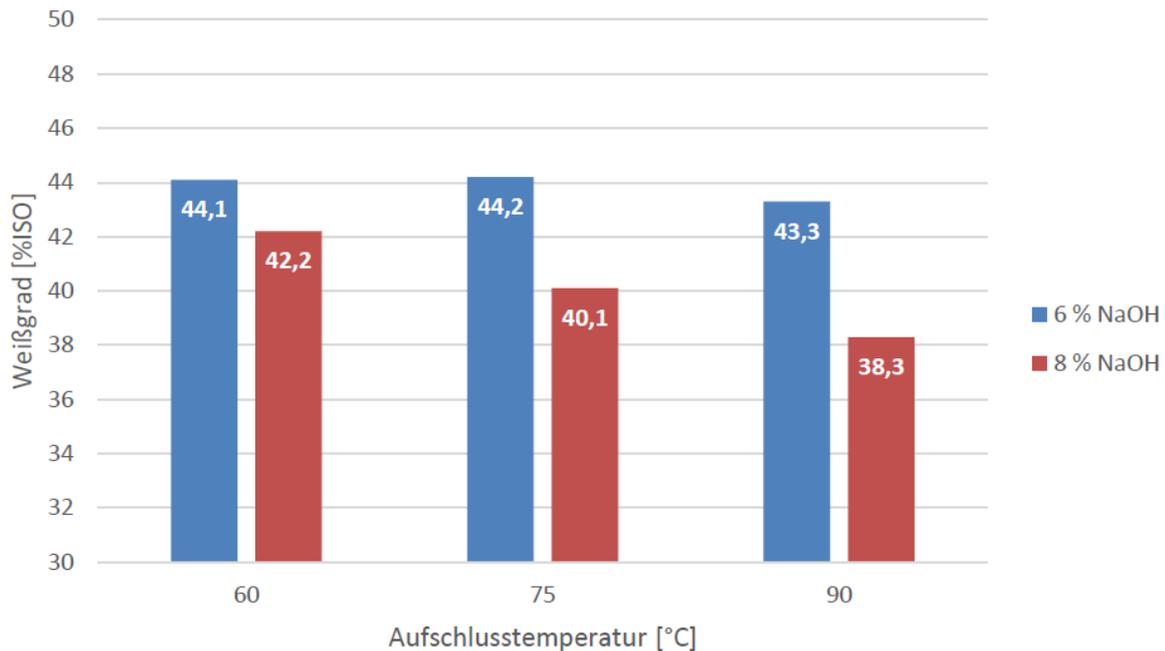


Abbildung 37: Weißgrad in Abhängigkeit von der Aufschlussstemperatur

Eine weitere wichtige Zielgröße bei diesen Untersuchungen war der Weißgrad der erzeugten Faserstoffe. Wie in Abbildung 37 dargestellt, wurden in dieser Versuchsreihe Weißgrade von bis zu 44,2 %ISO erreicht. Im Vergleich mit anderen Hochausbeuteverfahren, wie z. B. der Carbonat- (Heizmann, 2017) oder der Dampfdruckaufschluss (Block-Gruppe, 2019), liegen die Weißgrade aus dem APMP-Aufschluss um 20 bis 30 Einheiten höher. Auch der NACO- oder SodaLight-Aufschluss von Weizenstroh lieferte nur Weißgrade von 23 bis 25 %ISO, wie Untersuchungen von Steffen (2020) zeigten. Für die Herstellung von bleichbaren Faserstoffen aus Einjahrespflanzen bedeuten derart niedrige Weißgrade einen enormen, u. U. nicht wirtschaftlichen Bleichaufwand. Der APMP-Aufschluss liefert hingegen Faserstoffe in hoher Ausbeute bei gleichzeitig hohem Weißgrad. Es muss an dieser Stelle aber erwähnt werden, dass mit Erhöhung des NaOH-Einsatzes auf 8 % der Weißgrad deutlich abnimmt. Bei 90 °C liegt dieser um 5 Punkte niedriger als beim Einsatz von 6 % NaOH. Dieses Phänomen ist allgemein unter dem Begriff „Alkalivergilbung“ bekannt. Alkalivergilbung beschreibt die Änderung des Farbtons bzw. des Weißgrads von Zellstoffen bei Einwirkung verdünnter Lösungen von verschiedenen alkalisch reagierenden Chemikalien, insbesondere Natronlauge. Obwohl beim APMP-

Aufschluss der Einsatz von H₂O₂ genau diesem Effekt entgegenwirken soll, kann es sein, dass ein H₂O₂/NaOH-Verhältnis von 3 %/8 % nicht ausreicht, um eine Alkalivergilbung des Faserstoffes zu verhindern.

In den Abbildungen 36 und 37 sind noch einmal die Ausbeuten sowie die Weißgrade der erzeugten APMP-Hochausbeutefaserstoffe in Abhängigkeit von Aufschlussstemperatur und NaOH-Einsatzmenge dargestellt.

Neben Faserstoffausbeute und Weißgrad sollten auch die Papierfestigkeiten der erzeugten Faserstoffe untersucht werden. Hierfür wurden Rapid-Köthen-Prüfblätter mit einem Flächengewicht von 75 g/m² hergestellt und getestet. Es wurden vier Mahlpunkte definiert: ungemahlen, 2, 4 und 6 Minuten Mahlung in der Jokro-Mühle. Auch das Entwässerungsverhalten der Faserstoffe wurde anhand der Mahlgradprüfung untersucht. Zur Vereinfachung werden nur folgende Papiereigenschaften dargestellt und diskutiert:

- spezifisches Volumen (Bulk)
- Zugfestigkeit (Tensile)
- Durchreißfestigkeit (Tear)
- Berstfestigkeit (Burst)
- Luftdurchlässigkeit (Gurley)

Die vollständigen Prüfprotokolle finden sich im Anhang. Dort gibt es auch Informationen zu den optischen Papiereigenschaften, wie Opazität und Absorptions- und Lichtstreuoeffizient. Abbildung 38 zeigt die Mahlgrade der APMP-Faserstoffe aus dieser Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer.

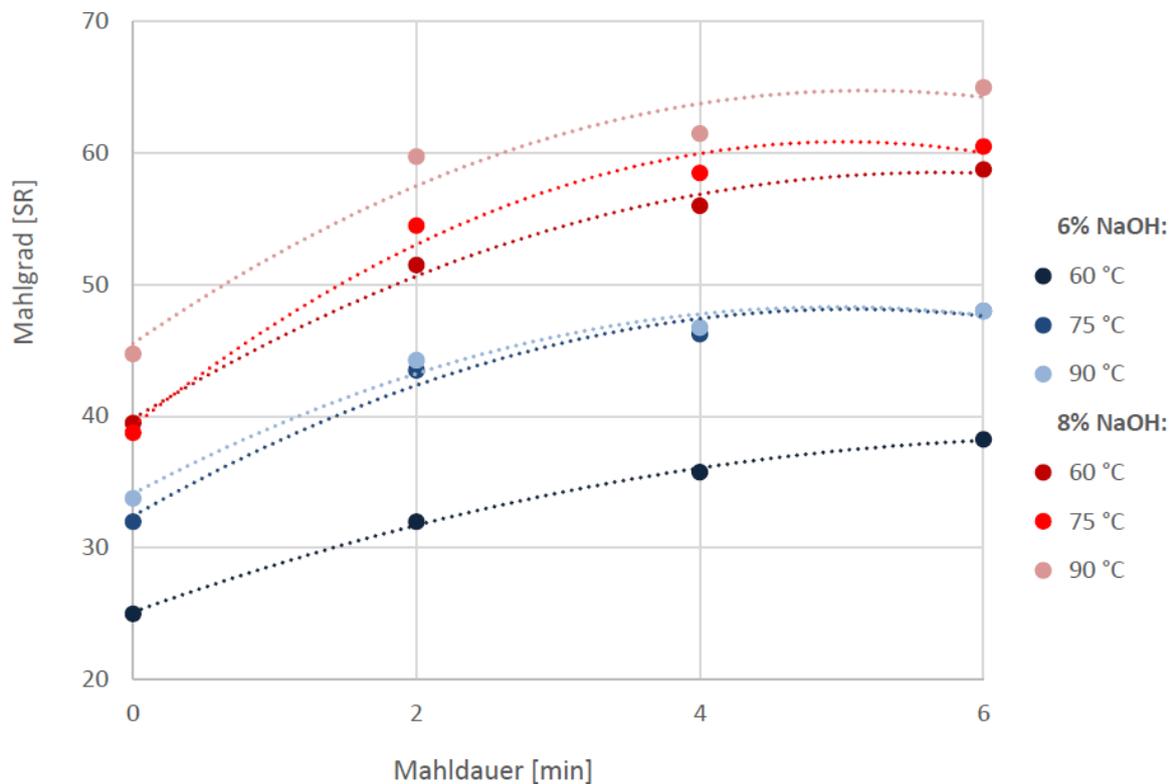


Abbildung 38: Mahlgrade der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer

Sehr deutlich zu erkennen ist, dass insbesondere die Faserstoffe, bei denen 8 % NaOH eingesetzt wurde, hohe Mahlgrade von bis zu 65 °SR nach nur 6 min Mahlung erreichen. Bei einem Einsatz von 6 % NaOH liegen die Mahlgrade bei maximal 48 °SR. Die Entwicklung hoher Mahlgrade nach kurzer Mahldauer bzw. niedriger Mahlintensität ist charakteristisch für Faserstoffe aus Einjahrespflanzen (Guo et al., 2009). Heizmann (2017) erreichte nach 6-minütiger Mahlung seiner Carbonat-Hochausbeutefaserstoffe aus Weizenstroh Mahlgrade von bis zu 54 °SR. Diese Eigenschaft ist zum einen ein großer Vorteil von Faserstoffen aus Einjahrespflanzen. Im Vergleich zu Faser- bzw. Zellstoffen aus Holz wird nur ein Bruchteil (ca. 1/3) an Mahlintensität, also Mahlenergie benötigt, um die gewünschten Papiereigenschaften zu entwickeln (Steffen, 2020). Zum anderen stehen hohe Mahlgrade für einen hohen Entwässerungswiderstand. Dieser ist vor allem in der Siebpartie einer Papiermaschine entscheidend für die Entwässerungs- und somit Laufgeschwindigkeit. Daher muss bei der Mahlung von Faserstoffen aus Einjahrespflanzen sehr darauf geachtet werden, nicht zu schnell über das Ziel hinaus zu schießen. Die

Abbildungen 39 bis 42 zeigen die physikalischen Eigenschaften der erzeugten Faserstoffe aus der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad.

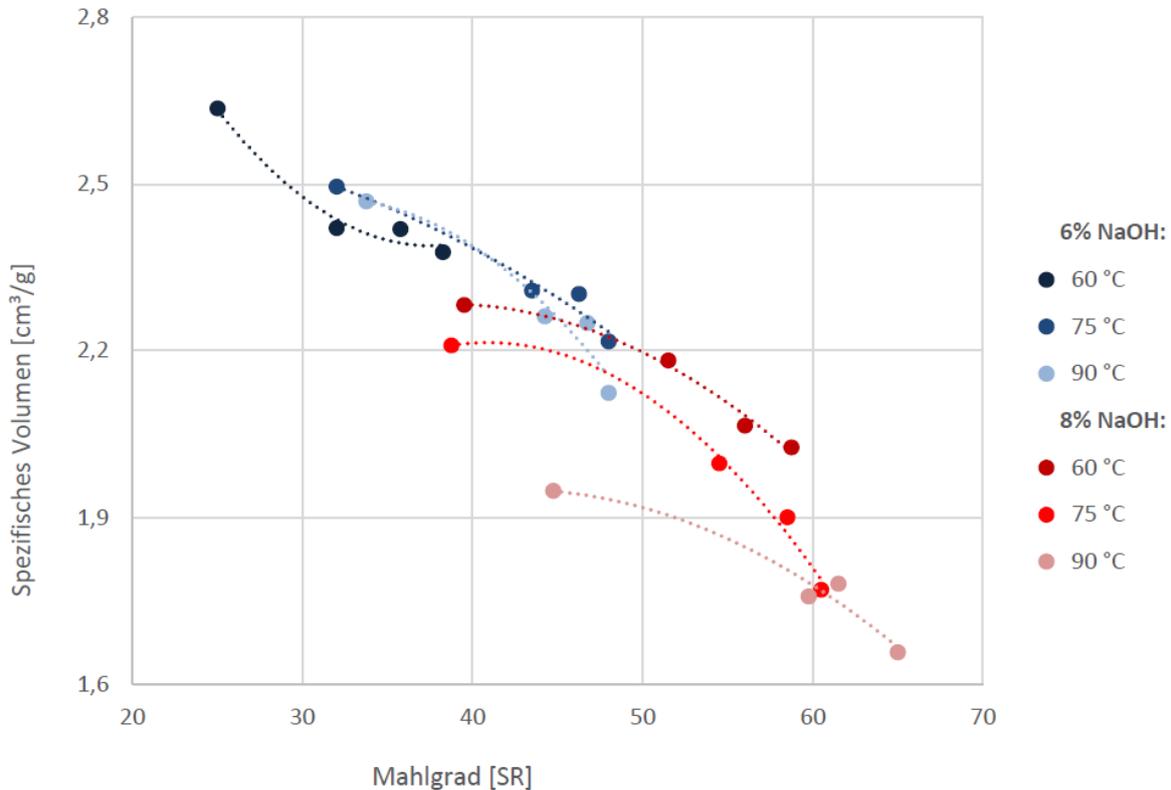


Abbildung 39: Spezifisches Volumen der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Das spezifische Volumen der erzeugten Faserstoffe nimmt wie zu erwarten mit der Mahldauer ab. Nach 6 min Mahlung sinkt das spezifische Volumen bei der Versuchsreihe mit 8 % NaOH von 2,3 cm³/g auf bis zu 1,7 cm³/g ab. Die Faserstoffe aus dieser Reihe sind insgesamt dichter als die Faserstoffe aus der Reihe mit 6 % NaOH. Vermutlich ist der Aufschlussgrad beim Einsatz von 8 % NaOH höher und die Fasern lassen sich besser bei der Blattbildung verdichten.

Das spezifische Volumen ist ein wichtiger Parameter von Papier, insbesondere für grafische Papiere bzw. Druckerzeugnisse. Eine Verringerung des spezifischen Volumens, mit anderen Worten eine Erhöhung der Dichte, macht das Blatt glatter, glänzender, weniger opak und dunkler. Ein hohes spezifisches Volumen ist bei saugfähigen Papieren, wie beispielsweise

Hygienepapiere und Tissue, wünschenswert. Bei Druckpapieren hingegen wird ein geringeres spezifisches Volumen bevorzugt (PaperOnWeb, 2020).

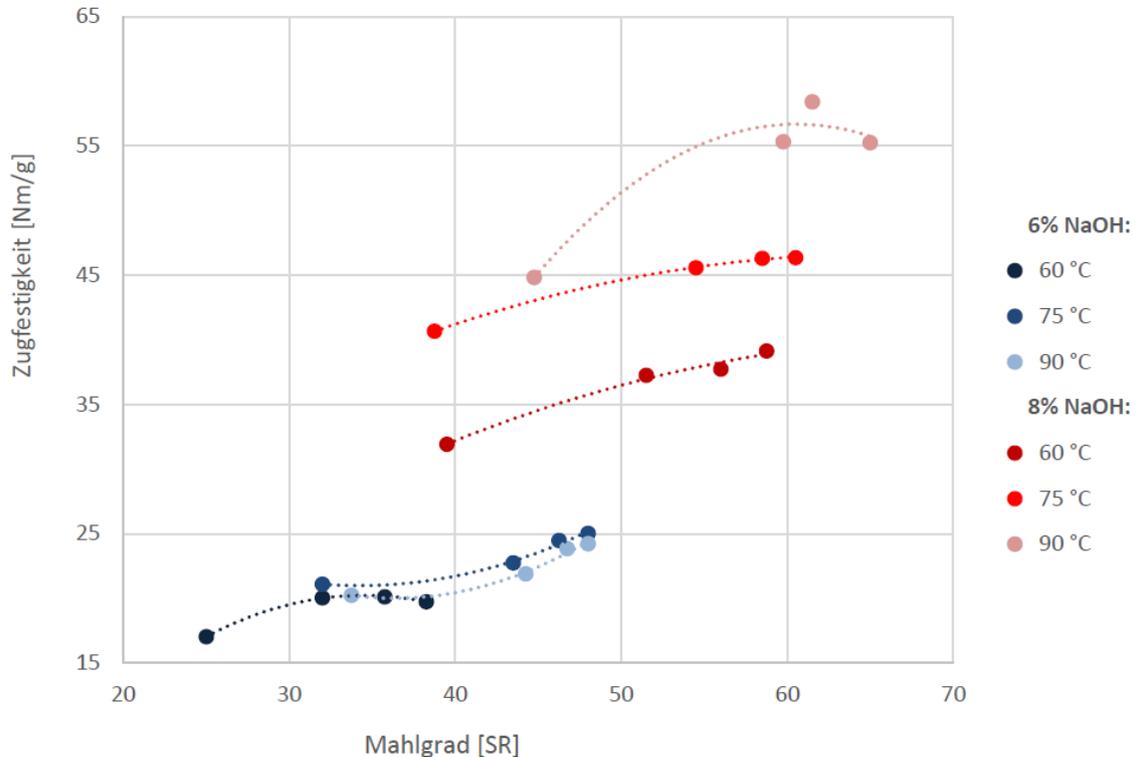


Abbildung 40: Zugfestigkeit der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Abbildung 40 zeigt den Tensile-Index, als Maß für die Zugfestigkeit, in Abhängigkeit vom Mahlgrad der erzeugten Faserstoffe. Deutlich zu erkennen ist, dass die Faserstoffe aus den Versuchen mit 8 % NaOH ein viel höheres Festigkeitsniveau erreichen als die Faserstoffe aus den Versuchen mit 6 % NaOH. Dort lag der höchste Wert bei nur 25 Nm/g, während die 8 %-Faserstoffe Werte für den Tensile von bis zu 58 Nm/g erreichen. Die Zugfestigkeit kann als potenzieller Indikator für die Widerstandsfähigkeit gegen Abrisse auf der Papiermaschine oder beim Drucken oder Verarbeiten des Papiers verwendet werden. Für die Verwendung von Faserstoffen für die Erzeugung von grafischen Papieren gibt es keine allgemeingültigen Richtwerte für die Zugfestigkeit bzw. den Tensile. Sicher ist allerdings, dass Werte von unter 30 Nm/g für diesen Anwendungszweck nicht ausreichend sein werden.

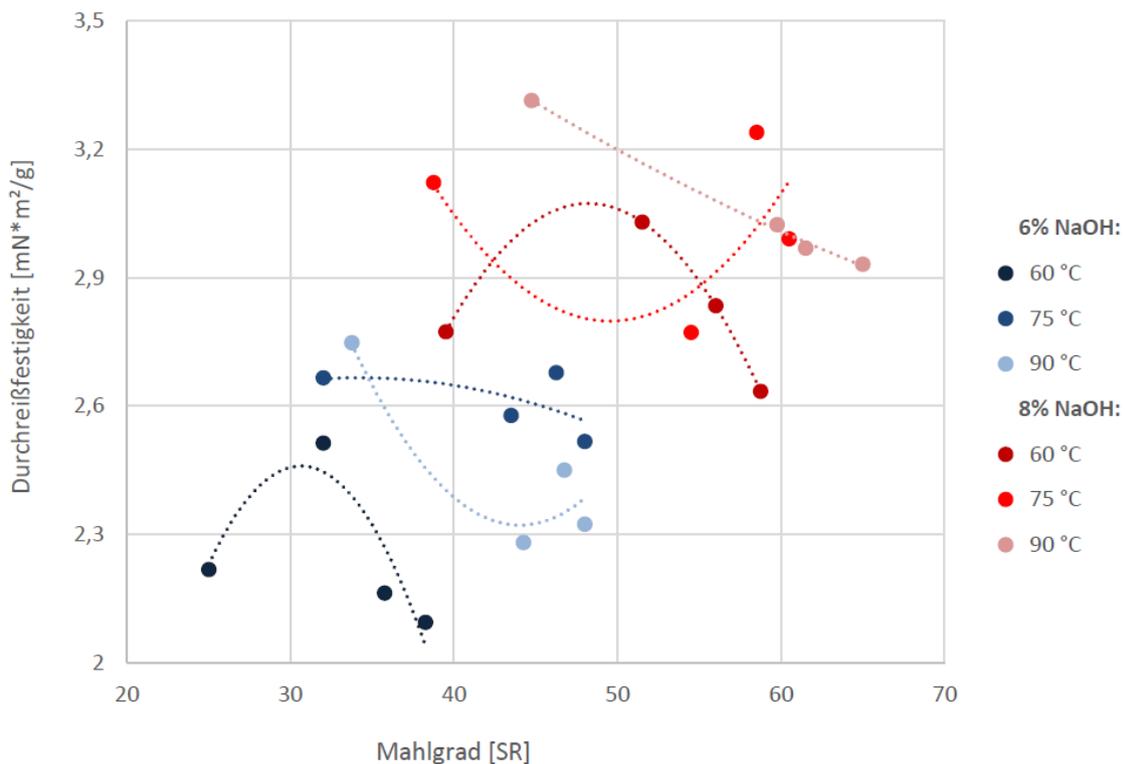


Abbildung 41: Durchreißfestigkeit der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Der Tear-Index, als Maß für die Durchreißfestigkeit, gibt das Verhalten von Papier in verschiedenen Anwendungssituationen an, wie z. B. bei der Bewertung der Bahnlaufeigenschaften (Runnability), der Qualitätskontrolle von Zeitungsdruckpapier und der Charakterisierung der Widerstandsfähigkeit von Verpackungspapieren, bei denen die Fähigkeit, Stöße zu absorbieren, von entscheidender Bedeutung ist. Die Faserlänge und die Bindung zwischen den Fasern sind beides wichtige Faktoren für die Reißfestigkeit. Die Tatsache, dass längere Fasern die Reißfestigkeit verbessern, ist allgemein bekannt. Die Erklärung ist einfach: längere Fasern neigen dazu, die Belastung auf mehr Fasern und mehr Bindungen zu verteilen, während kurze Fasern die Belastung auf einen kleineren Bereich konzentrieren (PaperOnWeb, 2020). Wie zuvor bei der Zugfestigkeit, ist auch beim Tear der erzeugten Papiere eine deutliche Abstufung zwischen 6 % und 8 % NaOH-Einsatz (siehe Abb. 28) zu erkennen. Der höchste Wert für den Tear-Index wurde bei einer Aufschlusstemperatur von 90 °C und einer NaOH-Einsatzmenge von 8 % mit 3,3 mN*mm²/g erzielt. Es handelt sich dabei um den ungemahlene Faserstoff.

Da die Faserlänge von Weizenstrohfasern mit durchschnittlich 1,48 mm in etwa nur halb so lang ist, wie die von Nadelholz mit 3,0 mm (Hurter, 2001), ist auch die Durchreißfestigkeit von Weizenstrohfasern bzw. -papieren deutlich niedriger. Ungebleichte, gemahlene Nadelholzkraftzellstoffe erreichen Tear-Indizes von bis zu 15 mN*mm²/g, was fast fünfmal so hoch wie der Tear-Index des Weizenstroh-APMP-Faserstoffes ist. Auch industriell erzeugte Soda-Weizenstrohzellstoffe erreichen nur unwesentlich höhere Tear-Indizes im Bereich von 4 mN*mm²/g (Salehi, 2014; Steffen u. Kordsachia, 2019). Charakteristisch für Faserstoffe aus Einjahrespflanzen ist auch, dass sie über die Mahlung schnell und deutlich an Durchreißfestigkeit verlieren. Auch hier kann also die vergleichsweise „leichte“ Mahlbarkeit von Faserstoffen aus Einjahrespflanzen zum Verhängnis werden. Üblicherweise liegen geforderte Werte für die Durchreißfestigkeit bei der Herstellung von Büropapier (80 g/m²) zwischen 500 und 600 mN (PaperOnWeb, 2020). In dieser Versuchsreihe lag der höchste Wert für die Durchreißfestigkeit bei knapp 260 mN (siehe Anhang). Folglich kann die Durchreißfestigkeit der nach dem APMP-Verfahren hergestellten Faserstoffe als deutlicher Schwachpunkt ausgemacht werden.

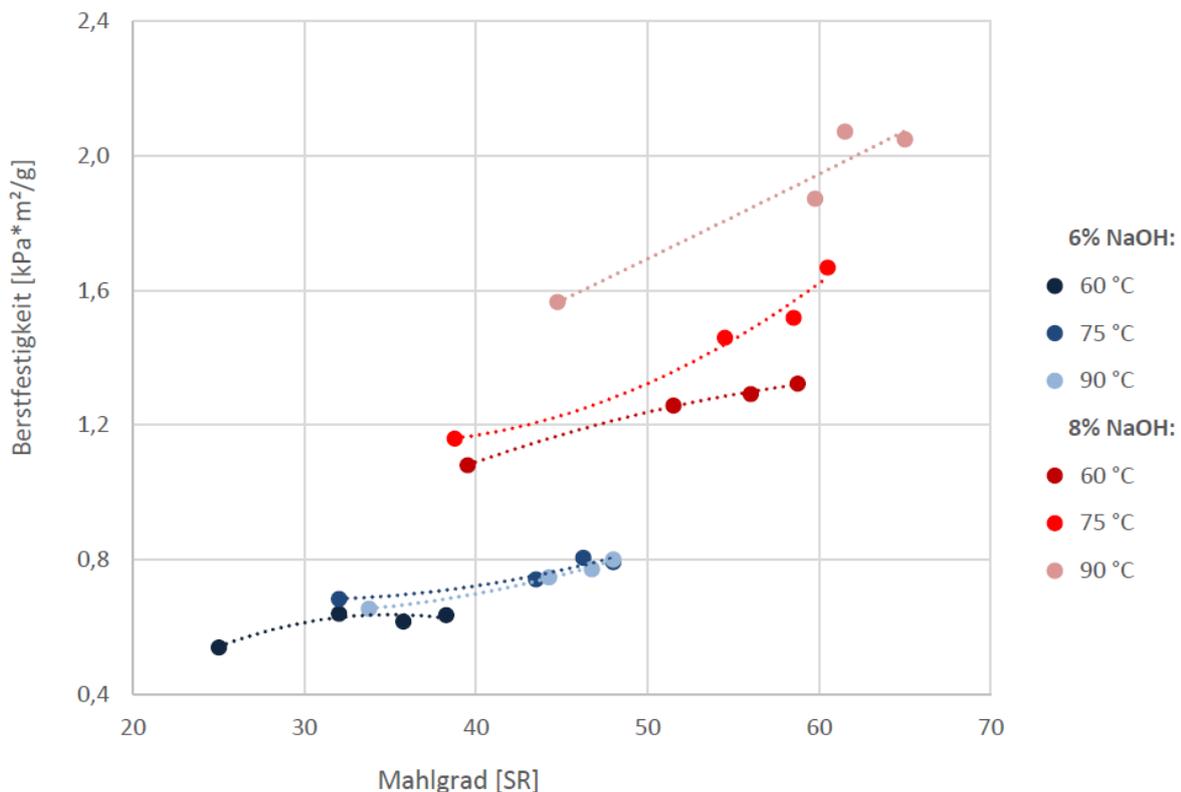


Abbildung 42: Berstfestigkeit der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Der Burst-Index, als Maß für die Berstfestigkeit, gibt an, wie viel Druck ein Papier aushalten kann, bevor es reißt. Diese Festigkeitseigenschaft ist vor allem für Sackpapiere wichtig. Berst- und Zugfestigkeit von Faserstoffen bzw. Papieren verhalten sich oft sehr ähnlich zueinander. So lässt sich gut erklären, warum es auch beim Burst-Index eine deutliche Abgrenzung zwischen den 6 % NaOH-Faserstoffen und den 8 % NaOH-Faserstoffen gibt. Letztere erreichen auch beim Burst die höchsten Werte von bis zu 2,1 kPa*m²/g. Heizmann (2017) erzielte bei der Herstellung von Hochausbeutefaserstoffen aus Weizenstroh, ebenfalls mit 8 % NaOH-Einsatz, Burst-Indizes von bis zu 3,5 kPa*m²/g. Üblicherweise liegen geforderte Werte für die Berstfestigkeit bei der Herstellung von Büropapier (100 g/m²) zwischen 250 und 300 kPa (PaperOnWeb, 2020). In dieser Versuchsreihe lag der höchste Wert für die Berstfestigkeit bei 162 kPa (siehe Anhang). Folglich scheint auch die Berstfestigkeit ein Schwachpunkt der nach dem APMP-Verfahren hergestellten Faserstoffe zu sein.

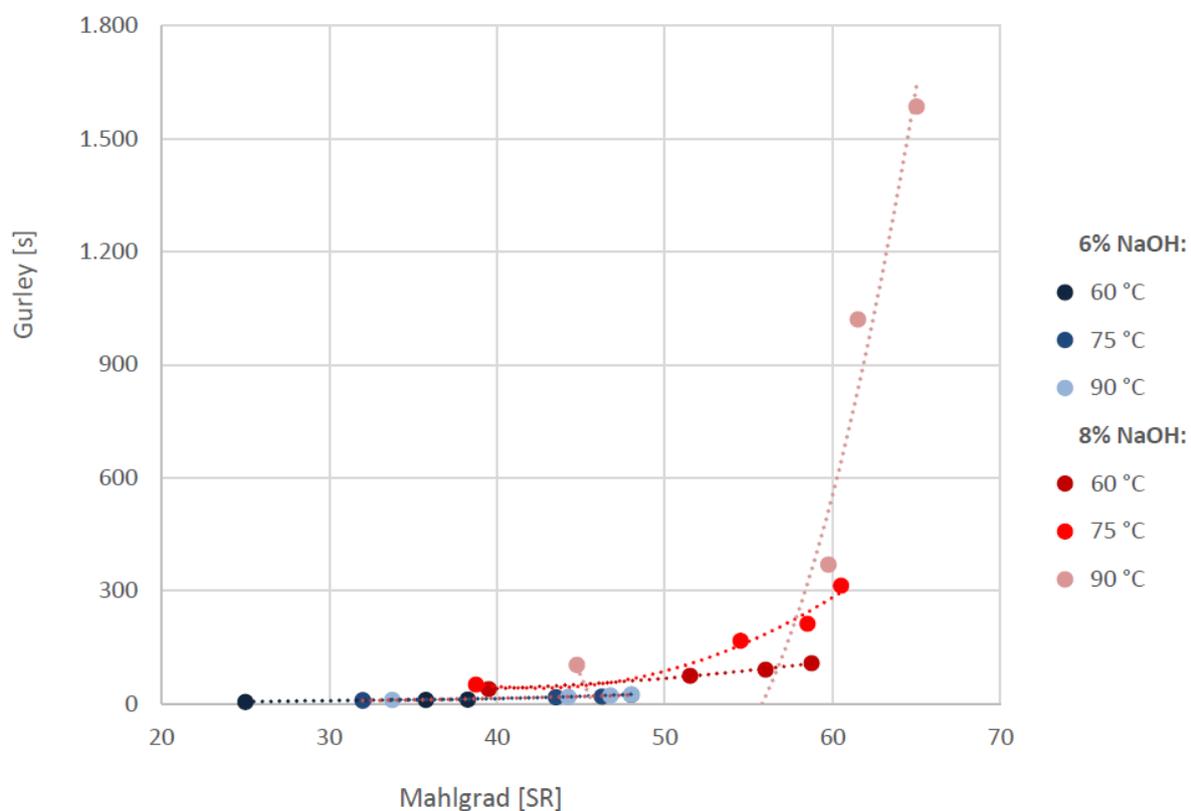


Abbildung 43: Gurley-Wert (Luftdurchlässigkeit) der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Zuletzt soll noch der Gurley, als Maß für die Luftdurchlässigkeit, der hergestellten APMP-Faserstoffe betrachtet werden. Die Luftdurchlässigkeit oder Porosität ist ein kritischer Faktor bei der Herstellung von Druckpapieren, insbesondere aber auch von Filter- und Sackpapieren. Sie kann auch die Fähigkeit des Papiers beschreiben, Druckfarben aufzunehmen. Sie kann auch ein Faktor bei der Vakuumzuführung des Papiers in einer Druckmaschine sein.

In Abbildung 43 ist sehr gut zu erkennen, dass bei allen Faserstoffen aus dieser Versuchsreihe über die Mahlung der Gurley zunimmt, d. h. die Luftdurchlässigkeit abnimmt. Während die 6 % NaOH-Faserstoffe auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau von bis zu 25 s verbleiben, erreicht der 8 % NaOH-Faserstoff bei einer Aufschlussstemperatur von 90 °C Werte von bis zu 1.586 s. Während dieser Faserstoff die höchsten Festigkeitswerte (Tensile, Tear und Burst) erreicht, scheint es gleichzeitig besonders kritisch zu sein, diesen Faserstoff zu weit bzw. überhaupt zu mahlen, da nicht nur der Mahlgrad problematisch hohe Werte von bis zu 65 °SR erreicht, sondern auch das Papier sehr schnell nahezu vollständig luftundurchlässig wird.

In der zweiten Versuchsreihe wurde zur Ermittlung des Einflusses von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) dessen Einsatzmenge erhöht. In der ersten Versuchsreihe wurde konstant 3 % H₂O₂ eingesetzt. Im folgenden Abschnitt wurde sowohl 3 als auch 4 und 5 % H₂O₂ eingesetzt. Die Variation des H₂O₂-Einsatzes wurde zum einen mit 6 % NaOH und zum anderen mit 8 % NaOH vollzogen. Die Aufschlussbedingungen und -ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 9: Aufschlussparameter und -ergebnisse bei unterschiedlichen Peroxid- und NaOH-Einsätzen

Versuch		APMP5	APMP7	APMP8
H₂O₂-Einsatz	[%]	3	4	5
pH_A		12,0	11,7	11,4
pH_E		8,7	8,4	8,1
H₂O₂-Verbrauch	[%]	n. b. ²	n. b.	95,3
Splittergehalt	[%] ¹	2,2	2,3	2,2
Ausbeute	[%]	85,2	86,0	84,2
Weißgrad	[%ISO]	43,3	45,4	46,2

konstant: Stoffmenge: 150 g (atro); Stoffdichte: 12 %; NaOH-Einsatz: 6 %; Temperatur: 90 °C; Verweilzeit: 90 min.

1: bezogen auf Ausbeute.

2: n. b.: nicht bestimmt.

Versuch		APMP6	APMP9	APMP10
H₂O₂-Einsatz	[%]	3	4	5
pH_A		12,3	12,3	12,1
pH_E		10,0	9,8	9,6
H₂O₂-Verbrauch	[%]	n. b. ²	100	99,9
Splittergehalt	[%] ¹	1,4	1,2	1,1
Ausbeute	[%]	77,2	80,2	80,2
Weißgrad	[%ISO]	38,3	37,8	37,6

konstant: Stoffmenge: 150 g (atro); Stoffdichte: 12 %; **NaOH-Einsatz: 8 %**; Temperatur: 90 °C; Verweilzeit: 90 min.

1: bezogen auf Ausbeute.

2: n. b.: nicht bestimmt.

Grundsätzlich liegt beim Einsatz von 6 % NaOH eine höhere Faserstoffausbeute vor als beim Einsatz von 8 % NaOH, was darauf zurückzuführen ist, dass der Aufschlussgrad von Fasern und die damit verbundenen Ausbeuteverluste mit steigendem pH-Wert zunehmen. Die Erhöhung des NaOH-Einsatzes führt zudem zu einer Abnahme des Weißgrades, da eine stärkere Zersetzung des H₂O₂ stattfindet, was eine Alkalivergilbung zur Folge hat. Gleichzeitig steigen die Festigkeitswerte der Fasern mit Erhöhung der NaOH Menge bzw. mit Erhöhung des Aufschlussgrades, da dadurch die Faser-Faser-Bindungen stärker werden.

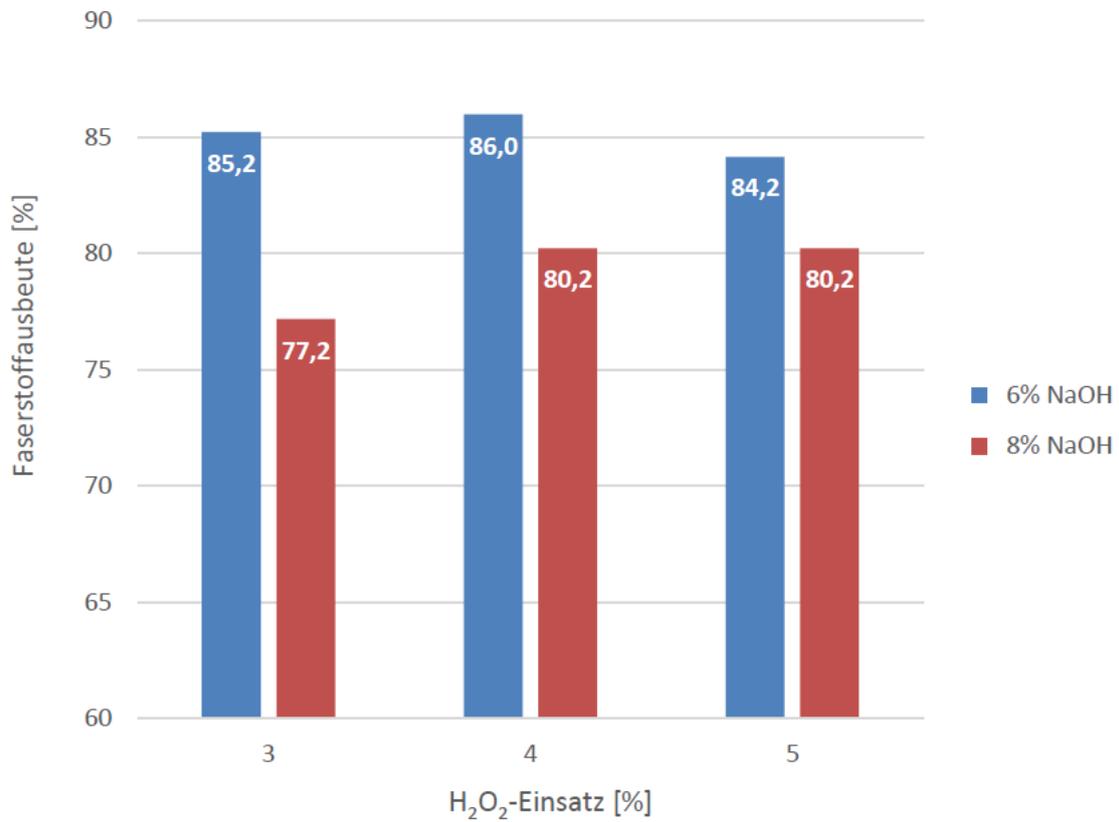


Abbildung 44: Faserstoffausbeute in Abhängigkeit vom Peroxideinsatz

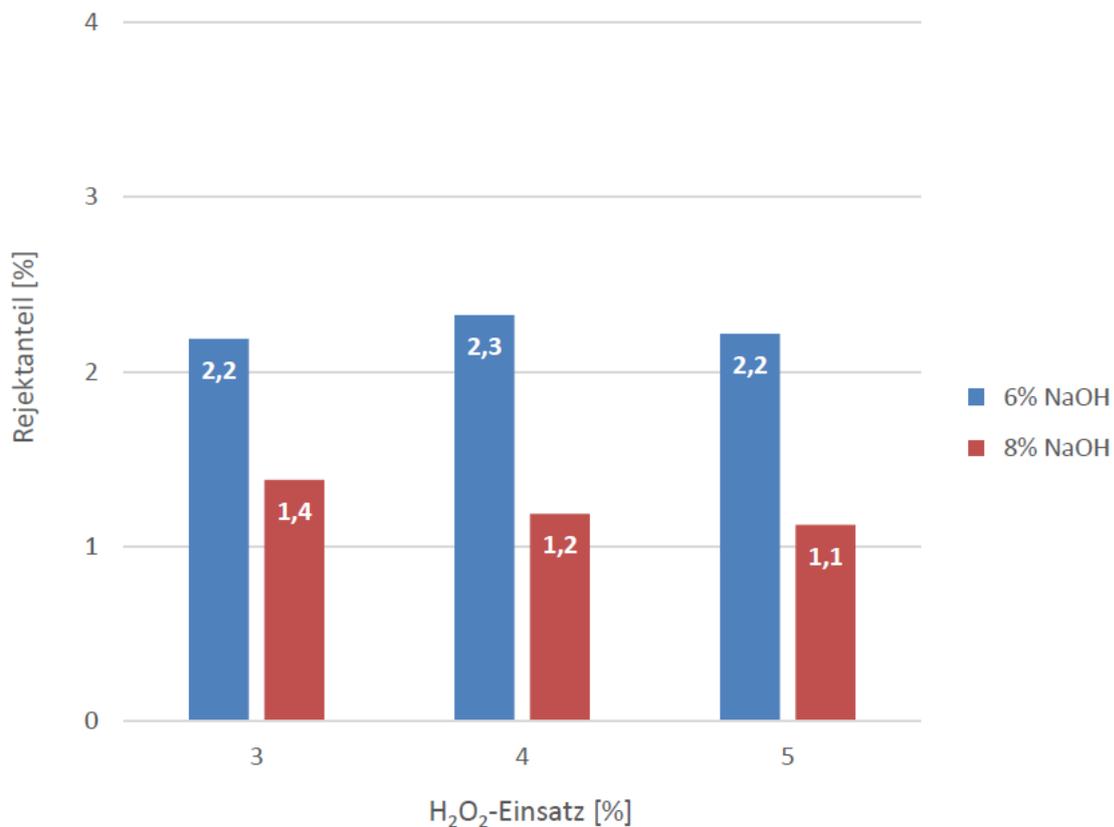


Abbildung 45: Rejektanteil in Abhängigkeit vom Peroxideinsatz

In Abbildung 44 zeigt sich bei einem Einsatz von 6 % NaOH ein geringer Einfluss des H₂O₂-Einsatzes auf die Faserstoffausbeute. Die Ausbeute steigt zunächst um 0,8 Punkte auf 86 % und sinkt dann bei einem H₂O₂-Einsatz von 5 % wieder auf 84,2 %. Der Rejektanteil bei einem Einsatz von 6 % NaOH verhält sich ähnlich. Die Werte liegen zwischen 2,2 und 2,3 %. Faserstoffausbeute und Rejektgehalt bleiben also beide relativ unbeeinflusst von der Erhöhung der H₂O₂-Menge. Dies scheint insofern sinnig, da das Wasserstoffperoxid beim APMP-Aufschluss primär eingesetzt wird, um der Alkalivergiblung entgegenzuwirken und nicht, um den Aufschlussgrad zu verbessern.

Beim Einsatz von 8 % NaOH erhöht sich die Faserstoffausbeute zunächst mit der Erhöhung der H₂O₂-Menge von 77,2 auf 80,2 %. Bei einer weiteren Erhöhung des Peroxideinsatzes auf 5 % bleibt die Ausbeute allerdings unverändert (siehe Abb. 31). Der Splittergehalt hingegen nimmt mit Zunahme der H₂O₂-Menge stetig ab. Insgesamt sinkt der Rejektanteil von 1,4 auf 1,1

%. Dieser Unterschied von 0,3 Prozentpunkten erscheint allerdings nicht besonders groß, könnte sogar auf Messschwankungen zurückzuführen sein.

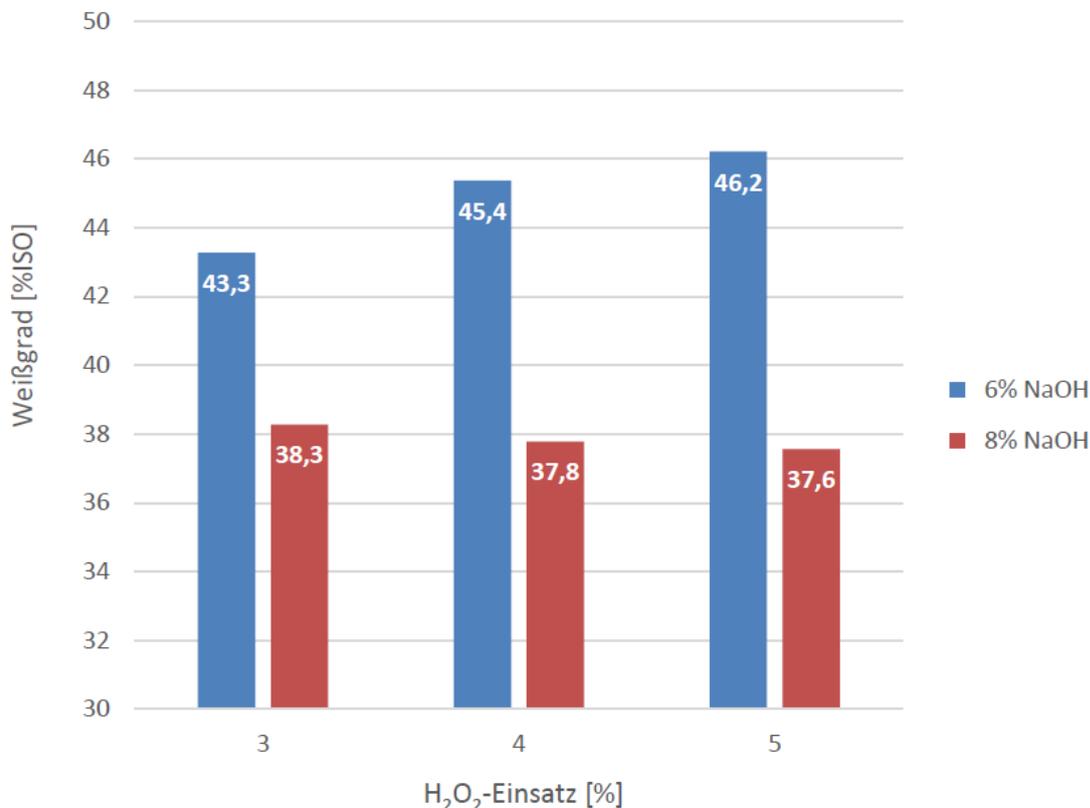


Abbildung 46: Weißgrad in Abhängigkeit vom Peroxideinsatz

In Bezug auf den Weißgrad liegen allerdings aussagekräftigere Werte vor. Beim Einsatz von 6 % NaOH nimmt dieser mit Erhöhung der H₂O₂-Menge stetig zu. Insgesamt steigt so der Weißgrad von 43,3 %ISO auf bis zu 46,2 %ISO an. Beim Einsatz von 8 % NaOH wiederum weist die Erhöhung der H₂O₂-Menge wenig Einfluss auf den Weißgrad auf. Hier ändert sich der Weißgrad um nur 0,7 Einheiten. Daraus folgt, dass mit 6 % NaOH der Weißgrad durch Erhöhung der H₂O₂-Menge verbessert werden kann, während ein Bleicheffekt bei 8 % nicht zu erkennen ist. Positiv gedeutet werden kann lediglich, dass durch den Mehr-einsatz von Peroxid, der Weißgradabfall nicht ganz so stark ausfällt. Man könnte hier sogar schon von einer Weißgradstabilisierung durch das Peroxid sprechen.

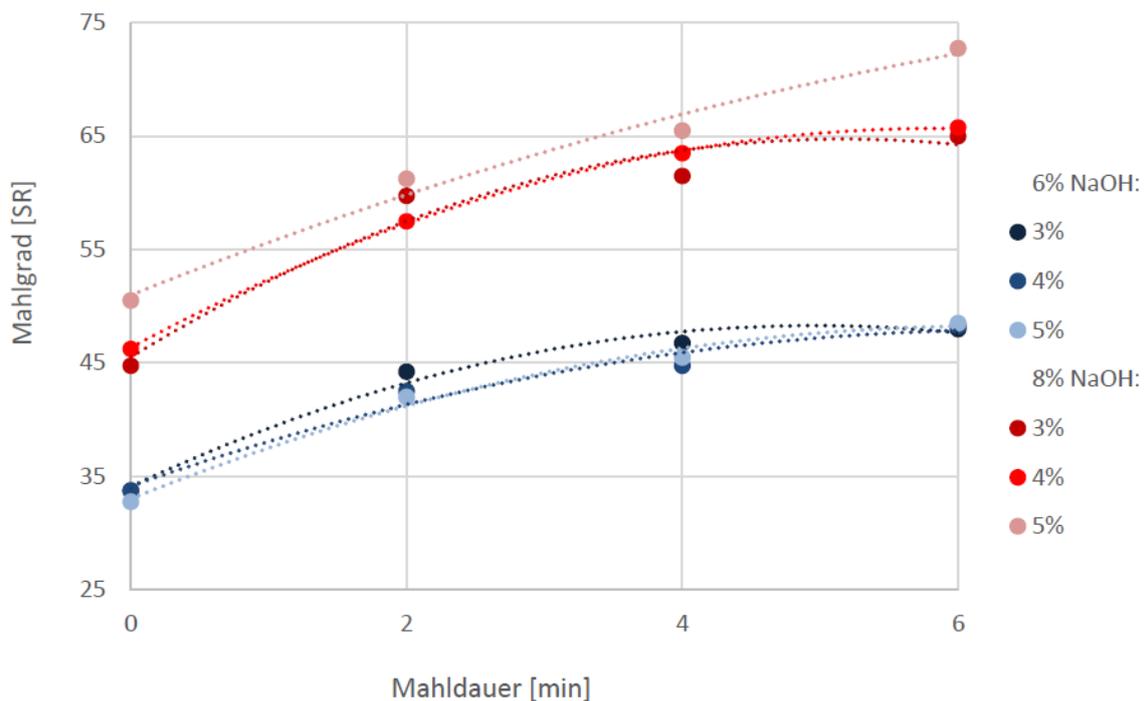


Abbildung 47: Mahlgrade der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer

In Abbildung 47 sind die Mahlgrade der Fasern der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer dargestellt. Wie zuvor wurden auch hier bei einem Einsatz von 8 % NaOH deutlich höhere Mahlgrade erzielt. Hier lag schon vor der Mahlung (0 min) bei einem 3 %igen H₂O₂-Einsatz ein Mahlgrad von 45 °SR vor, welcher ein vergleichsweise guter Wert bezüglich des Entwässerungsverhalten der Fasern ist. Bei 5 % H₂O₂ liegt der Mahlgrad schon bei 51 °SR, was aber noch in einem vertretbaren Bereich liegt.

Allerdings nimmt mit der fortschreitenden Mahldauer der Mahlgrad soweit zu, dass er schon nach 2 min Mahlung Werte um 60 °SR aufweist. Nach 6 min sind die Werte eindeutig zu hoch mit Mahlgraden von knapp 73 °SR.

Beim Einsatz von 6 % NaOH hingegen liegt der Mahlgrad vor der Mahlung bei 3, 4 und 5 % H₂O₂-Einsatz zwischen 30 und 35 °SR und nimmt stetig bis zu einem Höchstwert von 49 °SR bei 5 % H₂O₂ nach 6 min Mahlung zu, welcher bei 8 % NaOH schon vor der Mahlung vorliegt. Dies hat zu bedeuten, dass bei 6 % NaOH sowohl zu Beginn als auch nach 2, 4 und 6 min Mahldauer akzeptable Mahlgrade vorliegen, während bei 8 % NaOH mit der Mahlung die

Mahlgrade in einen ungeeigneten Bereich steigen. Beim Einsatz von 8 % NaOH sollte daher überlegt werden, die Faserstoffe entweder gar nicht oder nur ganz kurz zu mahlen.

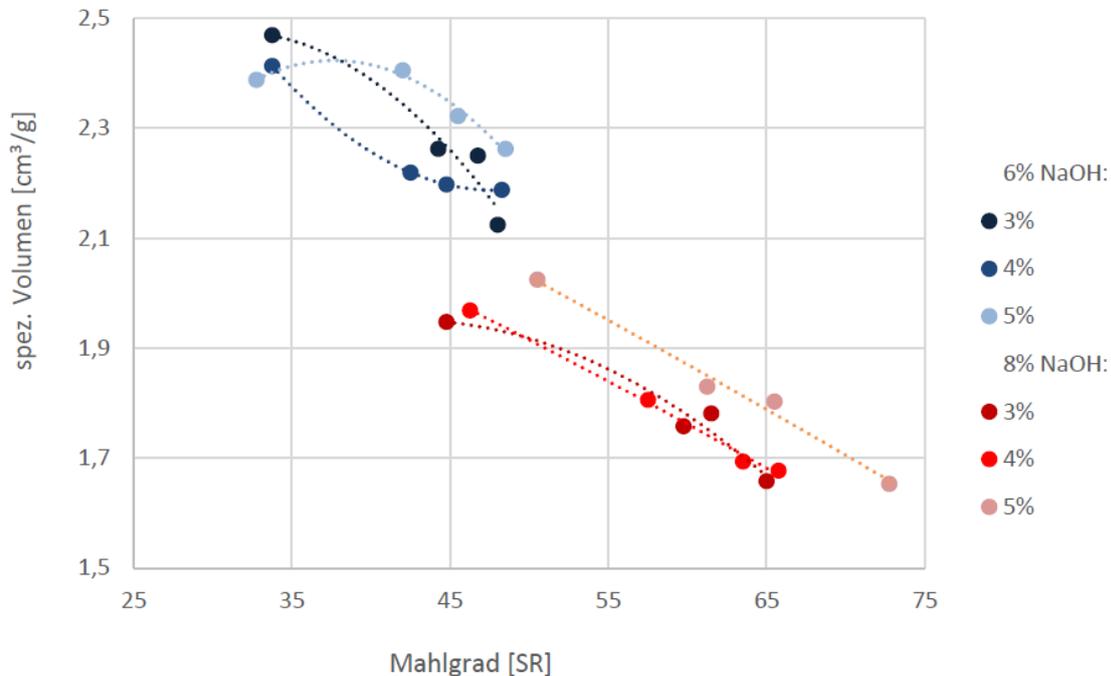


Abbildung 48: Spezifisches Volumen der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Der Mahlgrad hat einen direkten Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der erzeugten Faserstoffe. In Abbildung 48 wird dieser in Bezug auf das spezifische Volumen deutlich. Wie bereits erwähnt, nimmt das spezifische Volumen erwartungsgemäß mit der Mahl-dauer ab und ist in der Versuchsreihe mit 6 % NaOH grundsätzlich höher. In der Versuchsreihe mit 8 % NaOH liegt zu Beginn bei einem Einsatz von 5 % H₂O₂ ein spezifisches Volumen von 2,0 cm³/g vor und nach 6 min Mahlung, was einem Mahlgrad von etwa 73 SR^o entspricht, sinkt dies auf 1,65 cm³/g. Ein geringes spezifisches Volumen bedeutet in der Regel, dass das Blatt stärker verdichtet ist. Dadurch ist auch die Blattoberfläche glatter und somit besser bedruckbar. Diese Eigenschaft ist vor allem bei grafischen Papieren relevant.

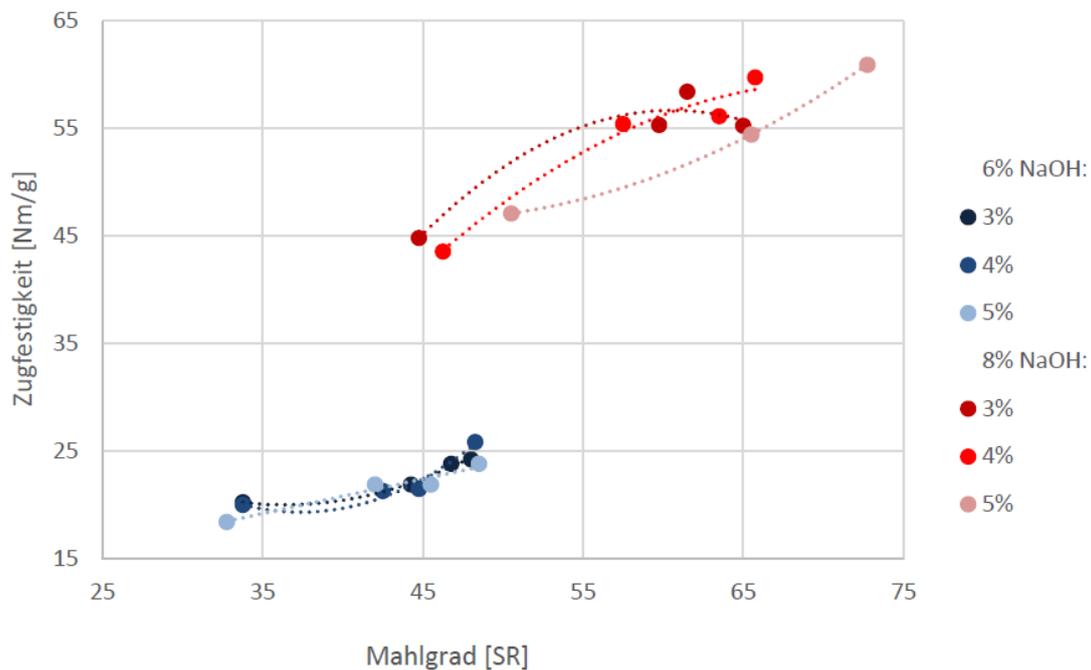


Abbildung 49: Zugfestigkeit der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

In Abbildung 49 sind die Zugfestigkeitseigenschaften der erzeugten Prüfblätter abgebildet. Hier zeichnet sich zum einen deutlich ab, dass mit 8 % NaOH wesentlich bessere Zugfestigkeiten erreicht werden können. Zum anderen wird deutlich, dass mit einem höheren Einsatz an H₂O₂ die Zugfestigkeit noch weiter gesteigert werden kann. So wurde bei 5 % H₂O₂-Einsatz ein Höchstwert von etwa 60,9 Nm/g erreicht. Im Vergleich dazu lag in der Versuchsreihe mit 6 % der Höchstwert bei 25,8 Nm/g, welcher sehr wahrscheinlich für den Anwendungsbereich Druckpapiere nicht ausreichend ist.

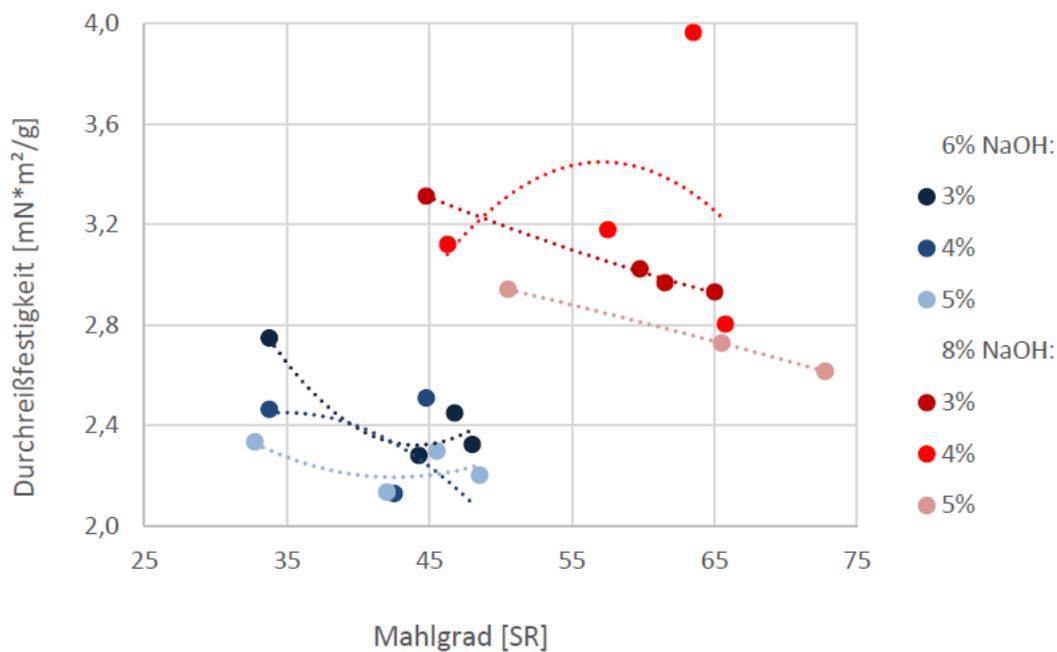


Abbildung 50: Durchreißfestigkeit der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Die Werte der Durchreißfestigkeit verhalten sich in Bezug auf den NaOH-Einsatz ähnlich wie bei der Zugfestigkeit (siehe Abb. 37). Beim Einsatz von 8 % NaOH ist die Durchreißfestigkeit deutlich höher als bei einem Einsatz von 6 % NaOH. Im Unterschied zur Zugfestigkeit nimmt allerdings die Durchreißfestigkeit mit dem Mahlgrad ab, da durch die Mahlung die Fasern gekürzt werden. Zudem wurden die höheren Werte mit 3 % und nicht mit 5 % H₂O₂ erzielt. Die Gründe hierfür erscheinen allerdings unklar. Denkbar ist, dass bei einem Einsatz von 3 % H₂O₂ die Fasern weniger weit aufgeschlossen wurden als bei 5 % H₂O₂. Daher reagieren sie anschließend weniger empfindlich auf die Mahlung, d. h. es tritt keine ganz so extreme Faserkürzung auf wie bei 5 % H₂O₂. Für diese Theorie spricht, dass bei einem Einsatz von 5 % H₂O₂ bei gleicher Mahldauer insgesamt höhere Mahlgrade erreicht werden (siehe Abb. 47). In Abbildung 50 in der Versuchsreihe 8 % NaOH und 4 % H₂O₂ ist ein Messwert auffallend hoch (63,5 °SR, 3,96 mN*m²/g). Vermutlich ist ein Messfehler der Grund für diesen Ausreißer. Obwohl das Messgerät für die Prüfung der Durchreißfestigkeit sehr empfindlich reagiert, d. h. gewisse Messschwankungen auftreten, liegt diese Abweichung außerhalb des Schwankungsbereichs des Geräts. Eine Möglichkeit wäre, diesen Wert nicht zu verwenden und für die Diskussion nur die anderen drei Messwerte zu verwenden. Viel besser wäre es natürlich, wenn

man die Messung wiederholt. Hierfür könnte das 5. Prüfblatt verwendet werden, was üblicherweise zu Beginn der Blattprüfung ausgemustert bzw. zurückgestellt wird.

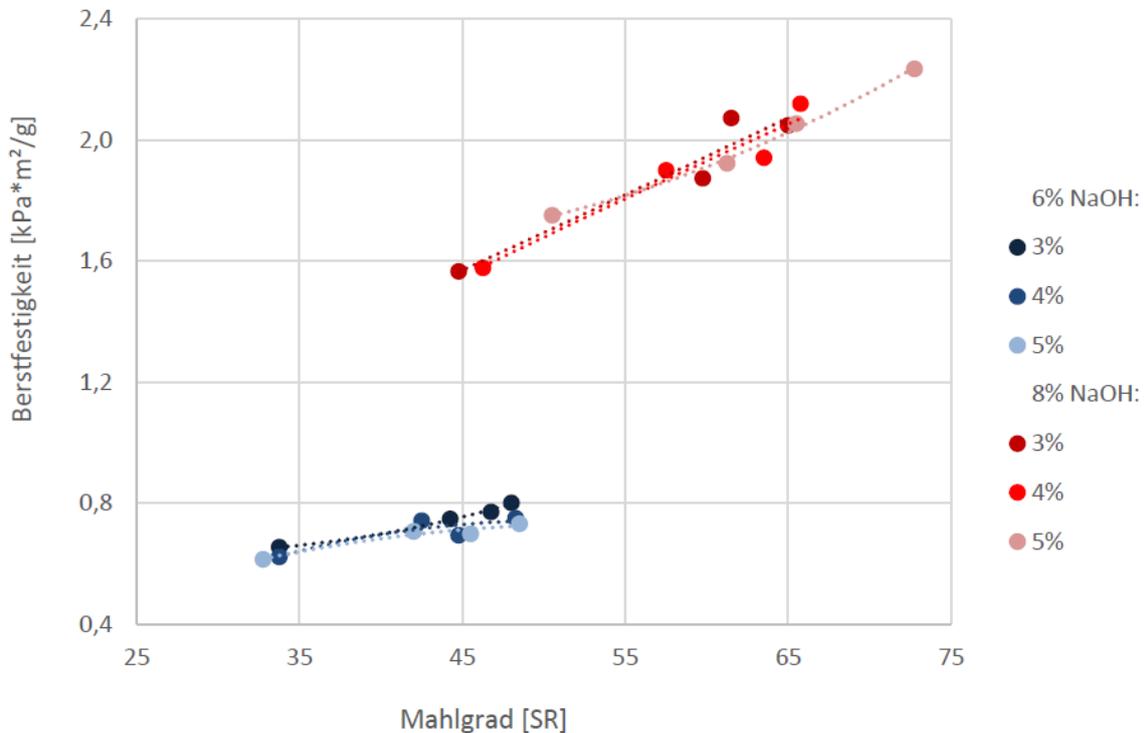


Abbildung 51: Berstfestigkeit der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

In Abbildung 51 ist die Berstfestigkeit der Prüfblätter aus der zweiten Versuchsreihe dargestellt. Sehr deutlich zu erkennen ist erneut die Abgrenzung zwischen den Versuchsreihen mit 6 und 8 % NaOH. Mit einem Einsatz von 6 % NaOH kommt man nicht ansatzweise an die gewünschten Berstfestigkeitswerte der Industrie, bspw. für Druckpapiere. Hier liegt der Höchstwert bei gerade einmal 0,8 kPa*m²/g. In der Versuchsreihe mit 8 % NaOH konnte mit einem Einsatz von 5 % H₂O₂ ein Höchstwert von 2,2 kPa*m²/g erzielt werden, was ungefähr einem Berstdruck von 175 kPa entspricht (siehe Anhang). Dieser Wert ist ebenfalls in Bezug auf die Herstellung von Druckpapier nicht ausreichen, da hier im Schnitt 250 - 300 kPa gefordert werden (PaperOnWeb, 2020).

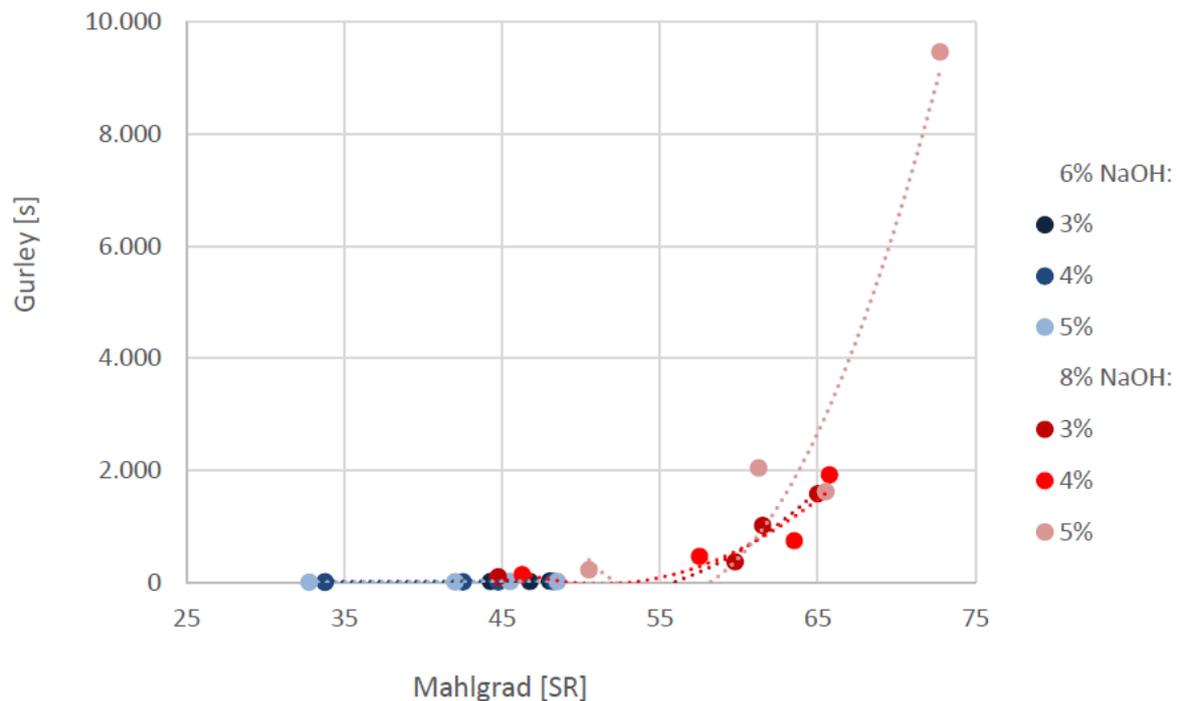


Abbildung 52: Gurley-Wert (Luftdurchlässigkeit) der zweiten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Als letzter Parameter wurde die Luftdurchlässigkeit der erzeugten Prüfblätter gemessen. In Abbildung 52 nimmt der sogenannte Gurley-Wert mit der Mahlung zu, was wiederum bedeutet, dass die Luftdurchlässigkeit abnimmt. In der Versuchsreihe mit 6 % NaOH bleiben die Werte unabhängig von der H₂O₂-Einsatzmenge auf einem relativ konstant niedrigen Niveau von max. 23 s. In der Versuchsreihe mit 8 % NaOH hingegen ist die Zunahme des Gurley-Wertes mit steigendem Mahlgrad deutlich zu erkennen. Darüber hinaus scheint sich an dieser Stelle auch der Einfluss des H₂O₂-Einsatzes klar abzusetzen, denn der Gurley-Wert nimmt mit der Zunahme an H₂O₂ rapide zu und erreicht einen Höchstwert von knapp 9.500 s bei 5 % H₂O₂. Papiere mit so hohen Gurley-Werten sind nahezu vollständig luftundurchlässig, was einen gravierenden Nachteil darstellen kann. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Darstellung des Verlaufs der Gurley-Werte über den Mahlgrad ein leicht verzerrtes Bild darstellen kann. Von den insgesamt 24 Messwerten liegt die Hälfte unterhalb von 30 s. Weitere 11 Werte liegen unterhalb von 2.000 s und nur ein Messwert liegt bei knapp 10.000 s. Insbesondere bei der Versuchsreihe mit 6 % NaOH entsteht so fälschlicherweise der Eindruck,

dass die Werte sich kaum unterscheiden. Dies liegt maßgeblich an der gewählten Skalierung (Achseneinteilung). Eine Möglichkeit dies zu umgehen, wäre eine Achsenunterbrechung. Leider gibt es bei MS Excel nicht die Möglichkeit eine solche Unterbrechung einzufügen.

In einer dritten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Aufschlussdauer untersucht. Hierfür wurde jeweils eine Dauer von 60, 90 oder 120 Minuten gewählt. Bei gleicher Dauer wurde zusätzlich die NaOH-Menge variiert (6 und 8 %). Die Temperatur mit 90 °C und der H₂O₂-Einsatz mit 5 % blieben in dieser Versuchsreihe konstant. Daraus ergab sich eine Reihe von 6 Versuchen. In Tabelle 9 sind die Aufschlussbedingungen und -ergebnisse dieser Versuchsreihe dargestellt.

Tabelle 10: Aufschlussparameter und -ergebnisse bei unterschiedlichen Verweilzeiten und NaOH-Einsätzen

Versuch		APMP 11	APMP 8	APMP 12
Verweilzeit	[min]	60	90	120
pH_A		11,7	11,4	11,7
pH_E		8,6	8,1	8,1
H₂O₂-Verbrauch	[%]	94,2	95,3	97,1
Splittergehalt	[%] ¹	2,5	2,2	4,2
Ausbeute	[%]	88,4	84,2	87,7
Weißgrad	[%ISO]	44,9	46,2	45,3

konstant: Stoffmenge: 150 g (atro); Stoffdichte: 12 %; **NaOH-Einsatz: 6 %**; H₂O₂-Einsatz: 5 %; Temperatur: 90 °C.
 1: bezogen auf Ausbeute.

Versuch		APMP 13	APMP 10	APMP 14
Verweilzeit	[min]	60	90	120
pH_A		12,1	12,1	12,2
pH_E		9,9	9,6	9,3
H₂O₂-Verbrauch	[%]	98,9	99,9	100
Splittergehalt	[%] ¹	3,1	1,1	1,5
Ausbeute	[%]	83,5	80,2	77,3
Weißgrad	[%ISO]	40,3	37,6	42,8

konstant: Stoffmenge: 150 g (atro); Stoffdichte: 12 %; **NaOH-Einsatz: 8 %**; H₂O₂-Einsatz: 5 %; Temperatur: 90 °C.
 1: bezogen auf Ausbeute.

Wie aus Tabelle 10 sowie den Abbildungen 53 und 54 zu entnehmen ist, nimmt bei einer Steigerung der Verweilzeit von 60 auf 90 min die Faserstoffausbeute ab. Bei 6 % NaOH nimmt die

Ausbeute um 4,2 Prozentpunkte ab, während sie bei 8 % NaOH um 3,3 Punkte sinkt. Dass die Faserstoffausbeute mit Erhöhung der Verweilzeit abnimmt, scheint plausibel, da die Aufschlusschemikalien (maßgeblich das NaOH) mehr Zeit haben, um die Zellwandbestandteile des Weizenstrohs in Lösung zu bringen. Auch alkalilösliche Extraktstoffe sowie das im Stroh enthaltene Silikat werden mit zunehmender Verweilzeit stärker gelöst. Bei weiterer Steigerung der Verweilzeit auf 120 min, nimmt die Ausbeute bei 8 % NaOH weiter ab, während sie bei 6 % NaOH wieder zunimmt. Interessant bleibt aber die Beobachtung, dass der Ausbeuteverlust bei der geringeren NaOH-Einsatzmenge größer ist. Hier hätte man annehmen können, dass der Mehreinsatz an Alkali zu einem stärkeren Abbau führt. Ob die Differenz von 0,9 Prozentpunkten signifikant ist und nicht im Rahmen der Messschwankung der Ausbeutebestimmung liegt, müsste in weiteren Versuchen geklärt werden. Bei den Versuchen APMP 13 (60 min Verweilzeit; bei 8 % NaOH) und APMP 14 (120 min Verweilzeit; bei 8 % NaOH) sind die PE-Tüten im Wasserschüttelbad aufgegangen und der darin enthaltene Faserstoff ist zum Teil ins Wasserbad gelangt. Dadurch sind mit Sicherheit auch Ausbeuteverluste aufgetreten. Somit ist nicht klar, ob die Ausbeuteunterschiede auf die unterschiedliche Verweilzeit oder auf die Faserverluste im Wasserschüttelbad zurückzuführen sind. Um diese Frage zu klären, müssen die beiden Versuche wiederholt werden.

Ähnlich zur Faserstoffausbeute verhält sich der Gehalt an Splintern bei der Steigerung der Verweilzeit von 60 auf 90 min. Bei einer Verweilzeit von 90 min ist der Splittergehalt mit 2,2 bzw. 1,1 % am geringsten. Hier liegt bei einem Einsatz von 8 % NaOH der geringste Wert mit 1,1 % vor. Dieser steigt allerdings mit Erhöhung der Verweilzeit auf 120 min wieder um 0,4 Punkte auf 1,5 % an. Die unerwartete Zunahme des Splittergehaltes bei 120 min Verweilzeit kann auf den erwähnten Defekt der PE-Tüten zurückgeführt werden. Die gleiche Beobachtung kann beim Einsatz von 6 % NaOH gemacht werden. Hier verdoppelt sich der Splittergehalt nahezu bei Erhöhung der Verweilzeit von 90 auf 120 min. Für dieses Ergebnis gibt es leider keine plausible Erklärung. Da an dieser Stelle kein Defekt der PE-Tüten oder sonstige Messfehler aufgefallen sind, muss es andere Gründe für den Anstieg des Splittergehalts geben. Auch hier würde es Sinn machen, den Versuch zu wiederholen.

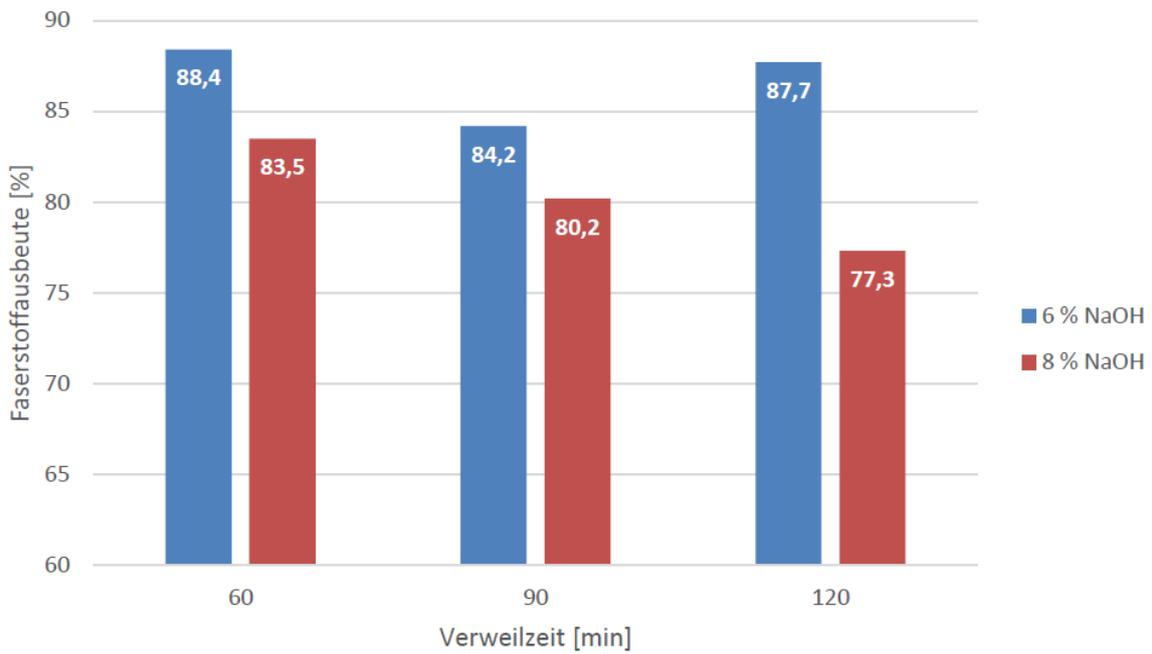


Abbildung 53: Faserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer

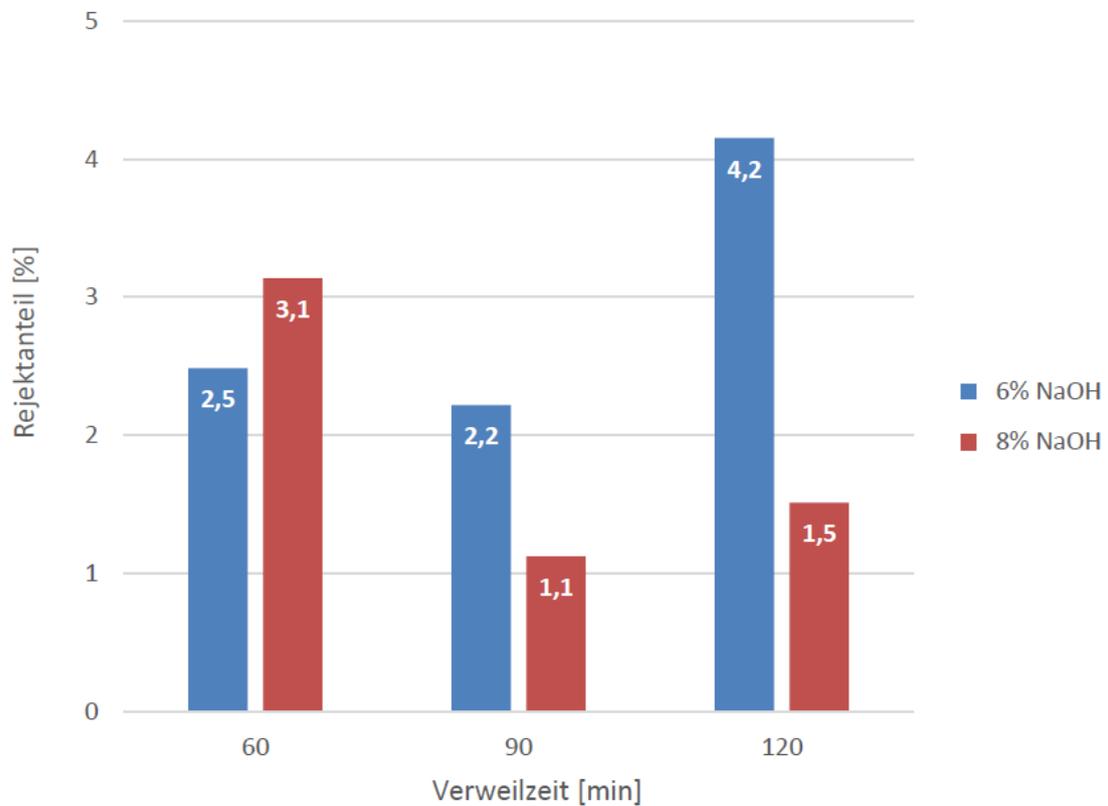


Abbildung 54: Rejektanteil in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer

In dieser Versuchsreihe konnten unter anderem aufgrund des höheren H₂O₂-Einsatzes, welcher der Alkalivergilbung entgegenwirkt, sowohl bei 6 % als auch bei 8 % NaOH relativ hohe Weißgrade erzielt werden (siehe Abb. 42). Dabei wurde ein Höchstwert von 46,2 %ISO erreicht. Dieser lag bei der Versuchsreihe mit 6 % NaOH nach 90 min vor. Allerdings ist der Weißgrad bei 60 und 120 min nur um 1,3 bzw. 0,9 Einheiten niedriger, was darauf schließen lässt, dass die Verweilzeit einen eher geringen Einfluss auf den Weißgrad hat. Der Einsatz von 8 % NaOH weist generell geringere Weißgradwerte als bei 6 % NaOH auf. Bei 90 min Verweilzeit beträgt der Unterschied ganze 9,6 Punkte. Interessant ist, dass der Weißgrad anschließend wieder auf 42,8 %ISO ansteigt. Dies könnte auf den Defekt der PE-Tüten zurückzuführen sein. Hierdurch gingen nicht nur Fasermaterial, sondern auch Aufschlusschemikalien verloren. Dadurch verläuft der Aufschluss insgesamt „milder“, was wiederum einen höheren Weißgrad erklären könnte.

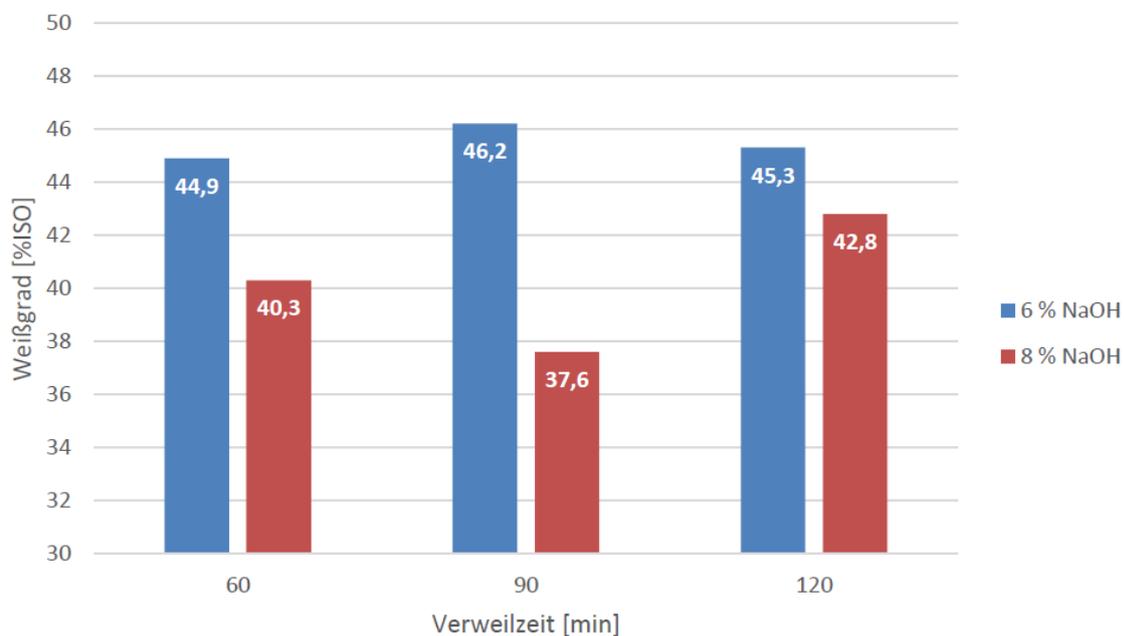


Abbildung 55: Weißgrad in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer

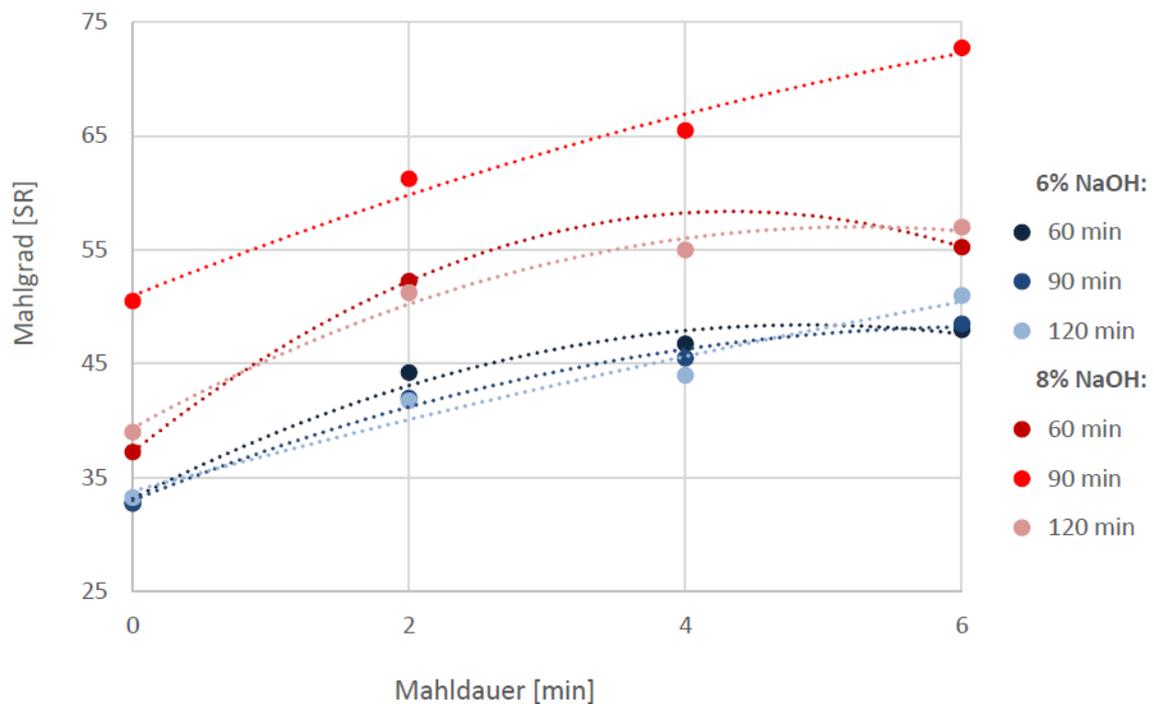


Abbildung 56: Mahlgrade der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Mahldauer

Wie in den Versuchsreihen zuvor, nimmt auch bei diesen Versuchen der Mahlgrad mit der Mahldauer zu und ist beim Einsatz von 8 % NaOH deutlich höher als beim Einsatz von 6 % NaOH. In der Versuchsreihe mit 6 % NaOH liegt zu Beginn, also vor der Mahlung, unabhängig von der Verweilzeit ein Mahlgrad von etwa 33 °SR vor. Mit der Mahlung ist eine leichte Tendenz zu erkennen, dass mit Zunahme der Verweilzeit der Mahlgrad zunächst abnimmt, jedoch bei 120 min wieder leicht zunimmt. So ergibt sich in der Versuchsreihe mit 6 % NaOH ein Höchstwert von 51 °SR nach 120 min Verweilzeit. In der Versuchsreihe mit 8 % NaOH lassen sich diesbezüglich keine Aussagen treffen, da die Werte für 60 und 120 min Verweildauer, wegen des erwähnten Defekts der PE-Tüten, deutlich unter den Werten für 90 min liegen. Bei 90 min Verweilzeit liegt der Höchstwert nach 6 min Mahlung bei etwa 73 °SR, was ein sehr hoher, wenn nicht sogar viel zu hoher Mahlgrad ist. Dieser Faserstoff sollte daher nicht so lange bzw. nicht so intensiv gemahlen werden, um Probleme mit der Entwässerbarkeit zu vermeiden. Betrachtet man nur die Versuchsreihe mit 6 % NaOH, scheint der Einfluss der Verweilzeit auf den Mahlgrad nicht sonderlich groß bzw. nicht signifikant zu sein.

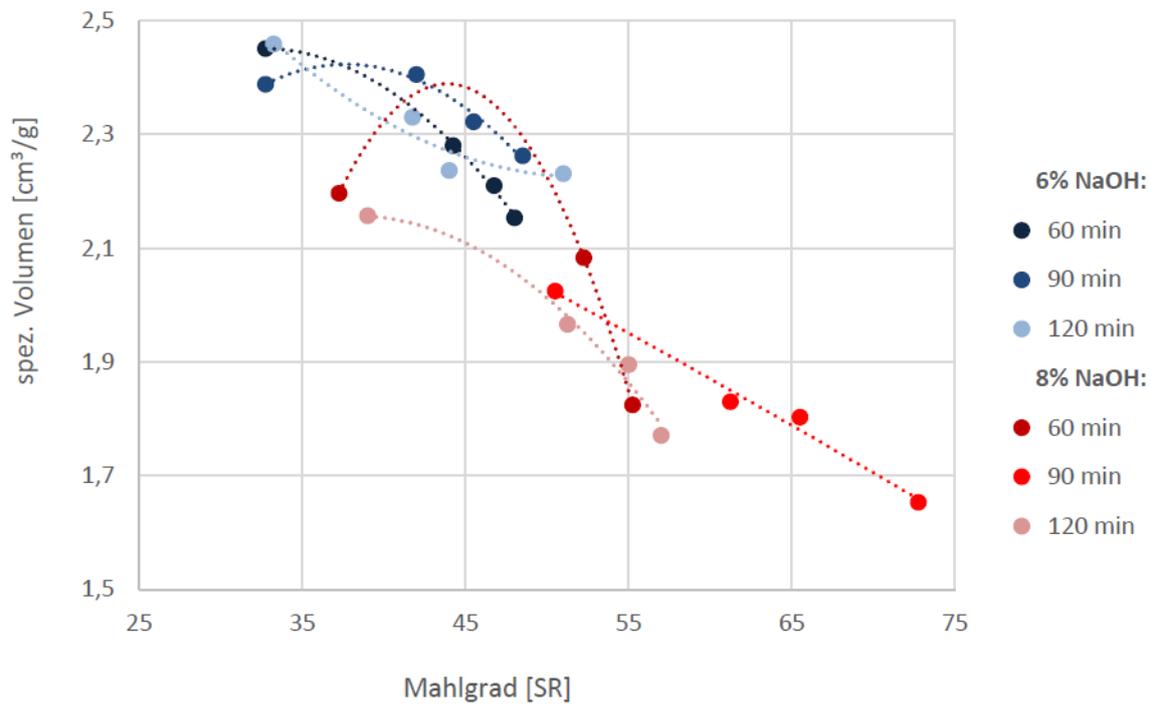


Abbildung 57: Spezifisches Volumen der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Das spezifische Volumen, wie in Abbildung 57 dargestellt, ist wie erwartet bei einem Einsatz von 6 % NaOH höher und nimmt mit der Mahldauer bzw. dem Mahlgrad ab. Bei 6 % NaOH liegen die Werte zwischen ca. 2,5 cm³/g und 2,2 cm³/g. Bei 8 % NaOH sinkt das spezifische Volumen über die Mahldauer auf bis zu 1,7 cm³/g ab. Davon abgesehen, ist in Abbildung 57 kein erkennbarer Einfluss der Verweilzeit auf das spezifische Volumen zu erkennen. Betrachtet man die Versuchsreihe mit 6 % NaOH, ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Verweilzeiten zu sehen. Da bei der Versuchsreihe mit 8 % NaOH die PE-Tüten bei den Versuchen mit 60 und 120 min Verweilzeit gerissen sind, ergibt sich hier keine nachvollziehbare Abstufung der Werte bezüglich des spezifischen Volumens.

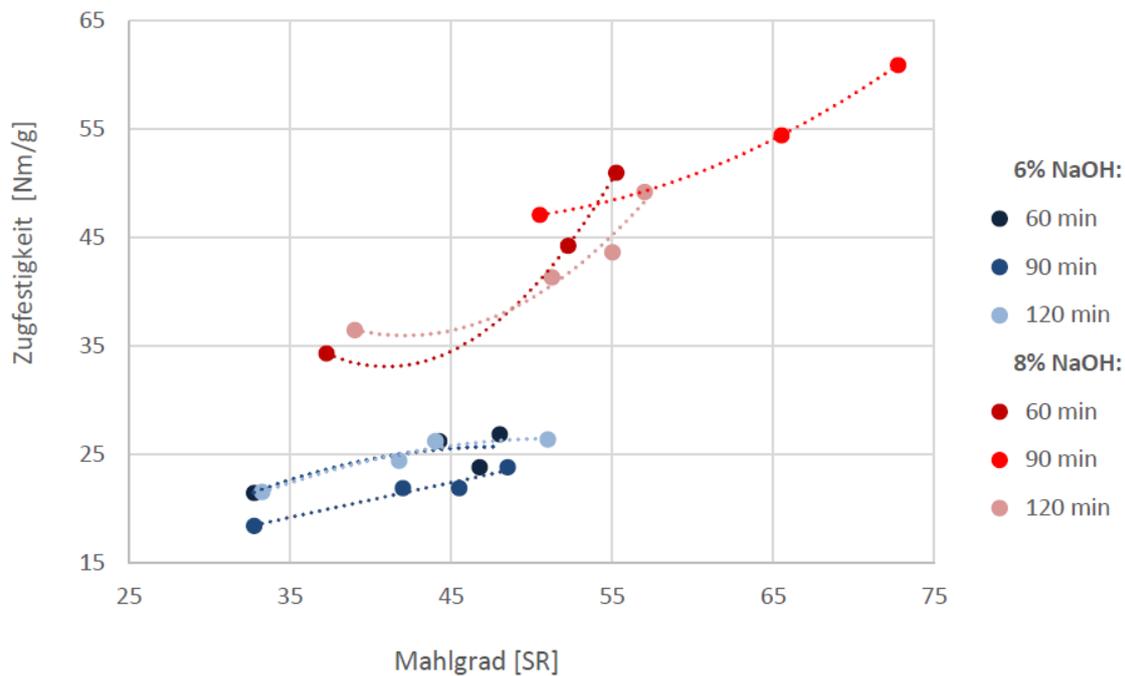


Abbildung 58: Zugfestigkeit der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Durch die Erhöhung des NaOH-Einsatzes von 6 auf 8 % steigen, wie zuvor erwähnt, generell die Festigkeitseigenschaften, was in Abbildung 58 auch zu erkennen ist. Während bei 8 % NaOH-Einsatz Tensile-Indizes von bis zu 60,9 Nm/g erreicht werden, liegen die Werte bei 6 % NaOH gerade einmal bei maximal 26,9 Nm/g. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass die Zugfestigkeit durch eine Erhöhung des NaOH-Einsatzes um 33 % um ganze 126 % gesteigert werden kann. Dadurch verdeutlicht sich erneut, dass der NaOH-Einsatz in diesen Versuchsreihen den mit Abstand größten Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften der erzeugten Prüflätter hat. Ganz klar ist auch, dass die Einsatzmenge von 6 % NaOH zu niedrig ist, um ausreichende Papierfestigkeiten zu erhalten. In dieser Abbildung ist ebenfalls Unstimmigkeiten in der Versuchsreihe mit 8 % NaOH zu erkennen. Nach 120 min Verweilzeit werden ähnliche Festigkeitswerte gemessen wie nach 60 min Verweilzeit. Erwartet wurde allerdings, dass nach 120 min Verweilzeit noch höhere Festigkeitswerte erzielt werden können als nach 90 min.

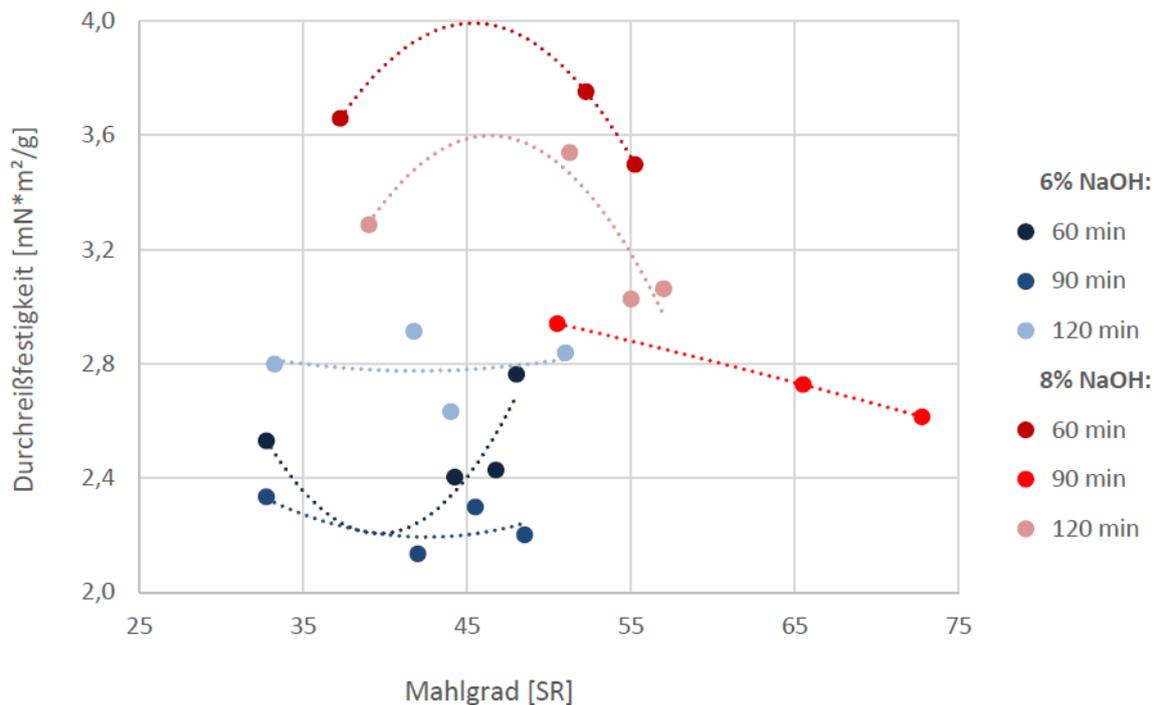


Abbildung 59: Durchreißfestigkeit der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Die Werte bezüglich der Durchreißfestigkeit geben ebenfalls eine Abstufung zwischen 6 und 8 % NaOH-Einsatz wieder (siehe Abb. 46). Dieser ist allerdings nicht so eindeutig wie bei der Zugfestigkeit (siehe Abb. 45). In der Versuchsreihe mit 6 % NaOH liegt, im Gegensatz zu den Werten der Zug- und Berstfestigkeit, die Kurven der Versuchsreihen mit unterschiedlicher Verweildauer weiter voneinander entfernt. Dabei hat die Kurve der Versuchsreihe mit einer Verweildauer von 120 min die höchsten Durchreißfestigkeitswerte und setzt sich um 0,5 bis 0,7 Einheiten von der Reihe mit 90 min ab. Die Kurve der Versuchsreihe mit einer Verweildauer von 60 min liegt zwischen den beiden Kurven, wofür es keine plausible Erklärung gibt. Der Höchstwert liegt in der Versuchsreihe mit 6 % NaOH bei 2,9 mN*m²/g und der Tiefstwert bei 2,1 mN*m²/g. In der Versuchsreihe mit 8 % NaOH ist die Abnahme der Durchreißfestigkeit mit der Zunahme des Mahlgrades, wie in den Versuchsreihen zuvor, deutlicher zu erkennen. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf die Faserlänge, die mit der Mahlung abnimmt, zurückzuführen. Da die Werte der Versuchsreihe mit 60 min und 120 min Verweildauer fehlerbehaftet sind, ist der Höchstwert in der Versuchsreihe mit 90 min (ungemahlen) zu verzeichnen. Dieser liegt bei ca.

2,95 mN*m²/g und nimmt der Mahlung bis zu 2,6 mN*m²/g ab. In Bezug auf die Durchreißfestigkeit lässt sich anhand der Werte kein Einfluss der Aufschlussdauer erkennen.

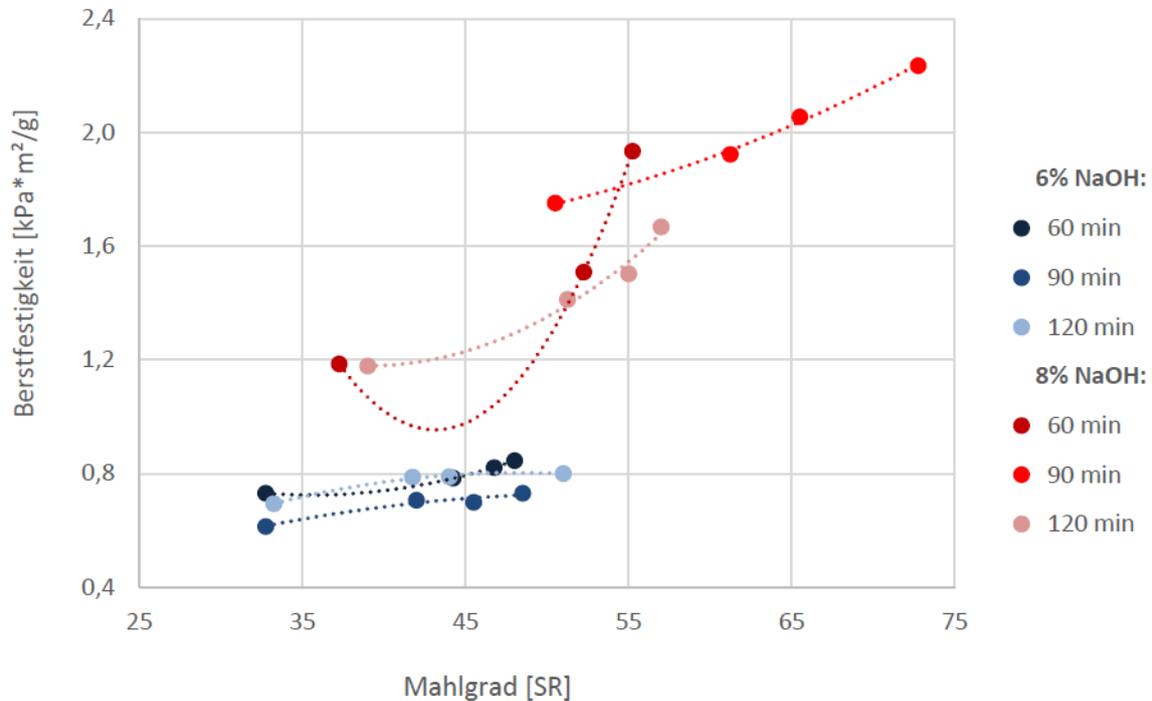


Abbildung 60: Berstfestigkeit der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

In Abbildung 60 sieht man, wie in den Versuchsreihen zuvor, dass die Berstfestigkeit der Faserstoffe, die mit 8 % NaOH behandelt wurden, bedeutend höher ist. Dies gibt die Reihe, die eine Verweilzeit von 90 min hatte, deutlich wieder. Hier liegt der Höchstwert bei 2,2 kPa*m²/g, was 173,5 kPa entspricht. Da beispielsweise für die Herstellung von Büro-papier wesentlich höhere Berstfestigkeitseigenschaften (250 bis 300 kPa) erforderlich sind (PaperOnWeb, 2020), ist festzustellen, dass das APMP-Verfahren diesbezüglich ungeeignet zu sein scheint. Die Kurven der Reihen mit 60 und 120 min Verweilzeit liegen aufgrund des erwähnten „Versuchsfehlers“ (defekte PE-Tüten) auf einem unerwartet niedrigen Niveau und sollten daher für die Interpretation der Faserstoffeigenschaften nicht berücksichtigt werden.

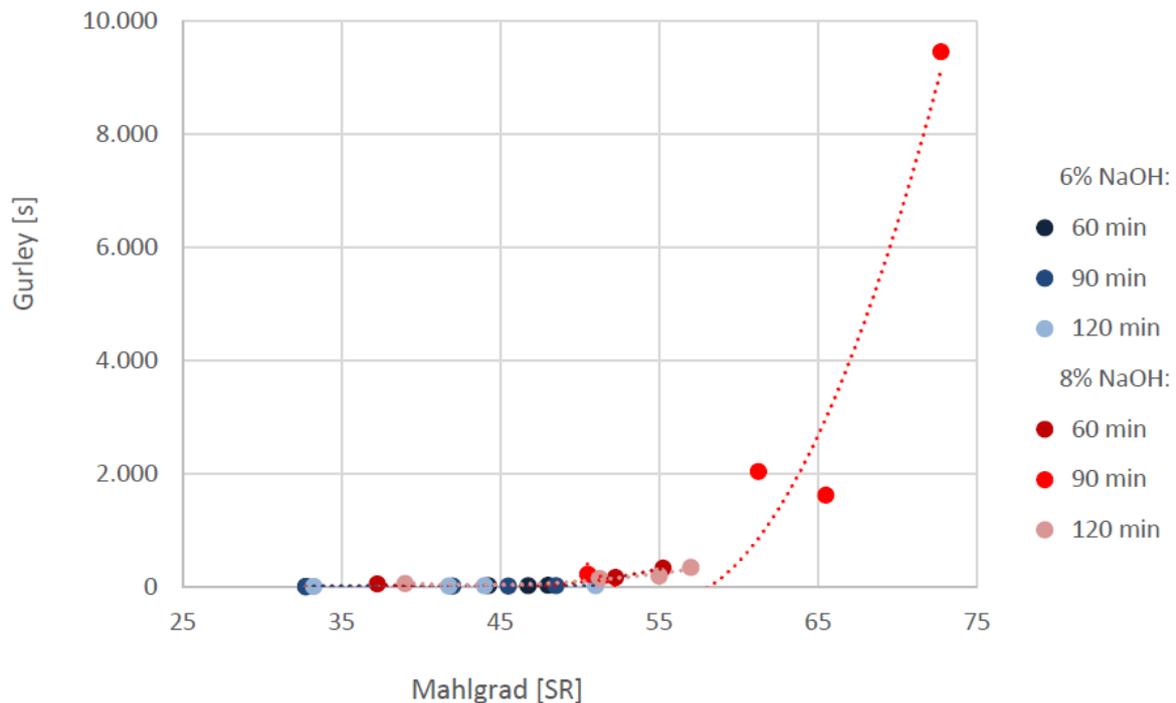


Abbildung 61: Gurley-Wert (Luftdurchlässigkeit) der dritten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Als Letztes soll die Luftdurchlässigkeit (Gurley) der hergestellten Faserstoffe betrachtet werden. Abbildung 61 zeigt, dass die Luftdurchlässigkeit, wie erwartet, mit der Mahlung abnimmt bzw. der Gurley sehr stark zunimmt. In der Versuchsreihe mit 6 % NaOH bleiben die Werte unabhängig von der Verweilzeit auf einem konstant niedrigen Niveau. In dieser Reihe ist kein Einfluss der Verweilzeit festzustellen, da die Werte bzw. die Kurven keine großen Unterschiede aufweisen. In der Versuchsreihe mit 8 % NaOH nimmt der Gurley-Wert mit steigendem Mahlgrad rasant zu. Dieser erreicht einen Höchstwert von fast 9.500 s, was als ein sehr hoher Wert angenommen werden kann. Ausgenommen sind hier wieder die Kurven der Versuchsreihen mit einer Verweilzeit von 60 und 120 min. Dem zufolge geht mit der Steigerung des Mahlgrades der Versuchsreihe mit 8 % NaOH, was auf die Zug- und Berstfestigkeitswerte der Prüfblätter einen positiven Effekt hat, ein kritischer Gurley-Wert einher. Bei solch hohen Werten ist das erzeugte Papier nahezu komplett luft-undurchlässig, welches in Bezug auf Druckpapier und dessen Bedruckbarkeit bzw. Aufnahmefähigkeit von Druckfarbe einen Nachteil darstellt.

In diesen umfangreichen Untersuchungen zum APMP-Aufschluss von Weizenstroh wurden Faserstoffe mit Ausbeuten zwischen 77,2 und 88,2 % hergestellt. Es wurde deutlich, dass mit Erhöhung der Aufschlusstemperatur die Faserstoffausbeute abnimmt. Gleichzeitig sinkt auch der Anteil an Rejekten (Splittern) auf bis zu 1,4 %. Es zeigte sich, dass der Einfluss der NaOH-Einsatzmenge größer ist als der Einfluss der Aufschlusstemperatur. Die Faserstoffausbeuten sind bei 8 % NaOH wesentlich niedriger. Auch die Weißgrade reagieren „empfindlicher“ auf die Erhöhung der NaOH-Dosis als auf die Erhöhung der Aufschlusstemperatur. Diese liegen bei 6 % NaOH und 90 °C bei 43,3 %ISO und bei 8 % NaOH und 90 °C bei 38,3 %ISO. Am deutlichsten wird der Unterschied aber bei Betrachtung der Papierfestigkeiten. Während die Faserstoffe aus dieser Versuchsreihe bei 8 % NaOH z. B. ein Tensile-Niveau von 58 Nm/g erreichten, lag der Tensile bei 6 % gerade einmal bei 25 Nm/g. Ähnlich verhielt es sich bei den anderen Festigkeitsgrößen (Berst- und Durchreißfestigkeit). Aufgrund der Ergebnisse dieser Versuchsreihe wurden alle weiteren Versuche bei einer Aufschlusstemperatur von 90 °C durchgeführt.

In der zweiten Versuchsreihe wurde die Einsatzmenge an Wasserstoffperoxid (H₂O₂) zwischen 3 und 5 % variiert. Wie zuvor wurde auch hier der Vergleich zwischen 6 und 8 % NaOH-Einsatz angestellt. Die erzielten Faserstoffausbeuten aus dieser Versuchsreihe lagen zwischen 77,2 und 86,0 %. Der Einfluss der H₂O₂-Einsatzmenge auf Ausbeute und Splittergehalt war sowohl bei 6 % NaOH als auch bei 8 % NaOH sehr gering. Erneut ist der Einfluss der NaOH-Menge größer, d. h. die Unterschiede in Ausbeute und Splittergehalt fallen größer aus. Bei 6 % NaOH werden mit einem Einsatz von 5 % H₂O₂ die höchsten Weißgrade von bis zu 46,2 %ISO erzielt, während die Weißgrade bei 8 % NaOH und 5 % H₂O₂ deutlich niedriger ausfallen (37,6 %ISO). Gleichzeitig wird durch den Mehreinsatz an Peroxid kein Weißgradgewinn erzielt. Insgesamt erreichen die APMP-Faserstoffe sehr hohe Mahlgrade von bis zu 73 °SR nach nur 6 min Mahlung. Bezüglich der Festigkeitseigenschaften zeichnet sich in dieser Versuchsreihe vielmehr ein deutlicher Vorteil durch den Einsatz von 8 % NaOH ab, als durch das Erhöhen der H₂O₂-Dosis. Während beispielsweise in Bezug auf die Zugfestigkeit beim Einsatz von 6 % NaOH ein maximaler Wert von knapp 26 Nm/g erreicht werden konnte, konnte beim Einsatz von 8 % NaOH 60 Nm/g erzielt werden. Der geringe Einfluss der H₂O₂-Dosis lässt sich auch anhand der Auswertung der Durchreiß- und Berstfestigkeit feststellen. Der höchste Wert der Durchreißfestigkeit wurde mit „nur“ 3 % H₂O₂ und 8 % NaOH erzielt und liegt bei 3,3

mN*m²/g. Bei der Berstfestigkeit liegt der höchste Wert, mit 2,2 kPa*m²/g, zwar bei 5 % H₂O₂ (und 8 % NaOH), allerdings sind die Werte beim Einsatz von 3 und 4 % H₂O₂ nicht deutlich geringer.

In der dritten Versuchsreihe, in der die Aufschlussdauer zwischen 60 und 120 min variiert wurde, wurde der geringste Einfluss durch die Parameterveränderung verzeichnet. Viel-mehr wurde nochmals der Unterschied zwischen 6 und 8 % NaOH-Einsatz deutlich. Da in dieser Versuchsreihe ein Fehler unterlaufen ist, wurden für die Auswertung die betroffenen Werte ausgeklammert. In dieser Versuchsreihe liegen die Faserstoffausbeuten zwischen 77,3 und 88,4 %. Beim Einsatz von 8 % NaOH und einer Verweilzeit von 90 min ist der geringste Rejektanteil zu verbuchen. Der Weißgrad verändert sich durch die Variation der Verweildauer nicht bedeutsam. Dieser erreicht bei einer Verweilzeit von 90 min bei 6 % NaOH einen Höchstwert von 46,2 %ISO. Es ist davon auszugehen, dass auch in Bezug auf die Festigkeitseigenschaften die Verweilzeit einen geringen Einfluss hat. Wie zuvor schon festgestellt ist lediglich der Unterschied durch den höheren Einsatz von NaOH deutlich zu erkennen. Ähnlich zu der zweiten Versuchsreihe liegen die Zugfestigkeitswerte zwischen 27 und 61 Nm/g und der Höchstwert für die Durchreißfestigkeit bei 3 mN*m²/g und für die Berstfestigkeit bei etwa 2,2 kPa*m²/g.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass durch die Erhöhung von NaOH die Festigkeitseigenschaften signifikant steigen, jedoch die Ausbeute und der Weißgrad sinken. Letzteres ist auf die Alkalivergilbung zurückzuführen, bei dem durch einen höheren NaOH-Einsatz das Wasserstoffperoxid stärker zersetzt wird. Bezüglich der Aufschlussstemperatur ist der größte Einfluss ebenfalls bei der Ausbeute und dem Weißgrad zu verzeichnen, welche mit Zunahme der Temperatur sinken. Der Einfluss des H₂O₂-Einsatzes spielt, wie zu erwarten, hinsichtlich des Weißgrades eine kennzeichnende Rolle. Die Aufschlussdauer zeigte im Rahmen dieser Untersuchungen den geringsten Einfluss.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zum APMP-Aufschluss von Weizenstroh dienen als wichtige Basis für weitere Untersuchungen. Obwohl in dieser Arbeit nur ein erstes Screening und keine Optimierung des Aufschlusses durchgeführt wurde, kann eine Parameterkonfiguration für weitere Untersuchungen favorisiert werden:

- 8 % NaOH

- 5 % H₂O₂

- 90 °C

- 90 min

Der so erzeugte APMP-Faserstoff weist eine Ausbeute von 80,2 %, einen Weißgrad von 37,6 %ISO und einen Tensile von 54 Nm/g auf.

Insgesamt sind in allen Versuchsreihen die Werte der Durchreiß- und Biegefestigkeit noch zu niedrig. Diesbezüglich könnte eine Intensivierung des Aufschlusses durch einen höheren NaOH-Einsatz eine mögliche Strategie sein, die es mit Rücksicht auf die Wirtschaftlichkeit zu prüfen gilt. Außerdem sind die Mahlgrade und die Gurley-Werte zum Teil sehr hoch, was zu Problemen auf der Papiermaschine und in der Druckerei führen kann. Daraus folgt, dass für weitere Versuche schonender gemahlen werden muss. Allerdings darf dabei nicht außer Acht gelassen werden, dass mit einer schonenderen Mahlung die Festigkeits-eigenschaften sinken werden. Aus diesem Grund ist die Frage nach der richtigen Einstellung der Mahlung abhängig vom Zielprodukt, ob und wie dieser bedruckt wird. In dem Zusammenhang wäre es von Interesse die fasermorphologischen Eigenschaften, z.B. Faserlänge und Feinstoffgehalt, des erzeugten Faserstoffs zu bestimmen.

Darüber hinaus empfiehlt es sich eine anschließende Ligningehaltbestimmung durchzuführen. Da allerdings die Messung der Kappazahl bei Hochausbeutefaserstoffen mit hohem Ligningehalt nicht aussagekräftig ist, sollte in dem Zusammenhang der säureunlösliche Hydrolyse-Rückstand bestimmt werden.

In der Arbeit von Zhao et al. (2004) wurden die Faserstoffe vor dem APMP-Aufschluss einer Komplexbildnerbehandlung unterzogen. Ob dies zum Vor- oder gar Nachteil für die nachgeschaltete Bleiche ist, soll parallel untersucht werden. Darüber hinaus wurde eine Versuchsreihe mit einer Doppel-P-Stufe durchgeführt, d. h. es wurde eine doppelte H₂O₂ Behandlung vollzogen. Dabei konnten Weißgrade von bis zu 70,5 %ISO erzielt werden. Da es das Ziel ist, gebleichte Papiere aus dem Weizenstrohfaserstoffen zu erzeugen, ist es ausschlaggebend als Nächstes die Bleiche zu untersuchen.

Haferspelzen:

Neben Weizenstroh sollten in diesem Projekt auch andere, leicht aufschließbare Einjahrespflanzen bzw. Agrarreststoffe hinsichtlich ihrer Eignung als Rohstoff für die Herstellung von bleichbaren Faserstoffen untersucht werden.

Haferspelzen sind Rückstände aus der Haferflockenproduktion, die sich beim Trocknen lösen und in einem Trommelschäler oder Zentrifugalschäler (früher zwischen Mahlsteinen in einer Gerberei) vom Haferkorn getrennt werden. Die meisten Haferspelzen werden als sauber verbrennende Biomasse für die Strom- und Dampferzeugung verwendet. Alternativ können sie auch mit Alkali behandelt werden, um Haferfasern in Lebensmittelqualität zu gewinnen. Und schließlich wird eine relativ geringe Menge in Tierfutter als Faserzusatz verwendet (Menon et al., 2016; Valdebenito et al., 2017). Früher wurden Haferspelzen chemisch verarbeitet, um Furfural zu erzeugen, aber jetzt werden Maiskolben und Zuckerrohr Bagasse als Produktionsrohstoff verwendet, da sie einen hohen Pentosangehalt aufweisen (Girardet & Webster, 2011). Einige Forscher haben die Machbarkeit von Haferspelzen für die Bioraffinerie untersucht, wie z. B. für die Erzeugung von Xylanase (Oliveira et al., 2005), Ethanol und Xylit (Cortivo et al., 2018), Glucan und Lignin (Sar et al., 2022). Der Aufschluss von Haferspelzen zur Papierherstellung wurde jedoch noch nicht untersucht. In Anbetracht der lokalen Verfügbarkeit und des hohen organischen Gehalts von Haferspelzen, ist es von Vorteil, das Potenzial von Haferspelzen für die Herstellung hochwertiger Produkte auf Cellulosebasis zu untersuchen. Dies ist ein wichtiger Aspekt für eine erfolgreiche kreislauforientierte Bioökonomie der Zukunft. Da Haferspelzen, im Unterschied zu Weizenstroh, relativ zentral bei einem Haferflockenproduzenten und auch in relativ großen Mengen (bis zu 20.000 t/Jahr) anfallen, sind sie als Rohstoff für die Faserstoffherzeugung besonders interessant. Im Folgenden wird der NaCO-Aufschluss von Haferspelzen zur Erzeugung von bleichbaren Faserstoffen diskutiert.

Die verwendeten Haferspelzen wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert. Hierbei lag der Fokus auf dem Asche- und Silikatgehalt, dem Gehalt an Cellulose, Hemicellulosen und Lignin sowie dem Extraktstoffgehalt. Die verwendeten Haferspelzen zeigten einen Cellulosegehalt von 33,5 % sowie einen Gehalt an Hemicellulosen von 30,3 %. Der Ligningehalt ist mit 13,8 % deutlich geringer als der Ligningehalt von Weizenstroh (bis zu 21 %

Lignin). Dies kann ein erheblicher Vorteil beim Aufschluss der Haferspelzen und bei der Bleiche der erzeugten Faserstoffe sein. Der Aschegehalt der Haferspelzen liegt bei 6,3 %. Hiervon sind 5,1 % Silikate. Der Extraktgehalt der Haferspelzen liegt bei 9,3 %.

Zunächst sollte der Einfluss des Einsatzes von NaOH im NaCO-Aufschluss von Haferspelzen untersucht werden. Bei den Versuchen 1-5 wurde 0-5% NaOH zugesetzt, um den Einfluss der Alkalinität zu untersuchen. Es wird erwartet, dass, wenn die anderen Bedingungen konstant gehalten werden, eine höhere Alkaliladung zu einer geringeren Ausbeute führt. Das gleiche Phänomen wurde auch beim Aufschluss von Haferspelzen beobachtet (siehe Tabelle 10). Von 0 % auf 2 % NaOH-Beladung nahm die Gesamtausbeute an Zellstoff leicht ab, was bedeutet, dass die Kohlenhydrate nicht übermäßig geschädigt wurden. Erreichte die NaOH-Beladung jedoch 5 %, sank die Ausbeute um 4,7 %. Da Rejekte als ungekochte Fasern definiert sind (Santiago et al., 2008), nahmen sie mit zunehmender NaOH-Beladung deutlich ab, was darauf hindeutet, dass die höhere Alkalibeladung zu einer besseren Imprägnierung beiträgt. Es ist erwähnenswert, dass die Zugabe einer geringen Menge an NaOH (2 % bis 3 %) eine positive Auswirkung auf die Ausbeute hatte. Trotz der Gesamtausbeute war die Eliminierung von Ausschuss offensichtlich, was zu einer noch höheren Siebausbeute führte als ohne den Zusatz von NaOH.

Tabelle 11: Einfluss des NaOH-Einsatzes beim NaCO-Aufschluss von Haferspelzen (konstant: 140 °C, 90 min, 5 bar O₂, 20 % Na₂CO₃)

Experiment	NaOH (%)	Total yield (%)	Rejects (%)	Screened yield (%)	PH white liquor
1	0	51.4	2.9	48.5	10.7
2	2	51.0	1.7	49.3	12.48
3	3	50.0	1.3	48.7	12.81
4	4	45.8	0.4	45.4	12.9
5	5	46.7	2.2	44.5	12.89

Abbildung 62 zeigt den Einfluss der NaOH-Beladung auf die Kappazahl und den Weißgrad des Zellstoffs. Mit 2 % NaOH-Zusatz wurden die Kappa-Zahl und der Weißgrad bereits deutlich verbessert, was darauf hindeutet, dass beim NaCO-Aufschluss von Haferspelzen eine höhere

Weißer und ein geringerer Ligningehalt unter mäßig alkalischen Bedingungen erreicht werden können.

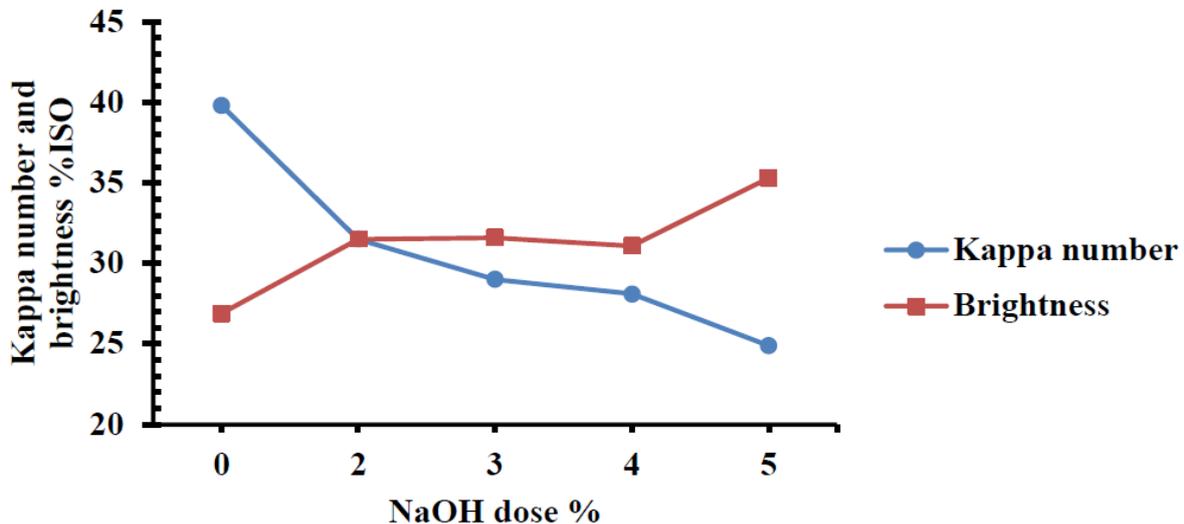


Abbildung 62: Einfluss des NaOH-Einsatzes auf Weißgrad und Kappazahl

Als Nächstes wurde der Einfluss der Aufschlussdauer untersucht. Tabelle 11 zeigt die Veränderung der Ausbeute und des Ausschussmaterials, wenn die Aufschlusszeit von 90 min auf 180 min verlängert wurde. Ähnlich wie bei dem oben erwähnten Phänomen wurde eine deutliche Verringerung der Gesamtausbeute beobachtet, als die NaOH-Dosis auf 5 % erhöht wurde, um eine stärkere alkalische Bedingung für den Abbau der Kohlenhydrate zu schaffen. Darüber hinaus nahm im Vergleich zu 90 Minuten NaCO-Aufschluss die Gesamtausbeute und der Ausschuss bei einer Aufschlussdauer von 180 Minuten ab, während bei der Sortierausbeute keine nennenswerten Veränderungen beobachtet wurden. Das bedeutet, dass der NaCO-Aufschluss von Haferspelzen mit der Verlängerung der Aufschlusszeit Haferspelzen vollständiger ist, kann die Umwandlung von Ausschuss in Zellstoff den Verlust an Gesamtausbeute (0,3-2,3 % bei o.d. Zellstoff) ausgleichen. Dies bedeutet auch, dass es bei längerem Aufschluss keinen gravierenden Abbau von Kohlenhydraten bei verlängerter Aufschlusszeit gibt. Darüber hinaus führt eine längere Kochzeit zu einer Abnahme des Ligningehalts des Zellstoffs, was an der Kappazahl in Tabelle 11 zu sehen ist. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Delignifizierung nach 180 Minuten Delignifizierung noch in der Massephase ist, in der die

Delignifizierungsrate höher ist als die Abbaugeschwindigkeit der Kohlenhydrate. Normalerweise steigt die Helligkeit mit der Abnahme des Ligningehalts, aber in dieser Studie wurde keine Verbesserung der Helligkeit des Zellstoffs mit zunehmender Aufschlussdauer beobachtet, was möglicherweise auf die Bildung von Chromophoren zurückzuführen ist. Unter alkalischen Bedingungen, in der Anwesenheit von O₂ beim NaCO-Aufschluss werden die Phenolstrukturen des Lignins bevorzugt zu Chinonstrukturen oxidiert, die für die gelbliche Farbe des Zellstoffs verantwortlich sind (Castellan & Phane Grelier, 2016).

Tabelle 12 – Einfluss der Aufschlussdauer bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten

Experiment	NaOH charge (%)	Pulping time (min)	Total yield (%)	Rejects (%)	Screened yield (%)	Kappa number	Brightness (% ISO)
1	0	90	51.4	2.9	48.5	39.8	26.9
6	0	180	49.4	0.6	48.8	31.5	29.7
2	2	90	51.0	1.7	49.3	31.5	31.5
7	2	180	48.7	0.7	48.0	28.5	30.8
5	5	90	46.7	2.2	44.5	24.9	35.3
8	5	180	46.4	0.5	45.9	18.8	35.6

Auch der Einfluss der Aufschlusstemperatur sollte untersucht werden. In den Versuchen 9-11 wurde der Einfluss der Temperatur bei unterschiedlichen Alkaliverhältnissen untersucht. Wie aus Tabelle 12 ersichtlich ist, gab es nach dem Aufschluss bei 160 °C nur einen geringen Anteil Ausschuss, da eine höhere Aufschlusstemperatur die Imprägnierung der Chemikalien in den Rohstoffen beschleunigt. Die "eigentliche Aufschlussdauer" verlängert sich entsprechend über die gesamte Kochzeit. Dieser Effekt wurde bereits zuvor erläutert. Allerdings war die Gesamtausbeute bei 160°C erheblich beeinträchtigt. Dies ist auf die alkalische Hydrolyse der Zellulose bei Temperaturen über 140°C zurückzuführen. Außerdem wurde von anderen Autoren ein großer Ausbeuteverlust an Xylanen während des alkalischen Aufschlusses berichtet: Bei hohen Temperaturen (154 °C) betrug der Verlust an Xylanausbeute mehr als 20 %, verglichen mit der Xylan Ausbeute bei 139°C (Wigell et al., 2007). In Anbetracht der Tatsache, dass Haferspелzen einen hohen Xylangehalt haben (25,72 %), ist der Einfluss des Xylanabbaus auf den Gesamtausbeuteverlust nicht zu vernachlässigen.

Tabelle 13: Einfluss der Aufschlusstemperatur bei unterschiedliche NaOH-Einsätzen

Experiment	NaOH charge (%)	Pulping temperature (°C)	Total yield (%)	Rejects (%)	Screened yield (%)
1	0	140	51.4	2.9	48.5
9	0	160	44.4	0.3	44.1
2	2	140	51.0	1.7	49.3
10	2	160	46.1	0.5	45.6
5	5	140	46.7	2.2	44.5
11	5	160	43.9	0.3	43.6

Dieser Rückgang der Ausbeute ging mit einer Abnahme der Kappazahl einher, da höhere Temperaturen höhere Delignifizierungsraten verursachen, wie in Abbildung 63 dargestellt. Überraschenderweise nahm die Helligkeit des Zellstoffs bei 160 °C drastisch ab, und der Zellstoff wurde dunkler als beim Vergleich zu dem bei 140 °C hergestellten Zellstoff. Außerdem war der Unterschied in der Helligkeit des Zellstoffs bei höheren Alkalidosen deutlicher, was eher auf die Chromophorbildung, die während des alkalischen Aufschlusses, wie bereits erwähnt, unter rauen Bedingungen gebildet wurden, wurden die nativen Chromophore des Lignins in großen Mengen entfernt, während neue Chromophore gebildet wurden, was nur zu einem leichten Anstieg der Helligkeit bei höherer Alkaliladung führte.

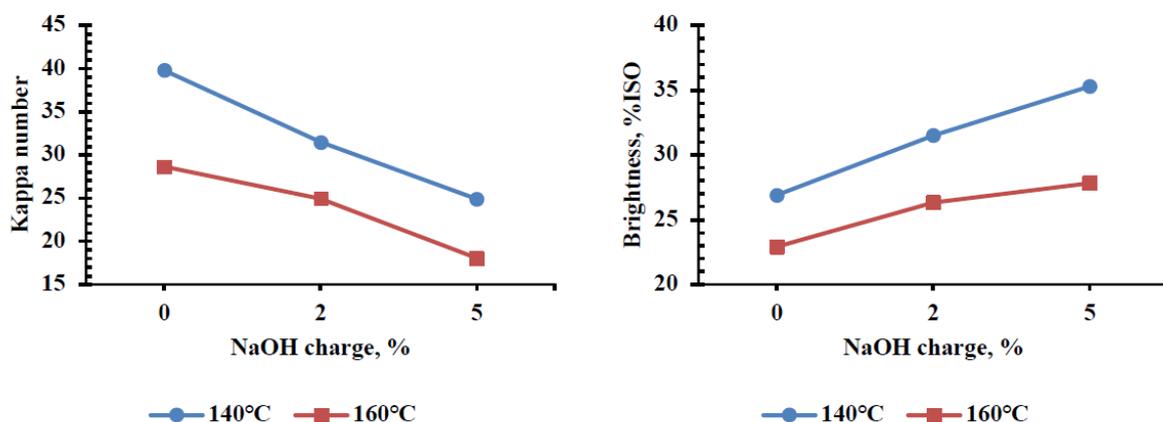


Abbildung 63: Einfluss der Aufschlusstemperatur (bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen) auf Weißgrad und Kappazahl

Alle oben genannten Ergebnisse zeigen, dass Haferspелzen empfindlicher auf höhere Temperaturen reagieren als auf verlängerte Aufschlusszeit. In Anbetracht der geringeren Ausbeute und Helligkeit des Zellstoffs wäre ein Aufschluss bei höherer Temperatur nicht für die nachfolgende Bleiche geeignet.

Abschließend sollte der Einfluss des Sauerstoffsdrucks beim NaCO-Aufschluss von Haferspелzen untersucht werden. Die Zugabe von Sauerstoff soll die Delignifizierung während des Zellstoffaufschlusses verbessern. Zur Erforschung der optimalen O₂-Bedingungen für den Aufschluss von Haferspелzen zu untersuchen, wurde der O₂-Druck von 5 bar auf 8 bar erhöht, wie in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 14: Einfluss des Sauerstoffsdrucks bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen

Experiment	NaOH charge (%)	O ₂ pressure (bar)	Screened yield (%)	pH white liquor
1	0	5	48.5	10.7
12	0	8	50.6	11.56
2	2	5	49.3	12.48
13	2	8	46.1	12.69
5	5	5	44.5	12.89
14	5	8	48.0	13.07

Für den Versuch 12 wurde Na₂CO₃ mit hohem Reinheitsgrad verwendet, was die anfängliche Alkalität erhöhte, was sich in einem erhöhten pH-Wert der Weißlaug zeigt. Für die Versuche 13 und 14 wurde die Menge des zugesetzten kommerziellen Na₂CO₃ für die Versuche 13 und 14 wurde dann so angepasst, dass der anfängliche pH-Wert mit dem der vorherigen Versuche (unter 5 bar O₂-Druck). Aus Tabelle 13 geht hervor, dass die Ausbeute unter höherem O₂-Druck verbessert wird, obwohl der anfängliche pH-Wert höher war als unter 5 bar Sauerstoffdruck. Es wurde angenommen, dass durch die Erhöhung des O₂-Drucks die Konzentration von Hydroxylradikalen (OH⁻) aus Wasserstoffperoxid aufgrund der Reaktion mit O₂ niedriger ist. (Bouchard et al., 2010), wodurch die Unselektivität der reaktiven Sauerstoffspezies verringert wird. Aber das Experiment 13 zeigt jedoch ein gegenteiliges Ergebnis, und die abgeschirmte

Ausbeute war sogar deutlich niedriger als bei der 5%igen NaOH-Dosis, was nicht logisch ist. Dies könnte auf einen anderen Beutel mit Haferspелzen zurückzuführen sein der bei diesem Aufschluss verwendet wurde. Auch hier kann die chemische Zusammensetzung der Haferspелzen aufgrund von Ernte, Klima usw. unterschiedlich sein. Bei der Delignifizierung wirkt sich ein höherer Sauerstoffdruck deutlich auf die Abbaugeschwindigkeit von Lignin aus, siehe Abbildung 64. Als der O₂-Druck auf 8 bar anstieg, sank die Kappazahl um bis zu 25 %, und die Helligkeit stieg um etwa 6 % ISO. Diese Beobachtung deckt sich mit derjenigen in früheren Berichten (Johansson, 1997; Yasumoto et al., 1996). Im kommerziellen Maßstab wird das System mit höherem Drucksystem auch in Sauerstoffdelignifizierungsanlagen eingesetzt, und der Druck ist tendenziell höher, wenn die Technik dies zulässt. Da ein höherer O₂-Druck einen positiven Effekt auf die Delignifizierung und die Ausbeute von Haferspелzen auswirkt, wurde der unter 8 bar Sauerstoffdruck gekochte Zellstoff für die Handblattaufbereitung und Bleiche ausgewählt.

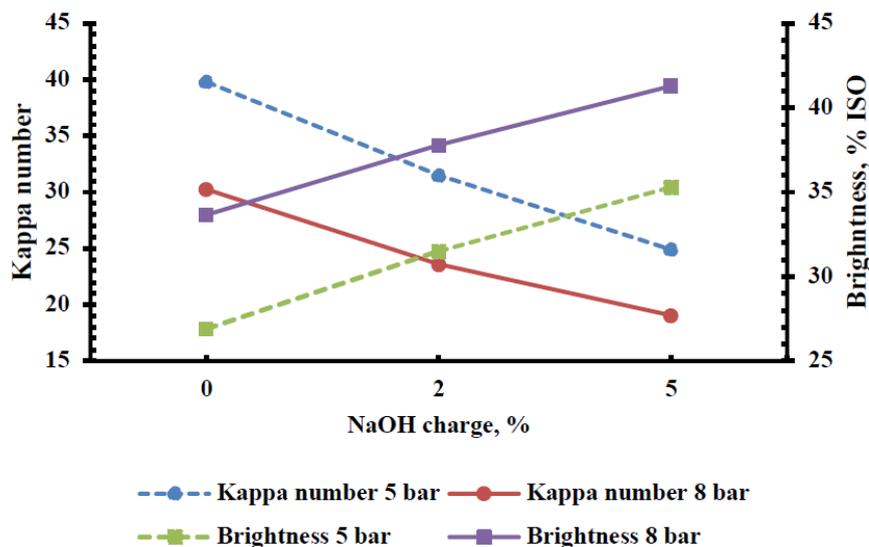


Abbildung 64: Einfluss des Sauerstoffdrucks (bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen) auf Weißgrad und Kappazahl

Gerstenstroh:

Neben Weizenstroh und Haferspелzen wurde dann auch noch Gerstenstroh als möglicher Rohstoff für die Faserstoffherzeugung untersucht. Die Bedingungen für den NACO-Aufschluss von Gerstenstroh wurden auf der Grundlage früherer Versuche mit Weizenstroh am Institut für Holzwissenschaften (Steffen, 2021) ausgewählt. Kochzeit, NaOH-Beladung und Sauerstoffdruck wurden verändert und ihr Einfluss auf die Zellstoff- und Papiereigenschaften untersucht. Dabei sollte auch die Vergleichbarkeit mit Weizenstroh-NACO-Zellstoffen berücksichtigt werden. Abbildung 65 zeigt den Einfluss der Aufschlusszeit auf die Ausbeute und den Rejektgehalt des Zellstoffs. Es ist zu beobachten, dass die Ausbeute von 61,0 % bei 60 min zunächst auf 58,1 % bei 120 min und dann auf 55,8 % bei 180 min abnimmt. Steffen (2021) erzielte beim NACO-Aufschluss von Weizenstroh eine Zellstoffausbeute von 64,9 % bei 60 min und 62,8 % bei 120 min Kochzeit. Die Kochergebnisse für Gerstenstroh sind also nur geringfügig niedriger als für Weizenstroh. Salehi et al. (2014) erzielten bei Weizenstrohaufschlüssen mit Soda/AQ eine geringere Zellstoffausbeute zwischen 40 und 46 %.

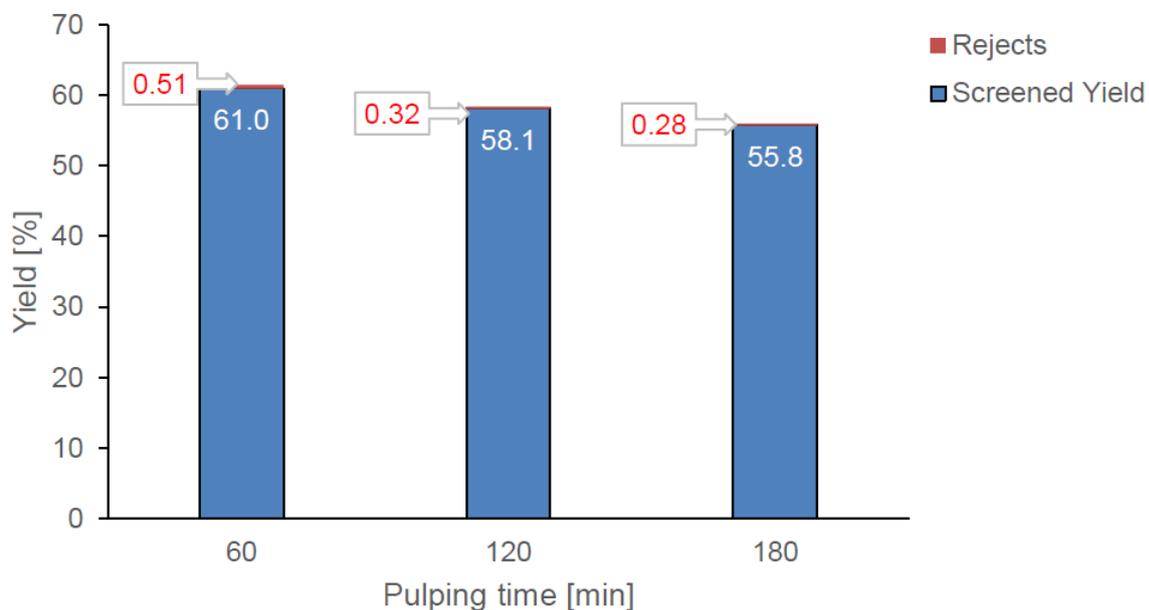


Abbildung 65: Einfluss der Aufschlusszeit auf Faserstoffausbeute und Rejektanteil

Bemerkenswert sind die niedrigen Rejektgehalte. Zum Vergleich: Bei der NACO-Kochung von Rapsstroh wurden bisher 10 - 15 % Rejekte erzielt. Die NACO-Kochung von Weizenstroh ergab 7 % Rejekt bei 60 min und 2 % Rejekt bei 120 min Kochzeit (Steffen, 2021). Rejektgehalte zwischen 1 und 6 % wurden von Salehi et al. (2014) mit Weizenstroh-MEA/AQ-Auflösungen erzielt. Aus diesen Ergebnissen und dem Vergleich ergibt sich kann davon ausgegangen werden, dass beim NACO-Auflösung von Gerstenstroh eine gute Imprägnierung und eine effektive Delignifizierung stattgefunden haben.

Abbildung 66 zeigt die Auswirkung einer Erhöhung des Sauerstoffdrucks von 6 auf 8 bar auf die Kappazahl unter sonst gleichen Aufschlußbedingungen. Ein höherer Sauerstoffdruck im NACO-Verfahren verbessert die Delignifizierung erheblich, insbesondere bei kurzer Kochzeit. Bei 60 min Kochzeit betrug die Verbesserung 10 Kappazahl-Einheiten. Mit zunehmender Kochzeit nimmt die Wirkung des erhöhten Sauerstoffdrucks jedoch ab. Eine verbesserte Delignifizierung durch Anwendung von Sauerstoffdruck während des Aufschlusses wird auch von Leponiemi (2008) beschrieben.

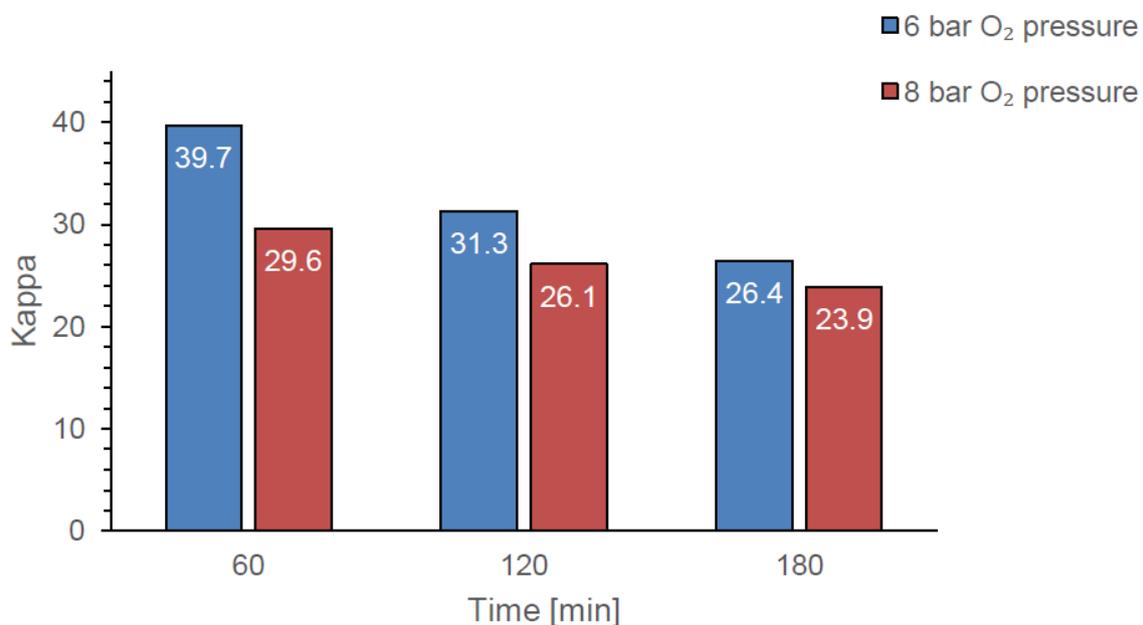


Abbildung 66: Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die Kappazahl

Bei vergleichbaren NACO-Kochungen mit Weizenstroh erreichte Steffen (2021) eine Kappa-Zahl von 36,1 (20 % Na_2CO_3 , 5 % NaOH , 6 bar O_2 -Druck und 60 min Aufschlusszeit). Durch Verlängerung der Kochzeit auf 120 min konnte die Kappazahl weiter auf 28 gesenkt werden. Diese Ergebnisse sind durchaus vergleichbar mit den Ergebnissen, die mit Gerstenstroh erzielt wurden. Eine weitere Erhöhung des O_2 -Drucks bis zu 10 bar bei 120 min Kochzeit senkte die Kappazahl nur um 1,1 Punkte (Steffen, 2021). Eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks bei entsprechenden Kochvorgängen mit Gerstenstroh hatte eine größere Auswirkung: Die Kappa-Zahl sank von 31,3 auf 26,1, wenn nur 8 statt 6 bar O_2 -Druck angewendet wurden.

Die niedrigste Kappazahl, die in den Versuchsreihen dieser Arbeit erreicht wurde, beträgt 23,9. Dieser Wert wurde bei 180 min mit 8 bar O_2 -Druck erreicht. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es für Gerstenstroh eine geeignete Maßnahme zu sein scheint, den Sauerstoffdruck zu erhöhen, um die Delignifizierung im Aufschlussprozess zu verbessern.

Um den Einfluss der Natriumhydroxid-Beladung auf den Aufschluss zu demonstrieren, wurden 0, 2 und 5 % NaOH in NACO-Kocher unter ansonsten unveränderten Bedingungen zugegeben. Abbildung 67 zeigt den Einfluss der NaOH -Beschickung auf die Siebausbeute und den Rejectgehalt bei 180 min Kochzeit. Es sind keine signifikanten Unterschiede in der Ausbeute und im Ausschuss zu erkennen. Lediglich die Ausbeute nimmt mit zunehmender Natriumhydroxid-Beladung minimal ab. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es keine stark abbauenden Reaktionen des Natriumhydroxids mit den Kohlenhydraten gibt.

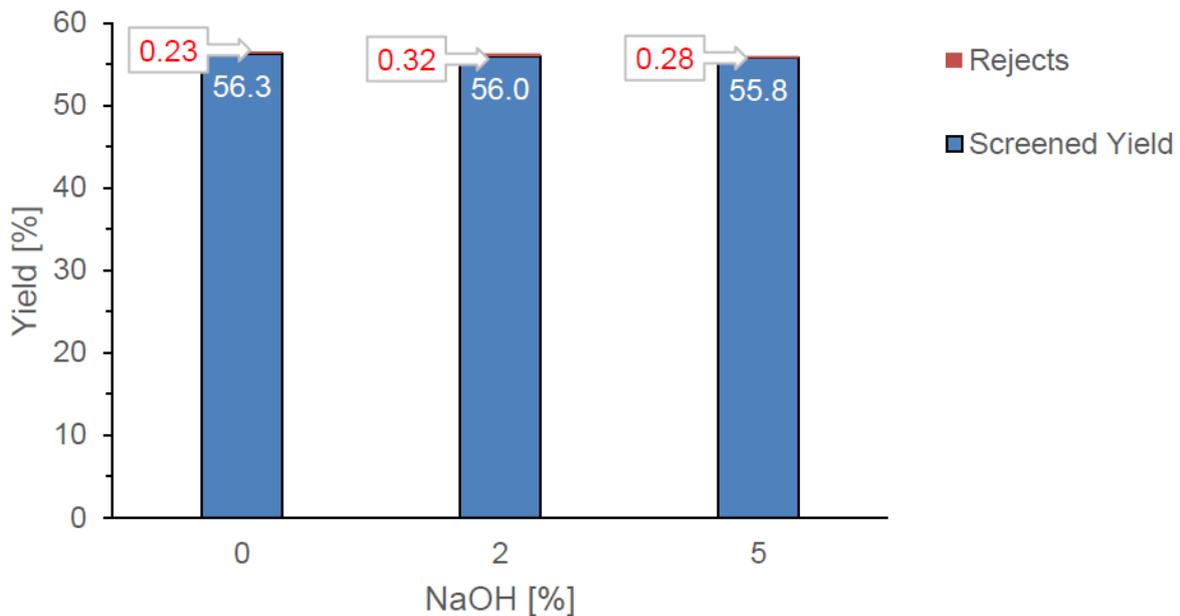


Abbildung 67: Einfluss des NaOH-Einsatzes auf die Faserstoffausbeute

Sixta (2006) beschreibt die Reaktionen von Kohlenhydraten im alkalischen Kochmilieu (z. B. Soda-Prozess) wie oxidativer Abbau, Schälreaktionen und alkalische Hydrolyse ab 140 - 150 °C. Diese Reaktionen würden die Ausbeute verringern. Selbst bei Zugabe von 5 % NaOH sind die Bedingungen für diese Reaktionen an den Kohlenhydraten zu mild.

Der Einfluss der Natriumhydroxid-Zugabe auf die Kappazahl ist in Abbildung 68 dargestellt. Mit einer Verringerung der Kappazahl um 2,1 Einheiten ist der Unterschied zwischen 0 und 2 % NaOH-Zugabe gering. Durch die Zugabe von 5 % anstelle von 0 % NaOH konnte jedoch eine deutliche Verringerung der Kappazahl um 6,7 Einheiten erreicht werden.

Der NACO-Aufschluss unter vergleichbaren Bedingungen (140 °C, 120 min, 20 % Na₂CO₃, 5 % NaOH und 6 bar O₂-Druck) ergab eine Kappazahl von 28 (Steffen, 2021). Bei Gerstenstroh wurde eine effektiv gleiche Kappazahl von 26,1 erzielt. Eine verbesserte Delignifizierung durch Zugabe von Natriumhydroxid in Aufschlussverfahren wird von Sixta (2006) und Heizmann (2017) beschrieben. Recchia (1996) berichtete über die positive Wirkung des NaOH-Zusatzes auf die Delignifizierung im NACO-Strohaufschlussverfahren.

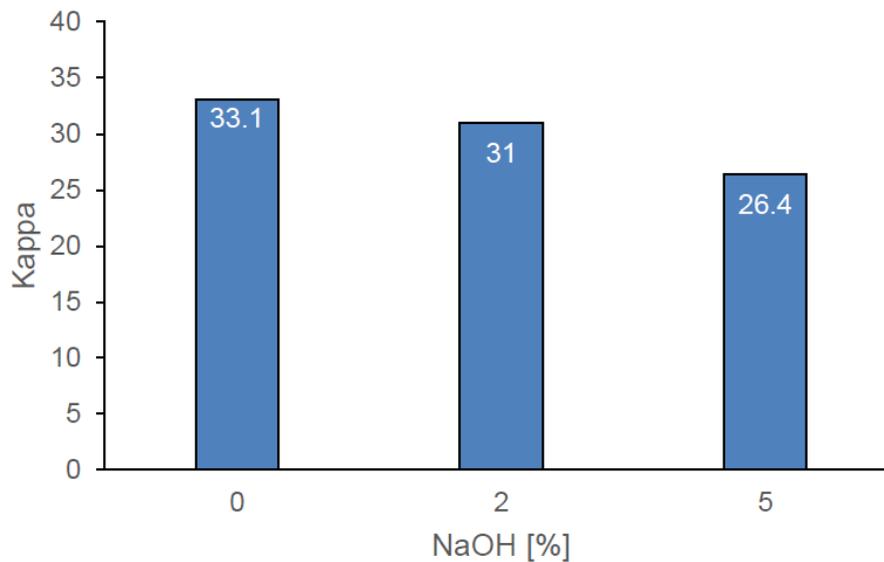


Abbildung 68: Einfluss des NaOH-Einsatzes auf die Kappazahl

Weizenstroh und Gerstenstroh scheinen sich hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Delignifizierung im NACO-Verfahren sehr ähnlich zu verhalten. Unter den angewandten Bedingungen war der Einsatz von Natriumhydroxid für beide Strohsorten notwendig, um eine Ziel-Kappazahl unter 30 zu erreichen.

Ein wichtiger Parameter für die Herstellung von graphischem Papier ist die Zellstoffhelligkeit. Abbildung 69 zeigt den Einfluss der Natriumhydroxidzugabe auf die Helligkeit. Die Zugabe von 5 % anstelle von 0 % Natriumhydroxid führte zu einer Verbesserung um 5 Helligkeitspunkte.

Eine weitere Steigerung des Weißgrades um 1,6 Punkte konnte durch eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks von 6 auf 8 bar erreicht werden. Wie oben gezeigt, kann ein erhöhter Sauerstoffdruck die Delignifizierung verbessern. Diese Ergebnisse zur NACO-Kochung von Gerstenstroh zeigen, dass die Aufschlußleistung mit der von Weizenstroh vergleichbar ist. Dies bedeutet, daß es prinzipiell möglich ist, Weizenstroh durch Gerstenstroh zu ersetzen oder beide Arten von Getreidestroh zusammen zu kochen, ohne daß sich dies negativ auf das Kochergebnis auswirkt, was die Ausbeute, die Menge an Ausschuß, die Delignifizierungsrate und die Helligkeit des Zellstoffs betrifft.

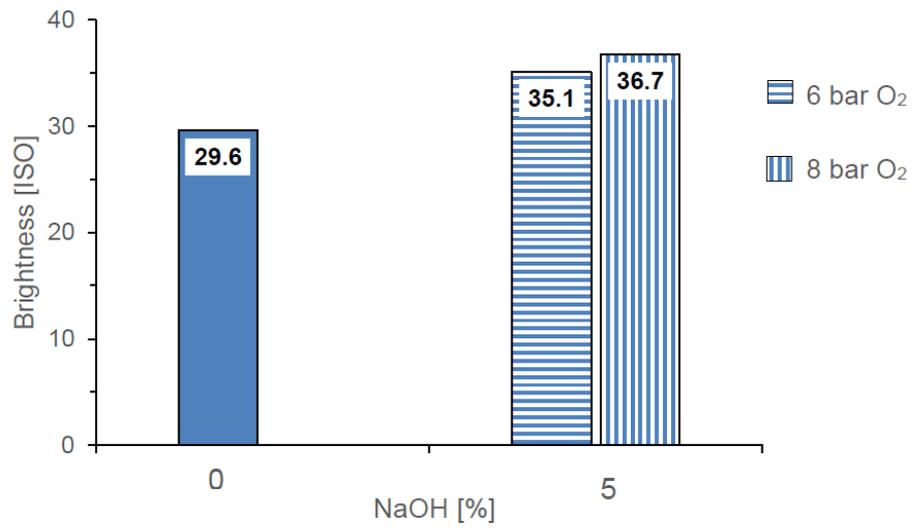


Abbildung 69: Einfluss des Sauerstoffdrucks (bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen) auf den Weißgrad

AP 4: Faserstoffbleiche

Weizenstroh:

Der Faserstoff NaCO-4 (140 °C, 90 min) wurde für die Bleichuntersuchungen ausgewählt. Es wurde zunächst eine ligninentfernende Bleichsequenz untersucht. Auf chlorhaltige Bleichchemikalien sollte dabei verzichtet werden (TCF-Bleiche). Als erste Bleichstufe wurde eine Sauerstoff-Stufe (O) getestet. Die Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 15 – Bleichparameter und -ergebnisse der Sauerstoff-Stufe

Trial		NaCO-4-O1
Consistency	%	10
MgSO ₄	%	0.2
NaOH	%	3
O ₂ -pressure	bar	6
Temperature (T _{max})	°C	100
Time (at T _{max})	min	90
Yield	%	91.2
Total yield	% ^{*)}	58.3
Brightness	% ISO	28.2
Kappa		31.2

^{*)} based on wheat straw.

Es zeigte sich, dass zwar die Ausbeute um knapp 9 Prozentpunkte, die Kappazahl aber nur um 16 Einheiten in der O-Stufe sank, was einer Abnahme von ca. 2-3 % Lignin entspricht. Grundsätzlich wird mit höheren Delignifizierungsraten (ca. 50 %) gerechnet. In einem früheren Projekt konnte dies bestätigt werden (Steffen u. Kordsachia, 2019). Grund hierfür könnte der Einsatz von Sauerstoff bereits im Aufschluss sein, wodurch das Potenzial einer zusätzlichen O-stufe abnimmt. Auch der Weißgradanstieg um lediglich 3 Prozentpunkte spricht für die geringe Effektivität der O-Stufe.

Im Anschluss wurde der Faserstoff einer sauren Wäsche unterzogen (A-Stufe), um den Faserstoff möglichst vollständig von anorganischen Komponenten zu befreien, aber vor allem um Schwer- und Übergangsmetalle (Eisen, Kupfer, Mangan) zu entfernen. Dies ist von entscheidender Bedeutung. Zum einen, weil Weizenstroh im Unterschied zu Holz einen wesentlichen

höheren Aschegehalt (größtenteils Silikate) aufweist. Zum anderen, weil das Vorhandensein von Schwermetallen eine anschließende Bleiche mit Wasserstoffperoxid erheblich erschwert. Schwermetalle induzieren hierbei eine radikalische Zersetzung des Peroxids. Dies kann sich sehr negativ auf den Weißgrad, aber auch auf die Festigkeiten des gebleichten Faserstoffes auswirken.

Die Bedingungen und Ergebnisse der sauren Wäsche sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 16: Parameter und Ergebnisse der sauren Wäsche

Trial		NaCO-4-O1-A1
Consistency	%	3
H ₂ SO ₄	%	2.6
pH		2.3
Temperature (T _{max})	°C	65
Time (at T _{max})	min	120
Yield	%	97.7
Total yield	% ^{*)}	57.0
Brightness	% ISO	30.2
Kappa		31.3

^{*)} based on wheat straw.

Bis auf die gewünschte Entfernung der Schwermetalle hat eine saure Wäsche nur geringen Einfluss auf die Faserstoffeigenschaften. Faserstoffausbeute, Weißgrad und Kappazahl blieben daher nahezu unverändert.

Da der Zellstoff mit einem Weißgrad von ca. 30 %ISO und einer Kappazahl von 31 noch sehr weit vom angestrebten Ziel (Altpapierstoff mit Weiße 70-80 %ISO) entfernt war, wurde als Nächstes eine sauerstoffverstärkte Peroxid-Stufe (PO) durchgeführt. Die Parameter und Ergebnisse der PO-Stufe sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 17: Parameter und Ergebnisse der sauerstoffverstärkten Peroxidbleiche

Trial		NaCO-4-O1-A1-PO1
Consistency	%	10
MgSO ₄	%	0.3
NaOH	%	2.5
H ₂ O ₂	%	5
O ₂ -pressure	bar	5
Temperature (T _{max})	°C	90
Time (at T _{max})	min	120
H ₂ O ₂ -consumption	%	90.8
Yield	%	92.4
Total yield	% ^{*)}	52.7
Brightness	% ISO	55.9
Kappa		12.6

^{*)} based on wheat straw.

Es zeigte sich, dass die PO-Stufe deutlich effektiver war als die O-Stufe. Zwar gingen weitere 8 % an Faserstoff verloren, der Weißgrad konnte aber um 26 Punkte erhöht und die Kappazahl um etwa 19 Punkte (60 %) verringert werden.

Eine abschließende P-Stufe sollte dann zum Erreichen des Weißgradziels durchgeführt werden. Die Parameter und Ergebnisse der P-Stufe sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 18: Parameter und Ergebnisse der Peroxidbleiche

Trial		NaCO-4-O1-A1-PO1-P4
Consistency	%	10
NaOH	%	3
H ₂ O ₂	%	6
Temperature (T _{max})	°C	80
Time (at T _{max})	min	240
H ₂ O ₂ -consumption	%	99.9
Yield	%	93.2
Total yield	% ^{*)}	49.1
Brightness	% ISO	71.4
Kappa		6.5

^{*)} based on wheat straw.

Mit einem Endweißgrad von über 71 %ISO wurde das angestrebte Ziel von 70-80 %ISO knapp erreicht. Erstaunlicherweise konnte die Kappazahl in der P-Stufe auch noch einmal signifikant verringert werden. Ungewöhnlich erschien auch der weitere Ausbeuteverlust von knapp 7 %. Abbildung 70 fasst noch einmal die wichtigsten Ergebnisse der durchgeführten TCF-Bleiche zusammen.

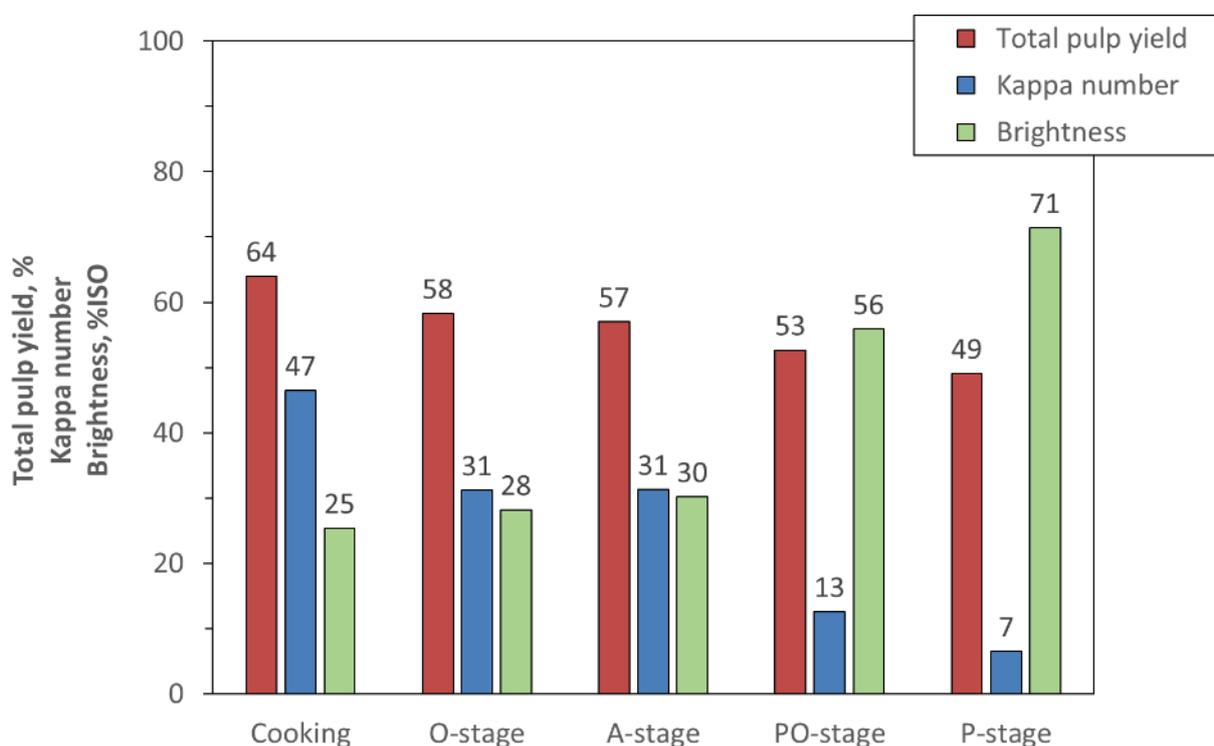


Abbildung 70: Zusammenfassung der Ergebnisse der Bleiche

Während Weißgrad und Kappazahl des gebleichten Zellstoffes zufriedenstellend sind, ist der Ausbeuteverlust in der Bleiche von 15 % nicht optimal. Erwähnenswert ist auch der vergleichsweise hohe Chemikalieneinsatz in der Bleiche mit zwei P-Stufen, in denen insgesamt 5,5 % NaOH und 11 % Peroxid (bezogen auf Zellstoff) eingesetzt wurden. Da der Abwasserkreislauf der Zellstoffbleiche nicht an das Rückgewinnungssystem der Aufschlusschemikalien angeschlossen ist, gehen die in der Bleiche eingesetzten Chemikalien nahezu komplett verloren bzw. müssen für jede Bleiche neu hinzugegeben werden.

In AP 3 wurde für den NaCO-Aufschluss eine neue Charge an Weizenstroh aus dem Jahr 2022 eingesetzt. Zusätzlich wurden im NaCO-Aufschluss kleine Dosen an NaOH von bis zu 5 % (als Make-up) hinzugegeben. Hiermit konnten wesentlich bessere Ergebnisse hinsichtlich

Weißgrad und Kappazahl des ungebleichten Zellstoffes erzielt werden. Der Zellstoff aus dem Versuch bei 140 °C, 240 min und 5 % NaOH erzielte mit 44 %ISO einen hohen Weißgrad und auch die Kappazahl von 11 deutet an, dass der Zellstoff schon weitestgehend im Aufschluss delignifiziert wurde. Daher sollte die Bleiche dieses Zellstoffes so kompakt wie möglich gehalten werden.

In früheren Untersuchungen von Kordsachia (2011) wurde der Vergleich zwischen Komplexbildnerbehandlung (Q-Stufe) und saurer Wäsche (A-Stufe) bei der Bleiche von Weizenstrohzellstoff angestellt. Es zeigte sich, dass eine saure Wäsche den Vorteil liefert, dass zwar unselektiv, aber insgesamt mehr Schwermetalle aus dem Zellstoff gelöst werden können. Das führte dazu, dass in der anschließenden P-Stufe gänzlich auf Wasserglaszusatz zur Stabilisierung verzichtet werden konnte.

Der beschriebene Vergleich zwischen A- und Q-Stufe sollte nun auch für NaCO-Zellstoffe aus Weizenstroh vorgenommen werden. In beiden Stufen wurde Schwefelsäure zum Ansäuern bzw. zum Einstellen des pH-Wert auf ca. 2,0 (A-Stufe) bzw. 5,0 (Q-Stufe) verwendet. Die Stoffdichte betrug in beiden Stufen 3 %. Die saure Wäsche wurde für 120 min bei 65 °C und die Q-Stufe für 60 min bei 60 °C durchgeführt. In der Q-Stufe wurden 0,3 % DTPA als Komplexbildner eingesetzt. Die Ergebnisse der A- und Q-Stufe sind in Abbildung 71 dargestellt.

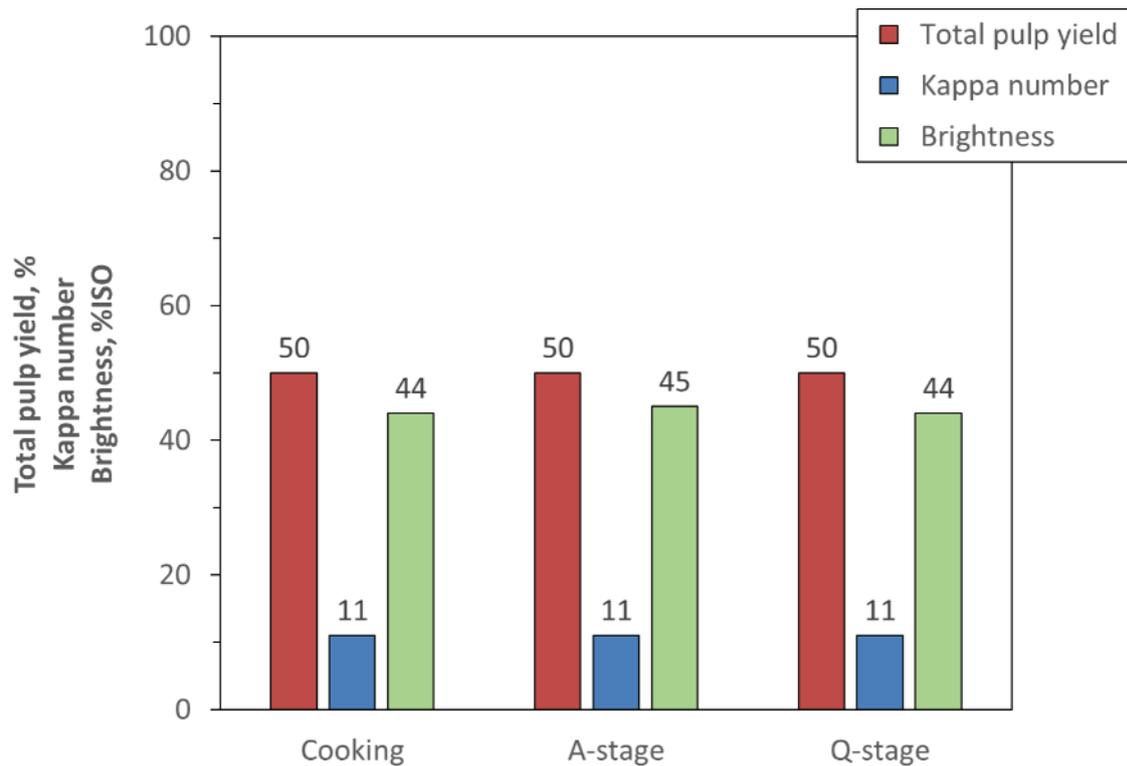


Abbildung 71: Vergleich von A- und Q-Stufe

Nach A- und Q-Stufe lassen sich noch keine Unterschiede bei den Zellstoffausbeuten und -eigenschaften erkennen. Dies war in den Untersuchungen von Kordsachia (2011) ebenfalls der Fall. Die Effektivität der jeweiligen Stufe zeigt sich erst in der anschließenden P-Stufe.

Für die abschließende Peroxidbleiche des NaCO-Zellstoffes wurden drei Bleichvarianten untersucht:

- 240 min bei 70 °C
- 120 min bei 80 °C
- 120 min bei 90 °C

Die P-Stufe wurde bei einer Stoffdichte von 10 % durchgeführt. Bei allen drei Varianten kamen 2 % NaOH und 4 % Wasserstoffperoxid zum Einsatz. In Abbildung 72 sind die Ergebnisse der Bleichversuche dargestellt.

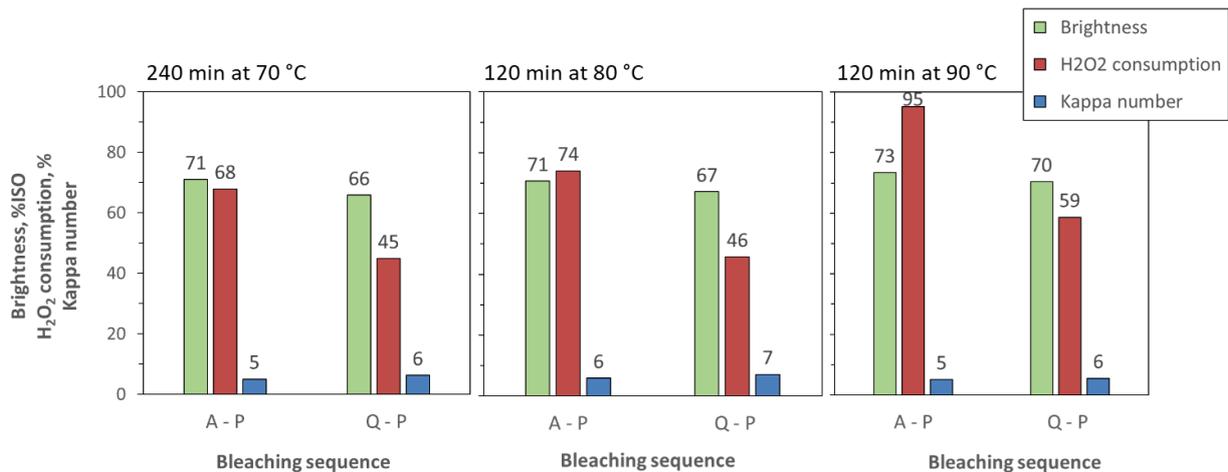


Abbildung 72: Ergebnisse der P-Stufe

Bei allen drei Bleichvarianten zeigte sich erfreulicherweise, dass der Zielweißgrad von mindestens 70 %ISO erreicht werden konnte. Während die Kappazahl bei allen Varianten und beim Vergleich A- vs. Q-Stufe nahezu unverändert blieb, ergaben sich deutliche Unterschiede im Weißgrad und auch im Verbrauch an Wasserstoffperoxid. Wurde vor der P- eine Q-Stufe durchgeführt, lag der Weißgrad bis zu 5 Punkte unter dem Weißgrad bei vorgeschalteter A-Stufe. Gleichzeitig lag der Verbrauch an Peroxid mit Q-Stufe deutlich unter dem Verbrauch mit A-Stufe. Bei der Bleiche mit Peroxid ist ein Verbrauch von ca. 90 % erstrebenswert, weil dann ein optimales Gleichgewicht an Effektivität und Stabilität herrscht. Beträgt der Verbrauch an Peroxid 100 %, besteht die Gefahr, dass sich Radikalstrukturen bilden. Nicht nur der Weißgrad sinkt dann ab, sondern auch die Zellstofffestigkeiten können beeinträchtigt werden. Beträgt der Peroxidverbrauch allerdings nur 50 % (wie im Falle der Q-Stufe), dann ist die Bleiche zwar stabil. Allerdings ist es auch sehr wahrscheinlich, dass das volle Potenzial des Peroxids nicht ausgeschöpft wurde. Niedrigere Weißgrade sind dann meist die Folge. Wie bei den Untersuchungen von Kordsachia (2011) kann also postuliert werden, dass bei der TCF-Bleiche von NaCO-Zellstoffen aus Weizenstroh eine saure Wäsche (A-Stufe) effektiver ist als eine Q-Stufe.

Somit war es möglich mit nur einer „effektiven“ Bleichstufe einen gebleichten Zellstoff herzustellen, der das Weißgradziel erfüllt. Dies war ein herausragendes Ergebnis, wenn man die vorherigen Bleichergebnisse betrachtet. Dort waren drei Bleichstufen (O, PO und P) notwendig, um den gewünschten Weißgrad zu erreichen. Mit 11 % Peroxid wurde fast die dreifache

Menge eingesetzt. Mit 8,5 % NaOH wurde insgesamt mehr als die vierfache Menge eingesetzt. Zusätzlich kam Sauerstoff zum Einsatz, wofür Druckreaktoren errichtet werden mussten, was wiederum mit höheren Investitionskosten verbunden wäre.

Ein Referenz-Altpapierstoff von Steinbeis Papier wurde herangezogen, um einen Vergleich mit dem ungebleichten und gebleichten NaCO-Weizenstrohzellstoff herzustellen. Hierbei handelte es sich um einen Altpapierstoff, der für die Herstellung von Büropapier (Weiße 70) verwendet wird. Neben den Kenngrößen Weißgrad, Rauheit und Opazität, die online zu finden sind (STP, 2023), sollten auch weitere optische und insbesondere physikalische Papiereigenschaften bestimmt werden. Hierzu wurden vom ungebleichten und gebleichten NaCO-Zellstoff sowie vom Altpapierstoff Rapid-Köthen Prüfblätter (75 g/m²) hergestellt und analysiert. Die NaCO-Zellstoffe wurden hierfür einer Labormahlung unterzogen, während der Altpapierstoff ungemahlen verblieb. Im Prozess von Steinbeis Papier wird der Altpapierstoff ebenfalls nicht gemahlen, bevor er in die Blattbildung auf der Papiermaschine geht. Abbildung 73 zeigt die Entwicklung des Mahlgrades über die Mahldauer des ungebleichten und gebleichten NaCO-Zellstoffes (links). Rechts ist zudem die die Entwicklung des spezifischen Volumens in Abhängigkeit vom Mahlgrad dargestellt.

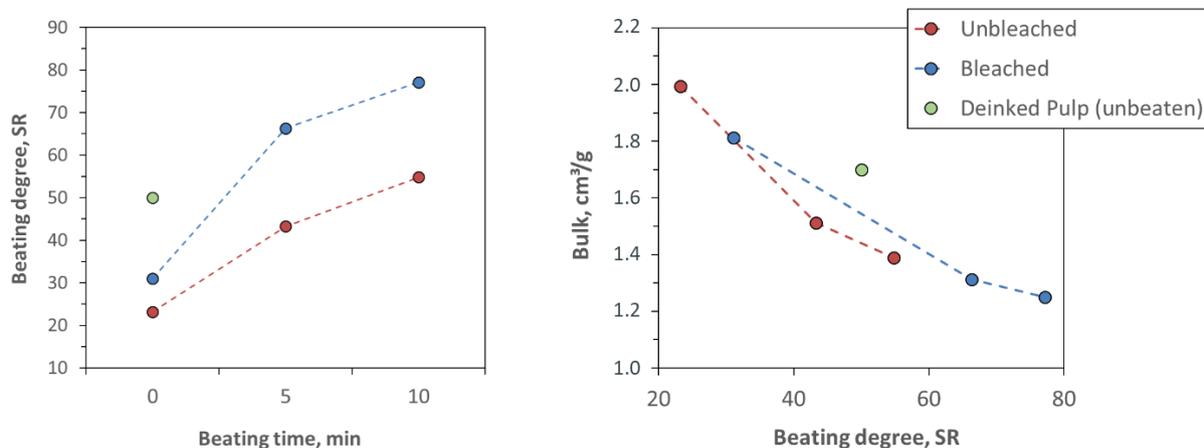


Abbildung 73: Entwicklung des Mahlgrades über die Mahldauer (l.) und Entwicklung des spezifischen Volumens in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Es zeigte sich, dass der Altpapierstoff bereits ungemahlen über einen hohen Mahlgrad von 50 °SR verfügt. Die NaCO-Zellstoffe liegen mit 23 bzw. 31 °SR deutlich darunter. Nach kurzer Mahldauer von 5 min entwickeln die NaCO-Zellstoffe Mahlgrade von 43 bzw. 66 °SR.

Strohzellstoffe sind aufgrund ihrer Struktur und vergleichsweise kurzen nativen Faserlänge besonders empfindlich gegenüber einer Mahlung. Zum Vergleich: Langfaser-Kraftzellstoffe müssen bis zu 30, teilweise sogar 45 min im Labor gemahlen werden, um ähnliche Mahlgrade zu entwickeln. Der klare Vorteil ist, dass somit für die Mahlung von Strohzellstoffen deutlich weniger Energie benötigt wird. Ein Nachteil ist allerdings, dass das schnelle Erreichen von hohen Mahlgraden zu Problemen bei der Entwässerung im Stoffauflauf der Papiermaschine führen kann. Ungemahlen besitzen die NaCO-Zellstoffe mit 2,0 bzw. 1,8 cm³/g ein höheres spezifisches Volumen als der Altpapierstoff mit 1,7 cm³/g. Allerdings sinkt das Volumen der NaCO-Zellstoffe nach 5 min Mahlung bereits auf 1,5 bzw. sogar 1,3 cm³/g und könnte dann keinen Beitrag mehr zur Aufwertung des Volumens des Altpapierstoffes leisten.

Abbildung 74 zeigt wichtige Festigkeitsgrößen der NaCO-Zellstoffe im Vergleich zum Altpapierstoff.

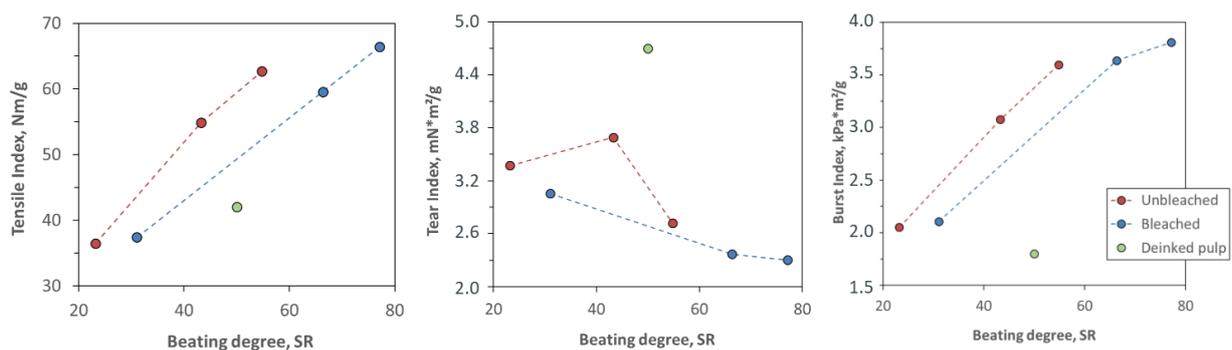


Abbildung 74: Festigkeitseigenschaften von ungebleichtem, gebleichtem NACO-Zellstoff sowie Referenz-Sodazellstoff in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Der Tensile-Index ist ein Maß für die Zugfestigkeit von Papier. Die NaCO-Zellstoffe entwickeln Tensile-Indizes von bis zu 66 Nm/g. Bei gleichem Mahlgrad (50 °SR) liegen die NaCO-Zellstoffe mit bis zu 59 Nm/g (ungebleicht) deutlich über dem Wert des Altpapierstoffes (42 Nm/g). Ganz anders sieht es bei der Durchreißfestigkeit bzw. dem Tear-Index aus. Hier liegt der Altpapierstoff mit 4,7 mN*m²/g auf einem deutlich höheren Niveau als die NaCO-Zellstoffe. Diese „starten“ bei 3,4 bzw. 3,1 mN*m²/g und nehmen über die Mahlung deutlich ab. Ein wesentlicher Grund hierfür sind die vergleichsweise kurzen Fasern von Strohzellstoffen (ca. 0,8 mm), die bei der Mahlung schnell kollabieren. Für die Durchreißfestigkeit von Papier ist nämlich die

Einzelfaserfestigkeit entscheidend, während z. B. für die Zugfestigkeit Faser-Faser-Bindungen wichtiger sind. Im Altpapierstoff wird die mittlere Faserlänge wahrscheinlich auch nicht besonders hoch liegen. Allerdings wird hier ein gewisser Anteil an Langfaserzellstoff vorhanden sein, der wiederum zu bis zu 50 % aus Fasern > 2 mm bestehen kann. Diese langen Fasern tragen dann entscheidend zur Durchreißfestigkeit bei. Die Berstfestigkeit verhält sich wiederum analog zur Zugfestigkeit. Bei gleichem Mahlgrad (50 °SR) liegen die NaCO-Zellstoffe mit bis zu 3,4 kPa*m²/g deutlich über dem Wert des Altpapierstoffes (1,8 kPa*m²/g).

Tabelle 18 zeigt noch einmal eine direkte Gegenüberstellung von gebleichtem NaCO-Zellstoff und Altpapierstoff (DIP).

Tabelle 19: Vergleich zwischen gebleichtem NaCO-Zellstoff und Altpapierstoff

	Bleached NACO	DIP (ISO 70)
Beating degree, SR	50	50
Bulk, cm ³ /g	1.5	1.7
Brightness, %ISO	73	66
Roughness, mL/min	482	225
Opacity, %	89	97
Tensile Index, Nm/g	49	42
Tear Index, mN*m ² /g	2.7	4.7
Burst Index, kPa*m ² /g	2.9	1.8

Hierbei sollte noch einmal darauf hingewiesen werden, dass der gebleichte NaCO-Zellstoff bei den Werten Rauheit und Opazität schlechter abschneidet als der Altpapierstoff. Über die Anpassung der Mahlung und ggfs. den Einsatz von Additiven (Füllstoff, Strich) sollte es aber möglich sein, das Papier aus NaCO-Zellstoff opaker und die Oberfläche weniger rauh bzw. glatter zu machen.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass es mit dem NaCO-Prozess möglich war und ist aus Weizenstroh Zellstoffe herzustellen, die mit einer sehr kompakten Bleiche auf den Weißgrad des Referenz-Altpapierstoffes gebracht werden können. Zug- und Berstfestigkeit von NaCO-Zellstoffen liegen deutlich über dem Niveau vom Referenz-Altpapierstoff. Nur bei der Durchreißfestigkeit gibt es bei den NaCO-Zellstoffen ein deutliches Manko. Ob es möglich ist aus den

gebleichten NaCO-Zellstoffen ein Büropapier herzustellen, was technologisch mit einem Altpapierstoff konkurrieren kann, müsste in weiteren Versuchen getestet werden. Auch Mischungen aus NaCO-Zellstoff und Altpapierstoff, z. B. im Verhältnis von 30/70 oder sogar 50/50 wären durchaus denkbar.

Haferspelzen:

Da die Kappazahl des NaCO-Haferspelzen-Zellstoffes über 20 lag, war eine die Sauerstoffdeignifizierung (O-Stufe) unerlässlich, um die Kappazahl weiter zu senken. Tabelle 19 zeigt die Auswirkungen der O-Stufe auf die Kappazahl und den Weißgrad. Theoretisch sollte der anfängliche pH-Wert unter 12 gehalten werden, um eine maximale Konzentration von unselektiven Radikalen zu vermeiden (Bouchard et al., 2010). Tatsächlich, obwohl die O-Stufe bei einer niedrigeren Stoffdichte durchgeführt wurde, lag der anfängliche pH-Wert immer noch über 12. Da der ungebleichte Zellstoff in der Regel alkalisch ist, ist diese Theorie in der Praxis schwer umsetzbar.

Tabelle 20: Parameter und Ergebnisse der O-Stufe von NaCO-Haferspelzen-Zellstoffen

Pulp	1. Trials			2. Trails	
	0% NaOH	2% NaOH	5% NaOH	2% NaOH	5% NaOH
O.d. weight (g)	10	10	10	92	92
Consistency (%)	10	10	10	20	20
MgSO ₄ (%) ^a	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
NaOH (%) ^a	3	3	3	3	3
Initial pH	12.2	12.4	12	12.4	12.5
O ₂ pressure (bar)	6	6	6	6	6
Temperature (°C)	90	90	90	98	98
Time (min)	60	60	60	120	120
Final pH	11.9	11.9	11.9	10.8	10.7
Yield (%)	-	-	-	94.0	92.3
Kappa Number (unbleached)	28.4	23.6	19.1	23.6	19.1
Kappa Number	24.5	22.2	15.3	19.1	13.6
Brightness (unbleached, %ISO)	33.7	37.8	41.3	37.8	41.3
Brightness (%ISO)	39.0	38.1	45.3	40.7	47.2

^a Based on o.d. pulp

Nach der O-Stufe wurden die Kappazahl und der Weißgrad nur geringfügig verbessert, was nicht zum gewünschten Ziel führte (Kappazahlreduktion von ca. 50 %). Insbesondere gab es fast keine Verbesserung der Eigenschaften des 2%igen NaOH-Zellstoffs. Daher wurden die weiteren Versuche unter intensiveren Bedingungen durchgeführt: Die Stoffdichte wurde von

10 % auf 20 % erhöht, die Temperatur stieg auf 98°C und die Verweilzeit wurde auf 120 Minuten verlängert. Außerdem wurde eine höhere MgSO₄-Dosis zugesetzt.

Der End-pH-Wert der zweiten Versuchsreihe war niedriger als der der ersten Versuche, was ein Indikator für eine bessere Delignifizierung sein kann, da die Ionisierung von Lignin OH-verbraucht und die Abbauprodukte der Sauerstoffdelignifizierung hauptsächlich organische Säuren sind. Außerdem wurden Kappazahl und Weißgrad verbessert. Dies sind die Ergebnisse einer Kombination aus höherer Temperatur, höherer Stoffdichte und längerer Verweilzeit. Es wurde festgestellt, dass die Temperatur die Delignifizierungsrate verbessert, aber keinen Einfluss auf die Selektivität (Violette, 2003) hat. Dennoch ist die Ausbeute der O-Stufe noch akzeptabel.

Was die Kappazahl und den Weißgrad betrifft, so wurde die Kappazahl von zwei Zellstoffen um 19,1 % bzw. 28,8 % reduziert. Der Weißgrad stieg um 2,9 %ISO bzw. 5,9 %ISO an. Kombiniert man die Ergebnisse der ersten Versuche, bei denen keine Verbesserung der Bleichbarkeit des 2%igen NaOH-Zellstoffs festgestellt wurde, so kann man feststellen, dass der 2 %ige NaOH-Zellstoff schlecht gewaschen wurde und ein Teil des Alkalis und des Sauerstoffs mit den Verschleppungen anstelle des Restlignins im Zellstoff reagiert hat, was einen Rückgang der Delignifizierungsrate zur Folge hatte.

Die Reaktion der O-Stufe auf den Haferspелzen-Zellstoff war nicht so gut wie erwartet. Zusätzlich zu der geringen Reaktivität des Restlignins kann auch eine zu hohe MgSO₄-Dosis eine Rolle spielen. Eine Erhöhung der Mg²⁺-Konzentration hemmt die Bildungsrate von Hydroxylradikalen, die eher unselektiv, aber hochreaktiv (Yang, 1995) ist. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von anderen Autoren berichtet. Bouchard et al. (2011) haben herausgefunden, dass die Zugabe von Mg²⁺ die Delignifizierungsrate verlangsamt. Dementsprechend verringert sich das Ausmaß der Helligkeitsverbesserung mit zunehmender MgSO₄-Beladung (Pan u. Leary, 2000).

Das saure Waschen (A-Stufe) vor dem Bleichen mit Wasserstoffperoxid dient der Entfernung von Übergangsmetall-Ionen sowie andere Verunreinigungen. Nach der A-Stufe blieben die Kappazahl und die Helligkeit fast unverändert. Interessanterweise gab es einen Unterschied zwischen der Ausbeute von 2% und 5% NaOH Zellstoff nach der A-Stufe, die 95,0 % bzw. 96,4 % betrug. Diese Beobachtung untermauert erneut die oben erwähnte Schlussfolgerung, dass

der 2 %ige NaOH-Zellstoff mehr organische Verunreinigungen enthielt, die von der Säure gewaschen wurden, was zu einem Ausbeuteverlust führte.

In den ersten vorläufigen Bleichversuchen wurden Zellstoffe mit 2 % NaOH und 5 % NaOH gebleicht bei 70 °C für 240 Minuten und bei 90 °C für 120 Minuten gebleicht. Der Weißgrad des 2%igen NaOH-Zellstoffs betrug 63 %ISO bei 70 °C und 59,4 %ISO bei 90 °C. Bei 5%igem NaOH-Zellstoff lag die Helligkeit bei 64 %ISO bei 70 °C und 65,4 %ISO bei 90 °C. Es konnte kein Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden. Der endgültige pH-Wert stieg entweder an oder sank sehr leicht. Die zweiten Vorversuche wurden bei gleichen Temperaturen durchgeführt, aber die Verweilzeit wurde um 60 min verkürzt. Leider ähnelte der endgültige pH-Wert dem der letzten Versuche und es gab kein Restperoxid. Die Helligkeit beider Zellstoffe nahm bei 90 °C um etwa 1 %ISO zu, während sie bei 70 °C um 1-2 %ISO bei 70°C. Alle Anzeichen deuten darauf hin, dass das Wasserstoffperoxid bereits abgebaut wurde und Oxidationsprodukte fehlen. Die leichte Veränderung der Helligkeit bei unterschiedlichen Bleichzeiten könnte durch die Chromophorbildung der Zellulose unter alkalischen Bedingungen erklärt werden.

Um das Wasserstoffperoxid in der Bleichflotte zu erhalten, wurde die Bleichzeit weiter verkürzt. Die Bleichversuche wurden bei 90 °C für 40 Minuten durchgeführt. Die Auswirkung der P-Stufe auf die Kappazahl ist in Abbildung 75 dargestellt. Da Wasserstoffperoxidanionen eher die Seitenketten von Lignin angreifen und nicht die aromatischen Ringstrukturen, ist die Delignifizierungsrate in der P-Stufe relativ gering. Im Gegensatz dazu war die Reaktion auf die Helligkeit in der P-Stufe signifikant hoch (siehe Abbildung 75). Der Weißgrad von 2 % und 5 % NaOH-Zellstoff betrug 59,6 %ISO bzw. 66,9 %ISO. Es ist erwähnenswert, dass diese Werte erzielt wurden, nachdem der Zellstoff 10 Minuten lang gemahlen wurde, um Handblätter herzustellen. Die Helligkeit vom ungemahlenen Zellstoff sollte um 2-3 %ISO höher sein.

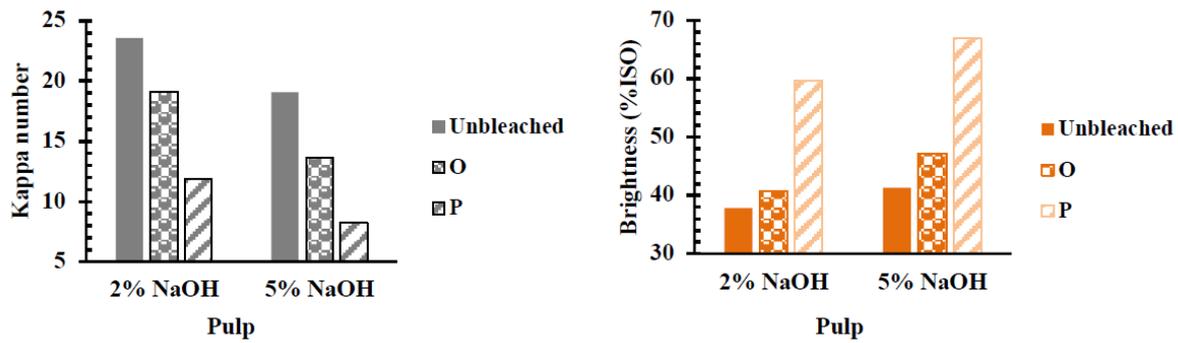


Abbildung 75: Einfluss der P-Stufe auf die Kappazahl (links) und den Weißgrad (rechts)

Auch auffällig war, dass Ausbeuteverluste während der P-Stufe auftraten. Hierfür kann die Bildung von Hydroxylradikalen verantwortlich sein. Der Verlauf der Zellstoffausbeute über den Aufschluss und die Bleiche ist in Abbildung 76 dargestellt. Es zeigte sich, dass über die Bleiche nur ca. 7 % an Zellstoff verloren gingen. Der wesentliche Ausbeuteverlust findet während des Aufschlusses statt.

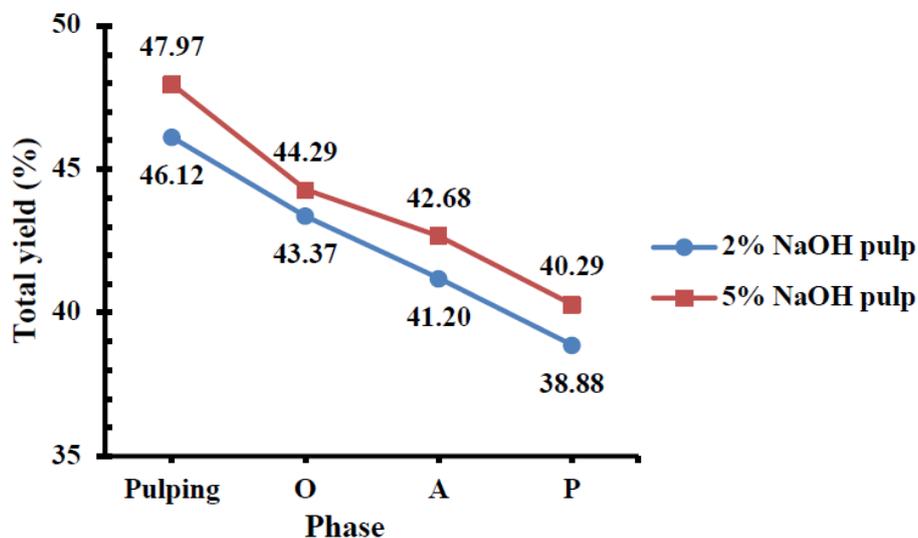


Abbildung 76: Verlauf der Zellstoffausbeute über Aufschluss und Bleiche bei unterschiedlichen NaOH-Einsätzen

Es ist darauf hinzuweisen, dass auch bei verkürzter Bleichzeit kein Wasserstoffperoxid übrigblieb und der pH-Wert von 11 auf 10,3 sank, was als hoher pH-Wert angesehen wird. Es wird

angenommen, dass trotz der sauren Wäsche des Zellstoffs eine geringe Menge an Übergangsmetallionen zurückblieb, denn selbst ein winziger Anteil an Übergangsmetallionen kann H₂O₂ schnell zersetzen. Aus diesem Grund wurden der Gehalt an Übergangsmetallionen im Zellstoff bestimmt (siehe Tabelle 20). Es ist zu erkennen, dass Mg²⁺ als Inhibitor der Peroxidzerersetzung durch die Säure weitgehend entfernt wurde. Darüber hinaus, obwohl nach saurer Wäsche eine große Menge an Mangan-Ionen entfernt wurde, blieben Kupfer-Ionen in der Faser zurück, die zur schnellen Zersetzung des Wasserstoffperoxids beitragen können. Und schließlich beschleunigt die hohe Temperatur (90°C) die Zersetzung des Peroxids. Kim und Yoon (2006) berichteten, dass die Katalysatorgeschwindigkeit Mn >> Cu > Fe war und die H₂O₂-Zersetzungsgeschwindigkeit war viermal schneller, wenn Cu²⁺ hinzugefügt wurde, im Vergleich zu der Geschwindigkeit in Gegenwart der gleichen Menge Fe²⁺. Außerdem haben sie auch erwähnt, dass bei einer Zugabe von 65 ppm Cu²⁺ das Restperoxid nach 50 Minuten nur 20 % betrug, die Reaktionstemperatur wurde jedoch nicht erwähnt. Es wird daher vorgeschlagen, dass eine zusätzliche Q-Stufe durchgeführt oder die Zugabe von Mg²⁺ während der P-Stufe in Betracht gezogen wird. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass unter optimalen Bedingungen NaCO-Haferspelenzellstoff mit einer kurzen TCF-Sequenz auf über 70 %ISO gebleicht werden kann.

Tabelle 21: Gehalt an Übergangs- und Schwermetallen in ausgewählten Zellstoffproben

Pulp	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)
5% NaOH, unbleached	1105	2888	58	61	65
2% NaOH-P	96	1611	2	275	25
5% NaOH-P	82	1373	1	82	17

Von ausgewählten NaCO-Haferspelenzellstoffen (ungebleicht und gebleicht) würden Rapid-Köthen Prüfblätter erstellt um vor allem die physikalischen Papiereigenschaften festzustellen. Zunächst wurde die Entwicklung des Mahlgrades über die Mahldauer betrachtet (Abbildung 77).

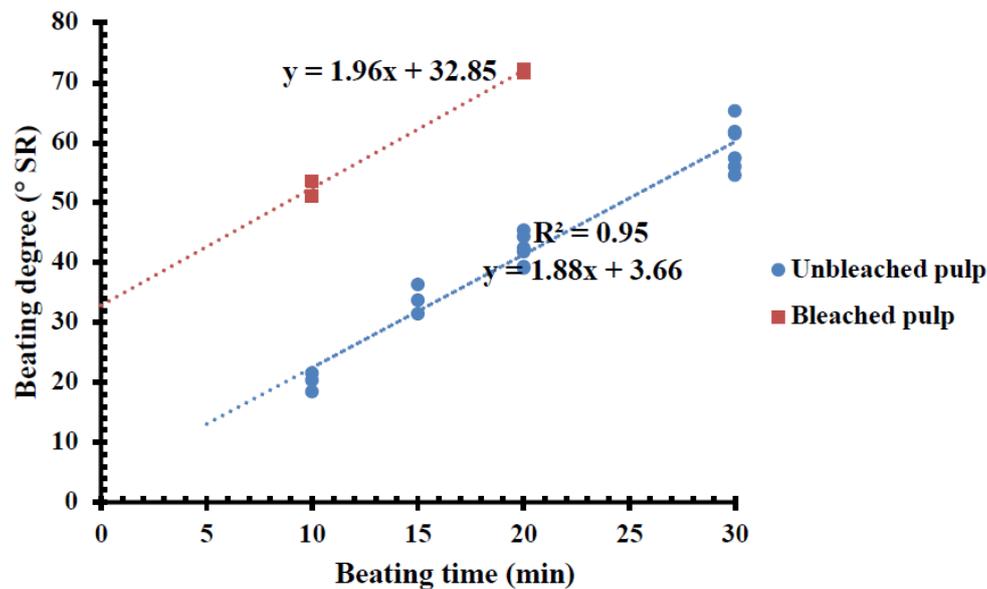
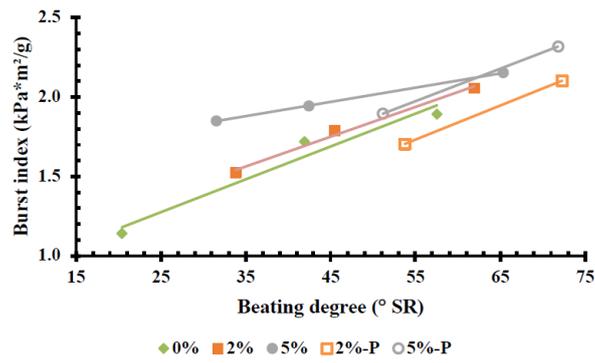


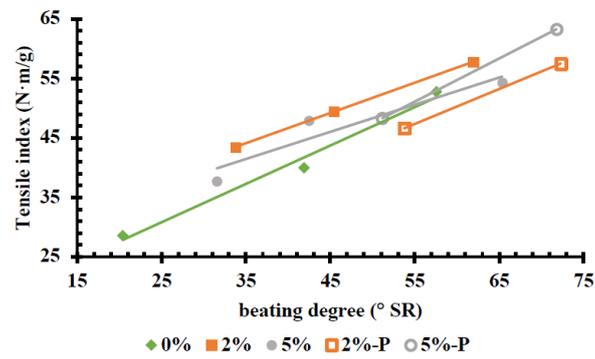
Abbildung 77: Zusammenhang zwischen Mahldauer und Mahlgrad

Die Zellstoffe erreichten Mahlgrade von bis zu 70 °SR. Dieser Wert wurde beim gebleichten NaCO-Haferspelzenzellstoff bereits nach 20 min Mahlung erreicht, während der Mahlgrad beim ungebleichten Zellstoff nach 30 min Mahlung noch bei ca. 60 °SR lag. Durch den höheren Aufschlussgrad des gebleichten Zellstoffes, kann es über die Mahlung schneller und einfacher zu Bildung von Faserfeinstoffen kommen, die wiederum das Entwässerungsverhalten stark beeinträchtigen.

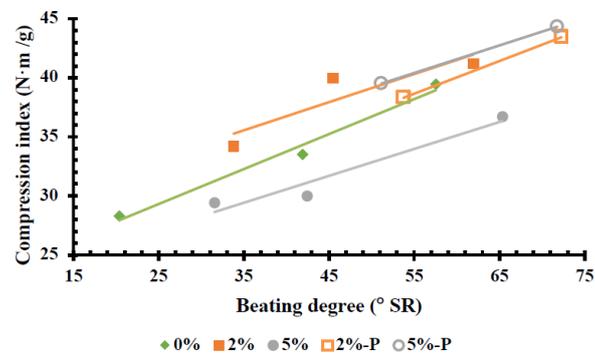
Abbildung 78 zeigt einige wichtige physikalische Kennwerte von ungebleichtem und gebleichtem Zellstoff, die unter 8 bar Sauerstoff hergestellt wurden. Es ist zu beobachten, dass der Burst- und der Tensile-Index mit dem Mahlgrad zunehmen. Diese beiden Kennziffern stehen im Zusammenhang mit der Faser-Faser-Verbindung; je höher die Mahldauer, desto größer ist die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen. Der Zusammenhalt zwischen den Fasern ist also stärker.



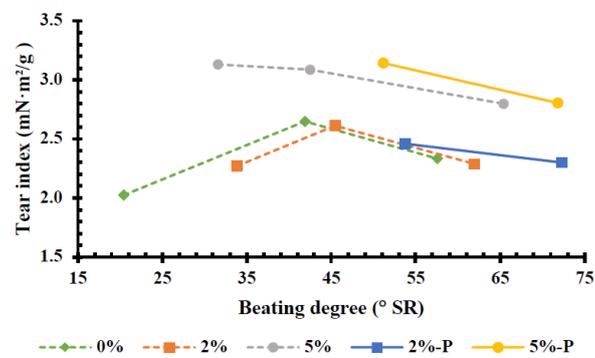
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 78: Einfluss des NaOH-Einsatzes auf die Papierfestigkeiten in Abhängigkeit vom Mahlgrad

In Abbildung 78a wird der Burst-Index von ungebleichtem Zellstoff mit verschiedenen NaOH-Dosen verglichen. Es ist zu erkennen, dass der Zellstoff mit einer NaOH-Dosis von 5 % die beste Berstfestigkeit aufweist. Der Einsatz von NaOH zur Verbesserung von Zellstoff ist von vielen Forschern untersucht worden. Der wichtigste Grund ist, dass eine höhere Alkalidosis die Quellung und Flexibilität der Fasern erhöht und damit die Faser-zu-Faser-Bindung (C. v. Esteves et al., 2021).

Im Vergleich zur Berstfestigkeit des Zellstoffs ist die Zugfestigkeit ausreichend, wie aus Abbildung 78b zu erkennen ist. Bei 42°SR erreichte der Tensile-Index des ungebleichten Zellstoffs mit 2 % NaOH 48,0 Nm/g, bei 62°SR stieg er auf 57,8 Nm/g, während andere Autoren berichteten, dass rezyklierte Bagasse-Papiere einen Tensile-Index von 47,7 Nm/g bei 38°SR aufwiesen (Benitez et al., 2014). Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Berstfestigkeit ist die Zugfestigkeit des 2%igen NaOH-Zellstoffs besser als die des 5%igen NaOH-Zellstoffs. Als Festigkeit in der Ebene hängt die Zugfestigkeit des Zellstoffs nicht nur von der Bindungsstärke, sondern auch von der Faserstärke und -länge ab. Es ist darauf hinzuweisen, dass alkalische Bedingungen auch zu chemischen Veränderungen der Fasern führen, die auf andere Weise zur Festigkeit beitragen können, als nur die Faserladung zu erhöhen (Pettersson et al., 2021). In der Tat beeinflusst die Faserfestigkeit auch die Bersteigenschaft des Zellstoffs bei stark gebundenen Blättern beeinflusst (Wistara & Young, 1999). In dieser Studie schien jedoch der Einfluss der Faser-zu-Faser-Bindung auf die Berstfestigkeit von ungebleichtem Zellstoff vorherrschend zu sein.

Die Stauchfestigkeit ist für Verpackungspapiere wichtiger als für grafische Papiere. Normalerweise ist die Stauchfestigkeit um ein Vielfaches geringer als die Zugfestigkeit, was die grundlegende Erklärung dafür ist warum sich Papier leichter falten als zerreißen lässt. Der ungebleichte Zellstoff aus Haferspelzen weist jedoch eine ausgezeichnete Stauchfestigkeit auf. Mit zunehmendem Mahlgrad steigt der Compression-Index des ungebleichten Zellstoffs mit 2 % NaOH von 34,2 auf 41,2 Nm /g. Feinanteile können dafür verantwortlich sein. Sie haben eine höhere Druckfestigkeit, was zu einer höheren Blattdichte führt. Dies könnte auch erklären, warum ungebleichter Haferspelzenzellstoff eine vergleichbare Rohdichte aufweist wie ungebleichter Kraftzellstoff hat, d. h. 0,58-0,69 g/cm³.

Im Gegensatz dazu ist die Reißfestigkeit von gebleichtem Zellstoff aufgrund der kurzen Faserlänge von Haferspелzen (0,4-0,5 mm) eher gering, der höchste Reißindex wurde bei 32 °SR mit 3,1 mN·m²/g erreicht. Es ist bekannt, dass die Reißfestigkeit in etwa umgekehrt zur Zugfestigkeit korreliert ist, was der Kurve des ungebleichten 5%igen NaOH-Zellstoffs von 32°SR bis 65°SR entspricht. Aber bei der Prüfung der 0 % und 2 % NaOH-Zellstoffe zeigten sie jedoch sehr ähnliche Kurven, und ein Peak erschien bei 42°SR bzw. 45°SR, danach fielen die Kurven ab. Dieses Verhalten stimmt überein mit der von Chaterjee et al. (1993) gezeichneten Kurve.

Dieser Widerspruch weist auf die Wechselwirkung zwischen Faserlänge und äußerer Fibrillierung. Die äußere Fibrillierung bildet sich bei der Veredelung und fördert die Bindung zwischen den Fasern. Der Einfluss des Fibrillenabschälens auf die Faserfestigkeit ist zunächst gering. Daher stellt die Reißspannung zunächst die Kraft dar, die die Faser auseinanderreißt und die Bindung zwischen den Fasern aufbricht, so dass die Reißfestigkeit in der Anfangsphase des Klopfens zunimmt. Bei weiterer Mahlung werden die Fasern beschädigt, äußere Fibrillen werden von den Fasern abgeschält und die Reißfestigkeit nimmt daher ab. Für den Zellstoff mit der 5%igen NaOH-Dosis liegt die in Abbildung 78d gezeigte Kurve wahrscheinlich auf der rechten Seite der Spitze. Weil eine höhere Alkalidosis die Quellung und Flexibilität der Fasern verbessert, was das Ablösen von Fibrillen abzulösen und externe Fibrillen zu bilden, erscheint der Peak früher.

Die gebleichten Zellstoffe wiesen eine Gleichmäßigkeit der verschiedenen mechanischen Eigenschaften auf. Der 5%ige NaOH-Zellstoff zeigte bessere mechanische Eigenschaften als der 2 %ige NaOH-Zellstoff, insbesondere der Reißindex des 5%igen NaOH-Zellstoffs war um 22-24% höher als der des 2%igen NaOH-Zellstoffs. Bei kürzerer Zeit (10 min) waren die mechanischen Eigenschaften des gebleichten Zellstoffs jedoch schlechter als die der ungebleichten Zellstoffe unterlegen, außer bei der Reißfestigkeit. Außerdem stiegen sie mit der Schlagzeit schneller an als die von ungebleichtem Zellstoff. Eine Hypothese besagt, dass gebleichter Zellstoff nach dem Bleichen dazu neigt, sich zu kräuseln, was zu einer Abnahme der Zug- und Berstfestigkeit führt (R. Yang et al., 2003). Andererseits sind gebleichte Zellstoffe flexibler, weil sie einer zusätzlichen alkalischen Behandlung unterzogen werden. Sie werden mit Hilfe von Klopfen geglättet (C. v. Esteves et al., 2021). Darüber wird durch die Sauerstoffdelignifizierung und Wasserstoffperoxidbleiche die Aufladung der Faseroberfläche gefördert

(Pranovich et al., 2003), was die Festigkeit der Verbindungen zwischen den Fasern erhöht und somit die mechanischen Eigenschaften verbessert werden (C. S. V. G. Esteves et al., 2020). Es wäre interessant, den Curl, die Oberflächenladung sowie die Feinstoffverteilung von Prüfblättern aus gebleichtem Zellstoff zu bestimmen, um ihren Einfluss auf die Eigenschaften von gebleichtem Papier zu untersuchen.

Gerstenstroh:

Um den angestrebten Weißgrad von etwa 70 %ISO zu erreichen, wurde die Bleichsequenz O-A-P auf der Grundlage früherer Ergebnisse von Steffen (2021) mit Weizenstroh und von Chen (2022) mit Haferspелzen gewählt.

Tabelle 21 gibt einen Überblick über die gewählten Parameter und die Ergebnisse der ersten Sauerstoff (O)-Stufe. Obwohl die Sauerstoffstufe unter recht strengen Bedingungen durchgeführt wurde, führte sie nur zu einer leichten Verringerung der Kappazahl und einer geringen Erhöhung des Weißgrads. Die Verringerung der Kappazahl betrug zwischen 1,6 und 5,8 Einheiten und es konnte eine Zunahme des Weißgrads von 1,9 auf 3,4 Einheiten erreicht werden.

Nach bisherigen Erfahrungen führt eine unter den angewandten Bedingungen durchgeführte O-Stufe zu einer Delignifizierungsrate von etwa 50 %, die hauptsächlich von der Zellstoffart und der Ausgangskappazahl abhängt (Kordsachia, 2011). In diesem Fall war die Delignifizierungsrate mit 19 % für den im NACO-Zellstoff ohne NaOH-Zusatz hergestellten Zellstoff und nur 7 % für den mit einem Zusatz von 5 % NaOH im NACO-Koch hergestellten Zellstoff extrem niedrig. Es hätte auch ein deutliches Absinken des pH-Wertes aufgrund des Alkaliverbrauchs und des Ligninabbaus zu beobachten sein müssen, was jedoch nicht der Fall war.

Tabelle 22: Ergebnisse und Parameter der Sauerstoffbleiche von Gerstenstrohzellstoff

	0 % NaOH, 6 bar, 180 min	5 % NaOH, 6 bar, 180 min	5 % NaOH, 8 bar, 180 min
Pulp o.d. [g]	100	85.1	100
NaOH [%]	3	3	3
MgSO ₄ [%]	0.2	0.2	0.2
O ₂ -pressure [bar]	6	6	6
Temperature [°C]	98	98	98
Time [min]	90	90	90
pH _{in}	12.5	12.4	12.4
pH _{out}	12.1	11.6	11.9
Yield [%]	96.1	95.3	94.5
Kappa _{in}	31.0	26.4	23.9
Kappa _{out}	25.2	24.9	22.3
Brightness _{in} [%ISO]	30.0	35.1	36.7
Brightness _{out} [%ISO]	31.9	37.4	40.1

constant: consistency 10 %

Kordsachia (2011) entwickelte eine Bleichsequenz für Soda-Weizenstrohzellstoff. In der Sauerstoffstufe erwiesen sich 2 % NaOH, 10 % Stoffdichte, 100 °C und 6 bar Sauerstoffdruck als am effektivsten. Es konnte eine Delignifizierungsrate von ca. 50 % und eine Erhöhung des Weißgrads von ca. 10 % ISO erreicht werden. Salehi et al. (2014) erreichten mit einem Soda/AQ-Weizenstrohzellstoff eine Delignifizierungsrate von ca. 50 % und eine Verbesserung des Weißgrades von ca. 11 %ISO.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit legen nahe, dass die Bleichergebnisse für einen Soda-(Weizen-)Strohzellstoff nicht eins zu eins auf einen NACO-Gerstenstrohzellstoff übertragen werden können. Weder die Delignifizierungsrate noch der Helligkeitszuwachs wurden in gleichem Maße erreicht.

Eine plausible Erklärung für das schlechte Bleichverhalten des NACO-Zellstoffs auf der Sauerstoffstufe ist die Tatsache, dass der Sauerstoff bereits im Kochprozess eingesetzt wurde. Bei

der NACO-Kochung ist Sauerstoff überwiegend für den Ligninabbau verantwortlich, wie der Unterschied in der resultierenden Kappa-Zahl im Vergleich zu einer reinen Karbonatkochung deutlich belegt.

Sauerstoff zeigt nur eine begrenzte Delignifizierungseffizienz, da er nur mit Ligninstrukturen reagieren kann, die für Sauerstoff zugänglich und reaktiv sind. Diese Lignineinheiten haben in der Regel eine freie phenolische OH-Gruppe. Wenn in einem alkalischen Kochprozess bereits Sauerstoff eingesetzt wird, sind die meisten dieser reaktiven Ligninstrukturen bereits angegriffen und abgebaut worden. Infolgedessen ist das nach Anwendung des NACO-Verfahrens im Zellstoff verbleibende Lignin gegenüber der Delignifizierung mit Sauerstoff sehr unreaktiv.

Dieses Problem ist Gegenstand weiterer Forschungen zur NACO-Kochung und zum Bleichen des Zellstoffs. Vermutlich ist es notwendig, strengere Kochbedingungen anzuwenden, wie höhere Kochtemperaturen oder längere Kochzeiten, um den Ligningehalt auf ein so niedriges Niveau zu senken, dass eine anschließende O-Stufe nicht erforderlich ist. Daher sollte eine Bleichsequenz ohne anfängliche Sauerstoffdelignifizierungsstufe getestet werden. Allerdings sind die zur Verfügung stehenden Mittel in der Zellstoffbleiche begrenzt, insbesondere wenn eine völlig chlorfreie Bleichsequenz realisiert werden soll. Auch in diesem Fall erschwert die Ligninstruktur nach dem NACO-Aufschluss mit vermutlich geringem Gehalt an reaktiver Ligninstruktur, die eine freie Phenol-OH-Stufe aufweist, eine erfolgreiche Bleiche auf einen hohen Weißgrad.

Der ohne NaOH-Zusatz hergestellte NACO-Zellstoff hatte einen geringen Weißgrad von nur 31,9 %ISO. Dies wurde als zu niedrig angesehen und daher wurden mit diesem Zellstoff keine weiteren Bleichversuche durchgeführt.

Schwermetallionen sind in allen Faserstoffen, die für die Papierherstellung verwendet werden, in unterschiedlichen Mengen und Zusammensetzungen vorhanden. Sie befinden sich im Boden und werden zusammen mit den Nährstoffen von den Wurzeln aufgenommen. Weitere Quellen für den Schwermetalleintrag sind die verschiedenen Prozesschemikalien, das Prozesswasser selbst, aber auch mechanischer Abrieb und die Korrosion von Anlagenteilen. Da das in der P-Stufe eingesetzte Wasserstoffperoxid sehr empfindlich auf diese Schwermetalle reagiert, wurde eine saure Waschstufe (A) mit 2,6 %iger Schwefelsäure in 3 %iger

Stammkonsistenz durchgeführt. Die Kappa-Zahl und der Weißgrad blieben nach der A-Stufe nahezu unverändert.

Kordsachia (2011) erzielte die besten Bleichergebnisse mit dem Zellstoff, der zuvor einer Säurewäsche unterzogen worden war. Im Vergleich zu den Versuchen mit einer vorangegangenen Q-Stufe wurden durchweg höhere Helligkeitswerte erzielt. Dies kann auf eine verbesserte Peroxidstabilisierung zurückgeführt werden. Eine effektive Entfernung von Schwermetallen durch die A-Stufe zeigt sich insbesondere darin, dass auch ohne zusätzliche Peroxidstabilisierung innerhalb der P-Stufe wurde ein hoher Restperoxidgehalt in den Bleichfiltraten erreicht (Kordsachia, 2011).

Tabelle 22 zeigt die Ergebnisse der Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Bleichbedingungen. Es ist bezeichnend, dass selbst bei einer langen Bleichzeit von 180 min die Helligkeit nicht wesentlich gesteigert werden konnte. Es konnten nur Helligkeitswerte von 53,8 bis 58,4 %ISO erreicht werden.

Es ist ein Trend zu erkennen, dass die Helligkeit mit längerer Verweildauer zunimmt, allerdings nur sehr gering. So wurden z.B. beim Zellstoff 1, der unter Einstellung eines Sauerstoffdruckes von 6 bar gekocht wurde, 0,3 Helligkeitspunkte durch Verlängerung der Bleichzeit von 120 auf 180 min gewonnen. In keinem der Vorversuche konnte ein Restperoxid nachgewiesen werden, auch nicht nach der kurzen Bleichzeit von 60 min. Offensichtlich findet während des Prozesses ein Abbau des Peroxids statt. Dafür spricht auch die Tatsache, dass zwischen 120 und 180 Minuten Bleichzeit kein signifikanter Anstieg zu verzeichnen ist und der Helligkeitszuwachs im Laufe der Zeit insgesamt eher gering ist.

Tabelle 23: Ergebnisse und Parameter der Peroxidbleiche von Gerstenstrohzellstoff

Experiment	1	1	1	1	2	2	2	2
Pulp o.d. [g]	5	5	5	5	5	5	5	5
Solid content	26.4	26.4	26.4	26.4	27.3	27.3	27.3	27.3
Na ₂ SiO ₃ [%]	4	4	4	4	4	4	4	4
H ₂ O ₂ [%]	4	4	4	4	4	4	4	4
NaOH [%]	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperature [°C]	70	70	90	90	70	70	90	90
Time [min]	120	180	60	90	120	180	60	120
PH-in	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	10.9	11.0	11.0
PH-out	10.7	10.7	10.6	10.4	10.7	10.7	10.6	10.4
Bright. in [%ISO]	37.4	37.4	37.4	37.4	40.1	40.1	40.1	40.1
Bright. out [%ISO]	57.7	58.0	53.8	55.0	58.4	57.6	55.6	56.5

Wegen seiner geringfügig entlüftenden, aber stark aufhellenden Wirkung sollte Peroxid vorzugsweise gegen Ende einer Bleichsequenz angewendet werden. Wasserstoffperoxid ist teurer als Chlordioxid, zumindest wenn man die Investitionskosten für die teure Chlordioxidanlage nicht berücksichtigt. Dennoch ist Peroxid wegen seiner hohen Aufhellungswirkung, seiner vergleichsweise einfachen Handhabung, seiner flexiblen Dosierbarkeit und Verwendung innerhalb einer Bleichsequenz sowie seiner Umweltfreundlichkeit sehr beliebt. Es wird vorzugsweise in völlig chlorfreien (TCF) Bleichsequenzen eingesetzt, in denen Chlordioxid natürlich nicht akzeptiert wird.

Tabelle 23 gibt einen Überblick über die gewählten Bleichbedingungen, die Bleichausbeute und den Peroxidverbrauch für die wichtigsten P-Stufen, die mit größeren Zellstoffchargen durchgeführt werden.

Tabelle 24: Ergebnisse und Parameter der Peroxidbleiche von Gerstenstrohzellstoff (größer Maßstab)

	5 % NaOH, 6 bar, 180 min	5 % NaOH, 8 bar, 180 min
Pulp o.d. [g]	36.0	85.1
Solid content [%]	26.4	27.0
Na ₂ SiO ₃ [%]	4.0	4.0
NaOH [%]	2.0	2.0
H ₂ O ₂ [%]	4.0	4.0
PH-in	10.8	10.8
PH-out	10.8	10.7
Yield [%]	97.7	94.8
Remaining H ₂ O ₂ [%]	2.0	0.0

constant: consistency 10 %, 90 min, 70 °C

Nach dem Bleichen wurde das Restperoxid in den Filtraten erneut gemessen. Bei Zellstoff 1 konnten noch 2 % H₂O₂ nachgewiesen werden, während das Peroxid bei der analogen Bleichbehandlung von Zellstoff 2 vollständig verbraucht wurde. Trotz des hohen Peroxidverbrauchs, der auf einen Peroxidabbau durch noch vorhandene Übergangsmetallionen hinweisen könnte, wurde für beide Zellstoffe ein Helligkeitsgewinn von 15 %ISO erzielt.

Kordsachia (2011) fügte bei der Peroxidbleiche von Natronweizenstrohzellstoff zunächst kein Na₂SiO₃ zu, was zu keinem Restperoxid führte. Die Zugabe von 3 % Na₂SiO₃ führte in verschiedenen Versuchen zu einem Restperoxidgehalt von 30-40 %, was die Effizienz und Bedeutung der Zugabe von Na₂SiO₃ bei der Peroxidbleiche von Stroh belegt.

In dieser Arbeit wurden 4 % Na₂SiO₃ verwendet. Es wurde jedoch immer noch kein Restperoxid beobachtet. Eine mögliche Erklärung ist, dass der Gehalt an schädlichen Schwermetallionen trotz der vorangegangenen sauren Wäsche noch zu hoch war. In diesem Fall könnte es zu einer verstärkten Bildung von Hydroxylradikalen gekommen sein, die zu einem Abbau der Kohlenhydrate, aber auch zu einer verstärkten Delignifizierung führten. Hydroxylradikale haben ein extrem hohes Oxidationspotential und sind in der Lage, auch schwer abbaubare

Ligninstrukturen anzugreifen, die nach NACO-Aufschluss und vorangegangener, aber unwirksamer O-Stufe im Zellstoff vorhanden sein können. Diese mögliche Wirkung kann insbesondere für den zweiten NACO-Zellstoff angenommen werden. Hier wurde das Peroxid vollständig verbraucht und die Kappazahl sank von 22,3 auf 17,8 (Abbildung 79). Die Entwicklung der Kappa-Zahl über die Bleichsequenzen (außer A-Stufe) für die beiden Gerstenstroh-NACO-Zellstoffe ist in Abbildung 79 dargestellt.

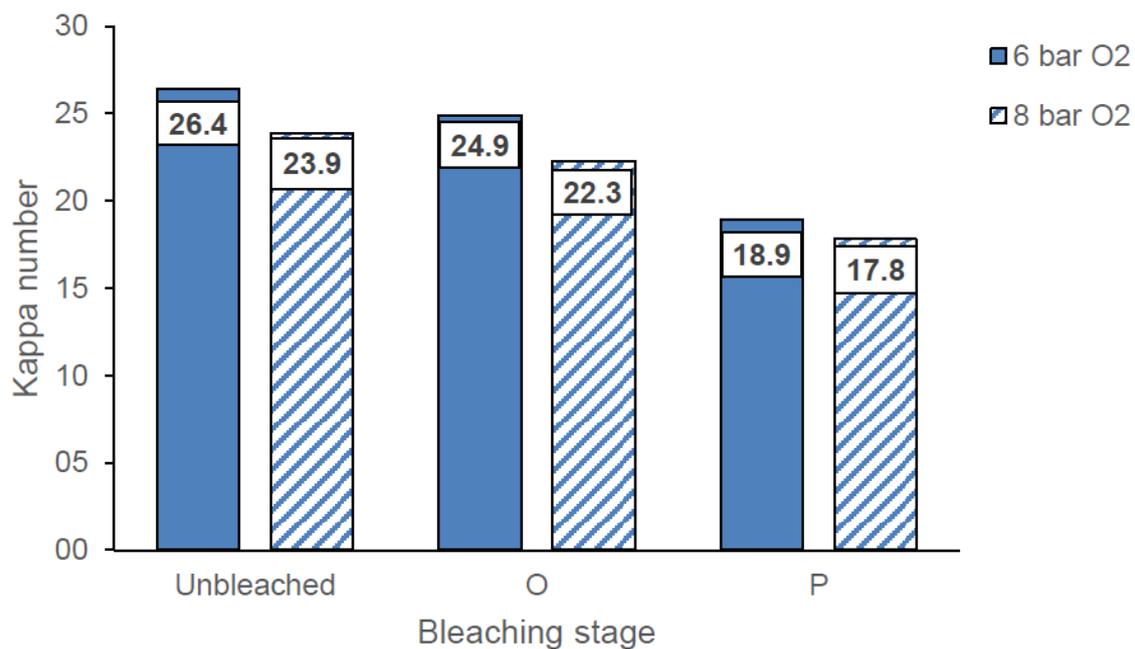


Abbildung 79: Kappazahlen von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen (vor/nach der Bleiche) sowie Einfluss des Sauerstoffdrucks im Aufschluss

Im Allgemeinen ist es wichtig, dass am Ende der P-Stufe noch genügend Restperoxid vorhanden ist. Als Faustregel gilt, dass ca. 10 - 20 % des geladenen Wasserstoffperoxids übrig bleiben sollten, um einen Helligkeitsabfall durch alkalische Nachdunklung durch das nicht verbrauchte Alkali zu vermeiden. Daher sollte in P-Stufen immer ein Überschuss an Peroxid eingesetzt werden.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Sauerstoffstufe aus dem bereits erwähnten Grund unwirksam war. In der O-Stufe wurde nur eine geringe Delignifizierung von 1,5 und 1,6

Kappa-Zahl-Einheiten erreicht. Eine höhere Delignifizierung fand in der P-Stufe statt. Hier konnte die Kappa-Zahl für den mit 8 bar aufbereiteten Zellstoff um 4,5 Einheiten reduziert werden.

Bei dem anderen Zellstoff, der mit 6 bar Sauerstoffdruck hergestellt wurde, wurde sogar eine Verringerung der Kappazahl um 6 Einheiten erreicht.

Chen (2022) erreichte für einen mit 5 % NaOH-Zusatz hergestellten Haferspelzen-NACO-Zellstoff nach einer P-Stufe eine Kappazahl von etwa 7. Eine deutlichere Abnahme der Kappa-Zahl um etwa 5 Einheiten wurde auch in der O-Stufe erreicht.

Abbildung 80 zeigt die Entwicklung des Weißgrades über die beiden Bleichstufen hinweg.

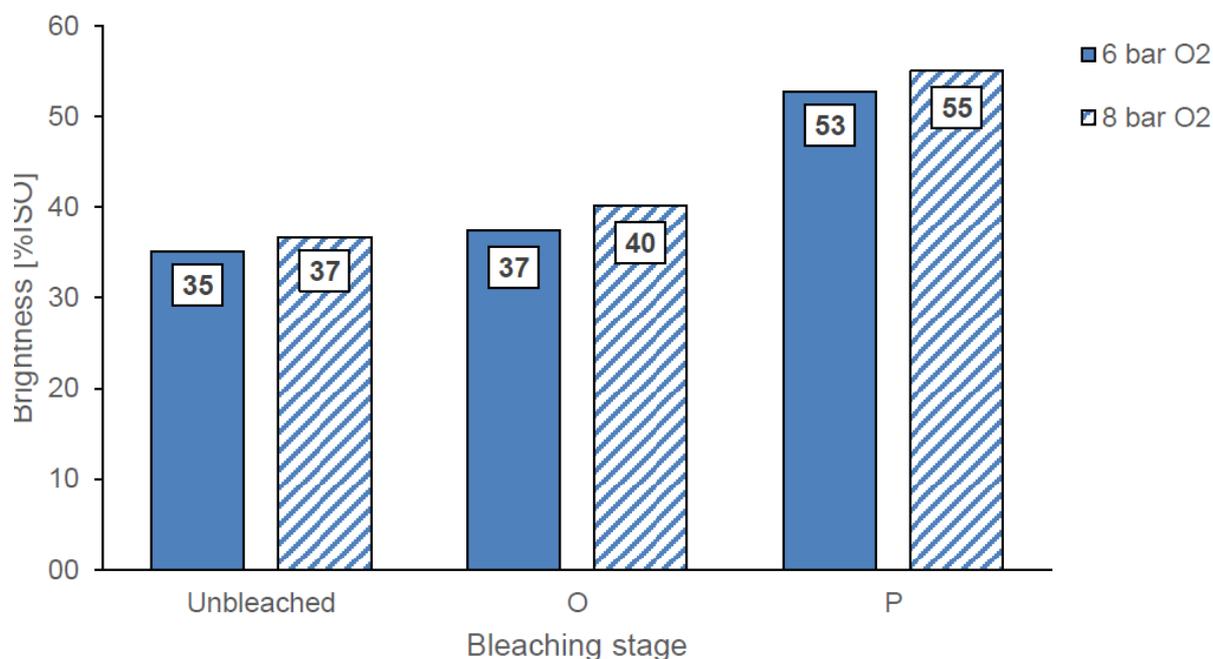


Abbildung 80: Weißgrade von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen (vor/nach der Bleiche) sowie Einfluss des Sauerstoffdrucks im Aufschluss

Ferner ist zu erkennen, dass auch die Helligkeit in der P-Stufe stärker zunimmt als in der O-Stufe. Die Endhelligkeit von 53 und 55 %ISO blieb jedoch deutlich unter der Erwartung, die für grafische Papiere bei etwa 70 %ISO angesetzt wurde. Insgesamt konnte der Weißgrad bei beiden Zellstoffen mit der Bleichsequenz O-A-P nur um 18 %ISO gesteigert werden.

Die Ausbeuteverluste beim Bleichen sind in Abbildung 81 dargestellt. Für den Zellstoff, der mit 8 bar O₂-Druck im NACO-Verfahren hergestellt wurde, wurde ein geringer Ausbeuteverlust von 7 % festgestellt. Für den mit 6 bar O₂-Druck aufbereiteten Zellstoff war der Ausbeuteverlust mit nur 4,9 % noch geringer.

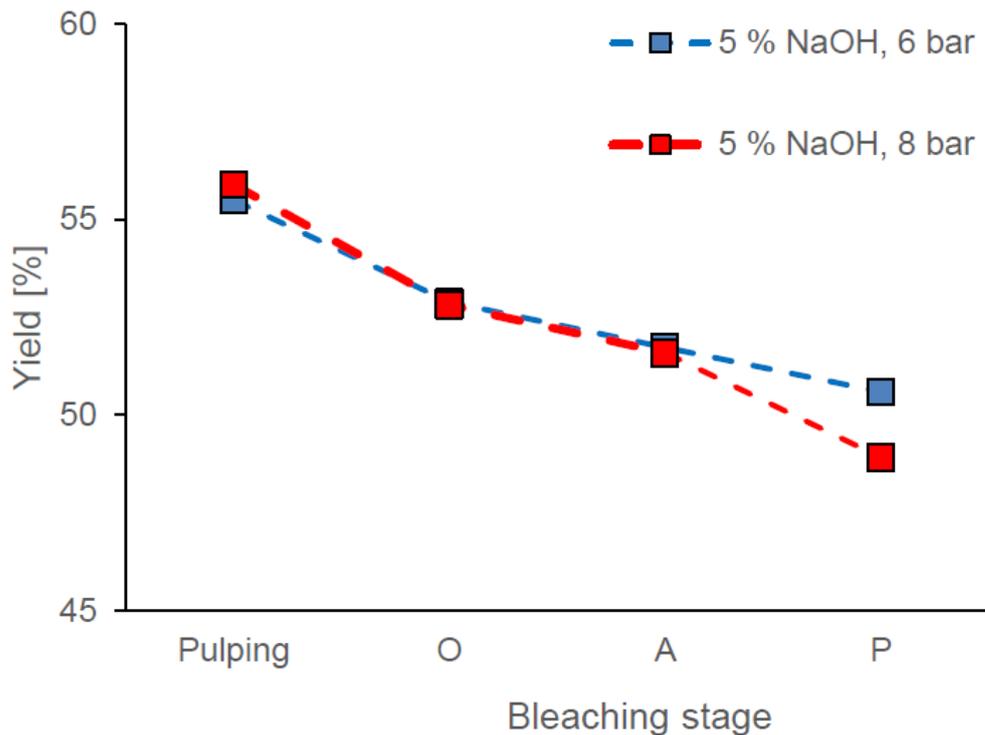


Abbildung 81: Entwicklung der Zellstoffausbeute über Aufschluss und Bleiche in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck im Aufschluss

Kordsachia (2011) erreichte einen Weißgrad von etwa 40 %ISO nach der O-Stufe und 70-80 %ISO nach der P-Stufe, wobei er ebenfalls eine O-A-P-Bleichsequenz für Weizenstrohzellstoff anwandte, der durch Sodazerlegung gewonnen wurde. Chen (2022) erreichte mit NACO-Zellstoff aus Haferspелzen, der mit 5 % NaOH-Zusatz hergestellt wurde, einen Weißgrad von knapp unter 70 %ISO. Bereits nach der O-Stufe wurde der Weißgrad von 48 % ISO erreicht. In der P-Stufe konnten ca. 20 % ISO-Helligkeitspunkte gewonnen werden.

Abbildung 82 zeigt die Mahlung ausgewählter Gerstenstrohzellstoffe. Drei ausgewählte Zellstoffe wurden in der Jokro-Mühle aufgeschlagen.

Der ohne NaOH-Zusatz hergestellte Gerstenstroh-NACO-Zellstoff weist im Vergleich zu den mit NaOH-Zusatz hergestellten Zellstoffen einen etwas geringeren Aufschlaggrad auf, selbst nach 2 und 6 Minuten Aufschlagzeit. Ohne NaOH-Zusatz hat das ungeschlagene Gerstenstroh einen Aufschlaggrad von 31,3 SR. Mit 5 % NaOH-Zusatz ist der Klopffgrad um etwa 5 Punkte höher. 2 min Schlagen erhöht den Grad auf 39,7 ohne NaOH und 43,7 bis 44,8 mit 5 % NaOH-Zusatz im NACO-Koch. 6 min Schlagen führt zu einem Schlagegrad von 50,1 SR für den Zellstoff ohne NaOH-Zusatz und 55,7 und 56,2 °SR für die mit 5 % NaOH-Zusatz hergestellten Zellstoffe bei 8 und 6 bar O₂-Druck.

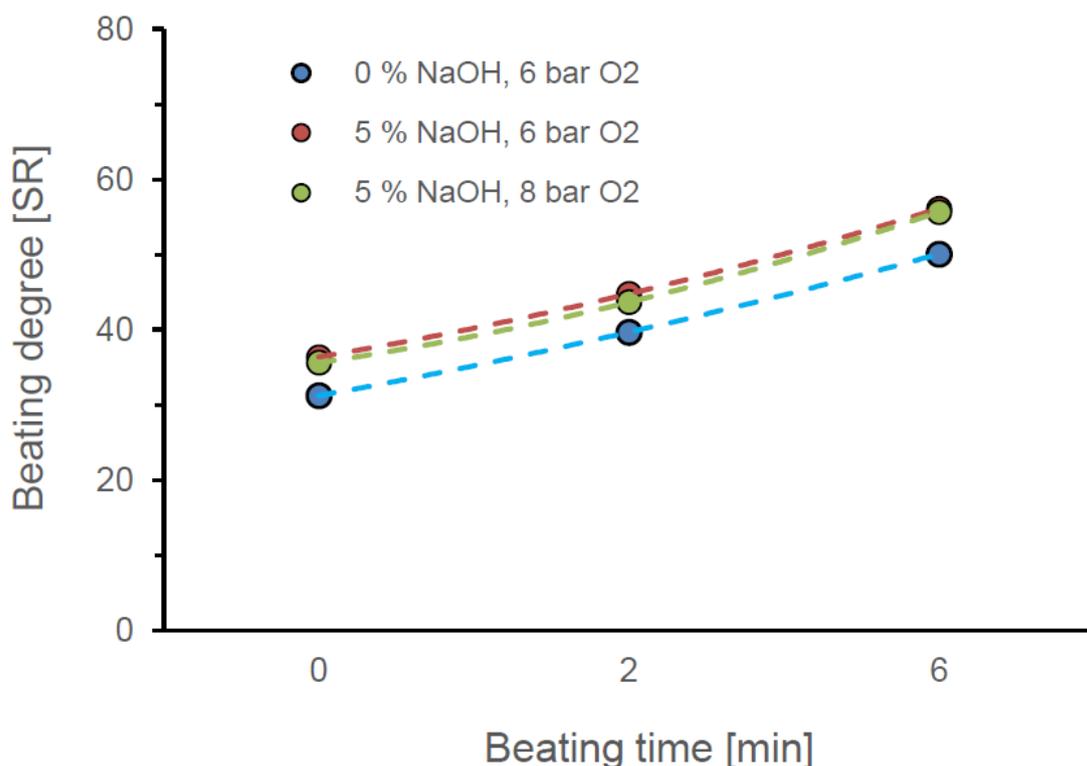


Abbildung 82: Entwicklung des Mahlgrades über die Mahldauer von Gerstenstrohzellstoffen

Bemerkenswert ist, dass die Entwicklung des Aufschlaggrades bei den untersuchten Strohzellstoffen einheitlich ist. Bei Zugabe von NaOH im NACO-Kochprozess ist der Zerfaserungsgrad jedoch um etwa 5 Punkte höher als ohne Zugabe von NaOH. Dies kann auf die verstärkte

Delignifizierung und weitere Zerfaserung zurückgeführt werden, die bei Zugabe von Natriumhydroxid im NACO-Verfahren auftritt. Infolgedessen enthalten diese beiden Zellstoffe flexiblere Fasern und mehr Feinstoffe, die die Entwässerungseigenschaften beeinträchtigen.

Die ausgewählten Gerstenstroh-NACO-Zellstoffe erreichen nach einer kurzen Schlagzeit von 6 Minuten einen Mahlgrad von über 50 SR. Ähnliche Beobachtungen machten auch Salehi et al. (2017) und Heizmann (2017) bei der Herstellung und Untersuchung von Soda- und Carbonat-Weizenstroh-Zellstoffen.

Vergleicht man die Gerstenstroh-NACO-Zellstoffe mit den entsprechenden Rapsstroh-NACO-Zellstoffen, so zeigt sich, dass die Rapsstroh-Zellstoffe empfindlicher gegenüber dem Schlagen sind. Es werden höhere Aufschlaggrade erreicht. Einem Vergleich in der Literatur zufolge ist Gerstenstroh in Bezug auf die Aufschlageigenschaften eher mit Weizenstroh vergleichbar (Steffen, 2021; Kordsachia, 2011).

Neben der Ausbeute, dem Rejektgehalt, der Kappazahl und der Zellstoffhelligkeit wurden auch die Festigkeitseigenschaften ausgewählter Fasern bestimmt. Im folgenden Abschnitt werden ausgewählte Festigkeitseigenschaften vorgestellt und diskutiert. Für die Anwendbarkeit der NACO-Zellstoffe in der grafischen Papierproduktion sind vor allem die Zug-, Reiß- und Berstfestigkeit der Fasern wichtig.

Die Mahlung des Zellstoffs verändert die Form und Oberfläche der Fasern. Fasern, die noch röhrenförmig sind, kollabieren zu Bändern, wodurch mehr Kontaktfläche und mehr Wasserstoffbrückenbindungen entstehen. Durch das Schlagen werden die Fasern dichter gepackt und die Blätter haben eine höhere Dichte. Die Oberflächen werden fibrilliert und die Oberfläche wird vergrößert. So wird durch die Veredelung bei ausreichender Zeit eine Festigkeitssteigerung erreicht. Ein zu intensives Schlagen der Fasern würde zu einer geringen Entwässerung auf der Papiermaschine führen (Patt et al., 1992).

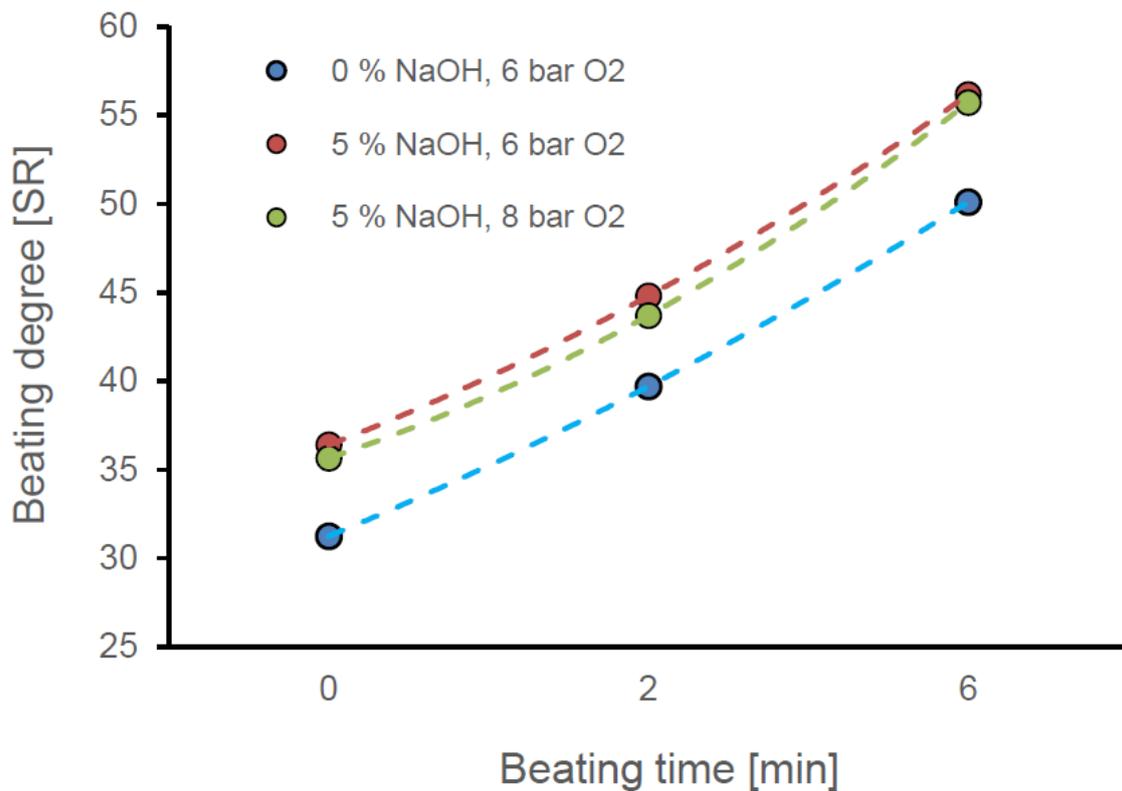


Abbildung 83: Entwicklung des Mahlgrades über die Mahldauer von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen

Abbildung 83 zeigt den Einfluss der Schlagzeit von 0, 2 und 6 min auf den Schlaggrad. Der anfängliche Beating-Grad der Fasern, die ohne Zusatz von Natronlauge beim NACO-Zellstoff hergestellt wurden, ist etwa 5 °SR niedriger. Nach 2 und 6 Minuten Mahldauer ist der Unterschied von 5 °SR immer noch vorhanden. Von 2 bis 6 Minuten Mahldauer stieg der Mahlgrad von 31 auf 50 SR für den ohne NaOH-Zusatz hergestellten Zellstoff und von 36 auf 55 °SR für die anderen Zellstoffe.

In Abbildung 85 ist der Zugindex für die drei verschiedenen Gerstenstroh-NACO-Zellstoffe gegen den Mahlgrad aufgetragen. Der Anstieg der Zugfestigkeit durch die Erhöhung des Aufschlaggrades ist deutlich zu erkennen. Die Festigkeitseigenschaften der drei Zellstoffe sind ähnlich, eine eindeutige Unterscheidung ist aufgrund des unterschiedlichen Verlaufs der in Abbildung 85 dargestellten Kurven schwierig. Insgesamt lässt sich feststellen, dass diese

Gerstenstrohzellstoffe eine hohe Zugfestigkeit mit einem Optimalwert von etwa 90,3 Nm/g aufweisen.

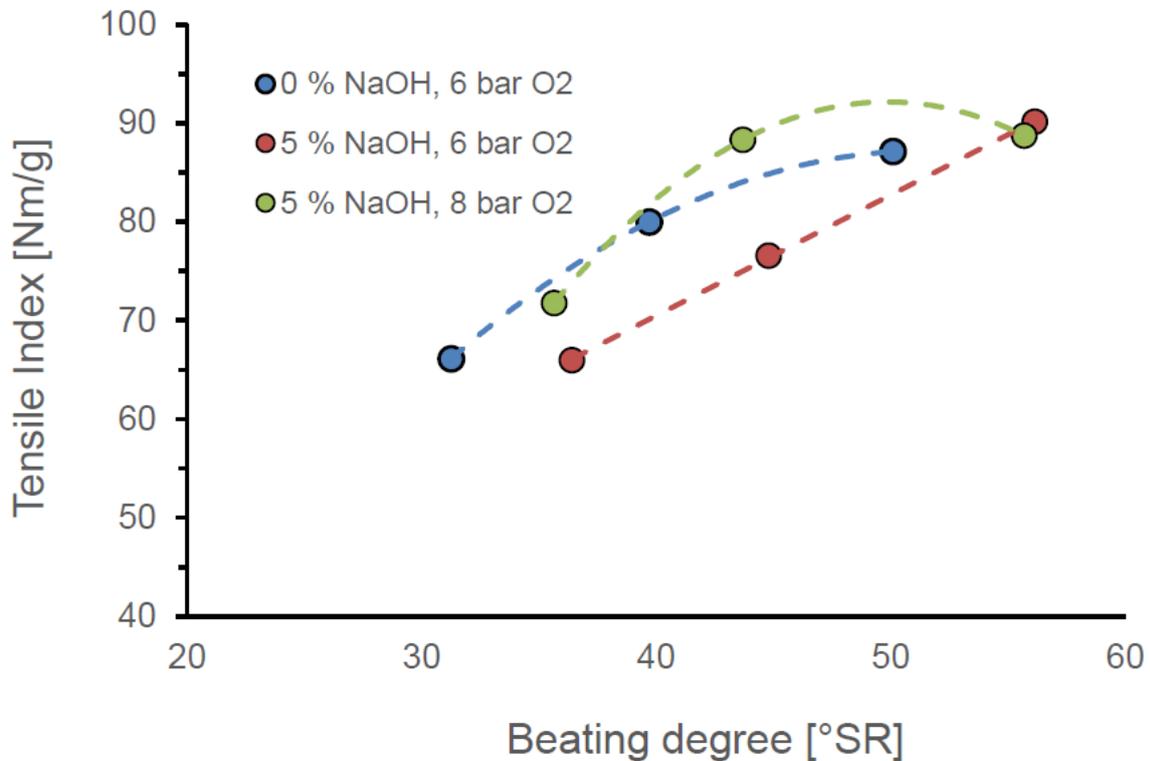


Abbildung 84: Tensile Index von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Die Zugfestigkeit dieser Gerstenstroh-NACO-Zellstoffe ist sogar höher als die vergleichbarer Zellstoffe von Steffen (2021) und Kordsachia (2011). Steffen (2021) erreichte Werte zwischen 50 und 80 Nm/g bei einem Schlaggrad zwischen 25 und 60 SR mit einer ähnlichen Kurvenform. Bei diesen Versuchen wurden die Bleichsequenzen O-A-PO-P und A-P-P vorangestellt. Im Allgemeinen haben Strohcellstoffe eine hohe Zugfestigkeit, die auf die besondere Morphologie zurückzuführen ist. Strohfaser sind dünn und extrem flexibel, was ein hohes Potenzial für die Bildung von Zwischenfaserbindungen bietet.

Der Reißindex in Abhängigkeit vom Mahlgrad ist in Abbildung 86 zu sehen. Im Allgemeinen haben Papierblätter aus Strohcellstoff aufgrund der oben beschriebenen Fasermorphologie eine geringe Reißfestigkeit. Beim Aufschlagen wird die Reißfestigkeit aufgrund der damit einhergehenden Schwächung und wahrscheinlich Verkürzung der Fasern weiter verringert.

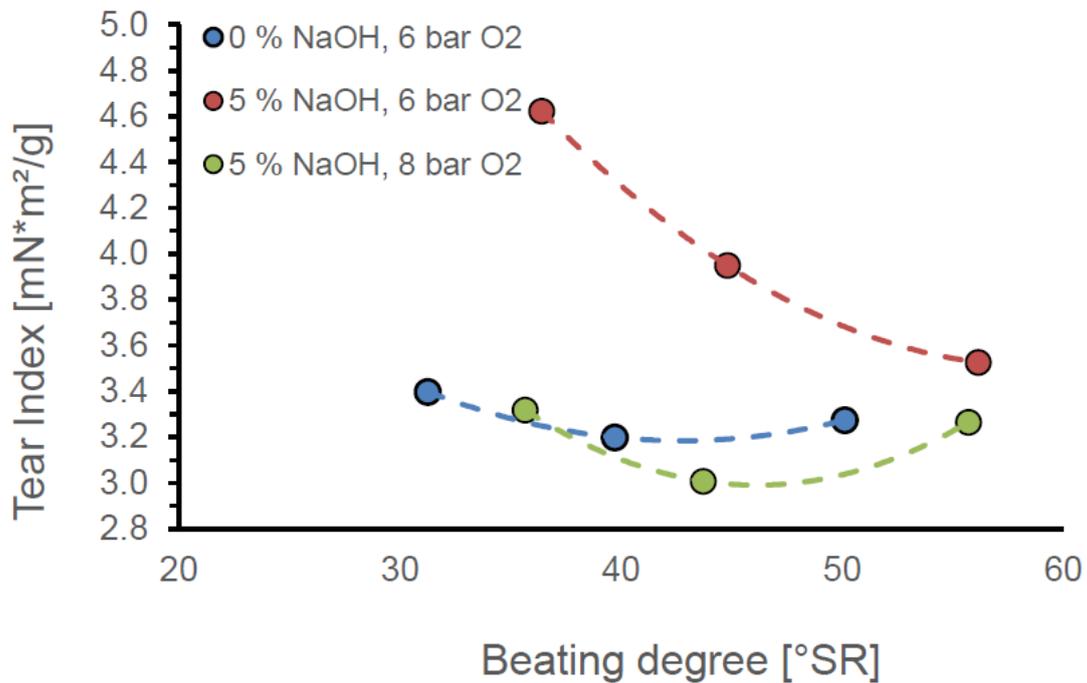


Abbildung 85: Tear Index von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Etwas überraschend ist der ungewöhnlich hohe Reißindex für den mit 5 % NaOH-Zusatz und 6 bar Sauerstoffdruck hergestellten NACO-Zellstoff. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden. Es wäre sinnvoll, die Untersuchung zu wiederholen. Es ist bekannt, dass die Reißfestigkeit annähernd umgekehrt mit der Zugfestigkeit korreliert ist, was den in den Abbildungen 85 und 86 dargestellten Kurven entspricht. Ein Reißindex nach dem Bleichen zwischen 3,1 und 3,9 mN*m²/g wurde von Steffen (2021) mit einem Schlaggrad zwischen 25 und 60 und NACO-Weizenstrohzellstoff erreicht. Die beiden Zellstoffe der hier vorgestellten Versuche sind diesen Ergebnissen recht ähnlich. Nur der Zellstoff mit 5 % NaOH und 6 bar O₂-Druck weist einen höheren Reißindex auf. Salehi (2014) konnte mit einem gebleichten Weizenstroh-Soda/AQ-Zellstoff Werte zwischen 3,7 und 4,6 mN*m²/g erzielen, was ebenfalls im Bereich der vorgestellten NACO-Gerstenstroh-Zellstoffergebnisse liegt. Die Werte von gebleichtem Weizenstroh MEA/AQ-Zellstoff liegen ebenfalls in diesem Bereich.

Abbildung 87 zeigt den Burstindex in Abhängigkeit vom Aufschlaggrad. Der Burstindex aller drei Zellstoffe schwankt zwischen 3,4 und 5,0 kPa*m²/g. Erwartungsgemäß nimmt die Burstfestigkeit mit zunehmender Beanspruchung zu. Da die Burstfestigkeit ebenfalls von der Faser-Faser-Bindung abhängt, zeigt die Kurve für die drei Zellstoffe die gleiche Rangfolge wie bei der Zugfestigkeit. Normalerweise wird erwartet, dass die Verwendung von Natriumhydroxidlösung auch die Burstfestigkeit erhöht, da eine höhere Alkalität während des Aufschlusses die Quellung und Flexibilität der Fasern und damit auch die Faser-Faser-Bindung verbessert (Abdel-Aal, 2013).

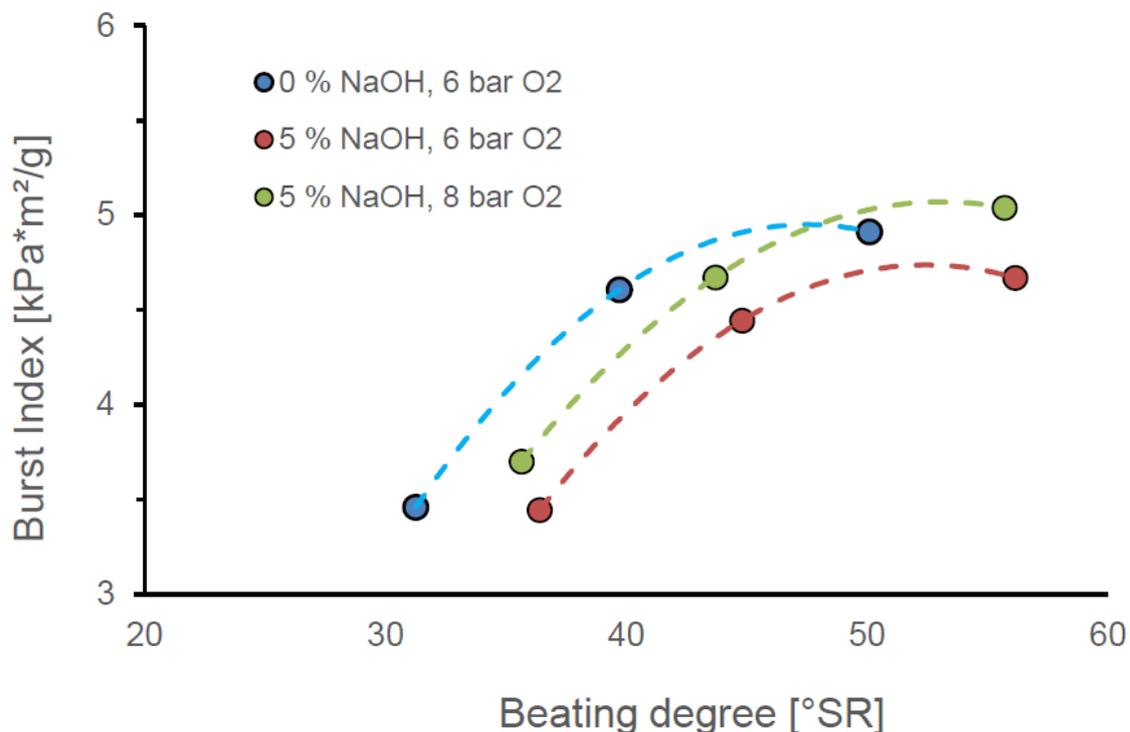


Abbildung 86: Burst Index von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Steffen (2021) erreichte mit gebleichtem NACO-Weizenstrohbrei Werte zwischen 2,4 und 4,3 kPa*m²/g. Die Burstfestigkeit von Gerstenstroh ist also etwas höher.

Abbildung 88 zeigt den Kompressionsindex (CI) als Maß für die Burstfestigkeit in Abhängigkeit vom Aufschlaggrad. Der Gesamtbereich des Kompressionsindex (CI) liegt bei allen Zellstoffen zwischen 37,7 und 56,15 Nm/g. Den niedrigsten CI weist der Zellstoff auf, der ohne NaOH-

Zusatz im Kocher hergestellt wurde. Beide Zellstoffe, die mit NaOH-Zusatz in der NACO-Kochung hergestellt wurden, haben deutlich höhere Kompressionsindizes über 40 Nm/g.

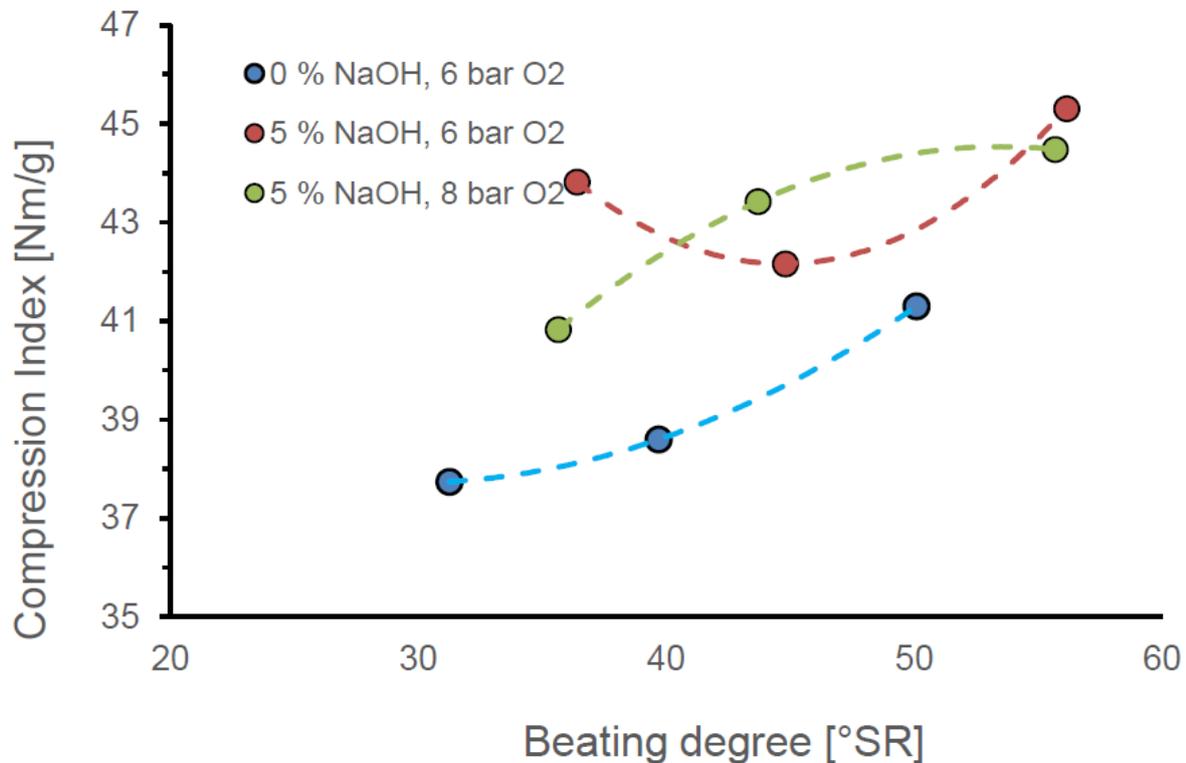


Abbildung 87: Compression Index von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad

Das Erreichen eines hohen Festigkeitsniveaus für die Gerstenstroh-NACO-Zellstoffe bei relativ niedrigen Klopfggraden kann durchaus als positives Ergebnis gewertet werden, da Heizmann (2017) für Weizenstroh-Carbonatzellstoffe nach 30 min Kochung und 6 min Mahlung einen CI von 25,7 Nm/g erreichte. Steffen (2021) erzielte mit gebleichten NACO-Weizenstrohzellstoffen Werte zwischen 32 und 45 Nm/g, was den vorliegenden Ergebnissen ähnlich ist.

Tabelle 24 vergleicht die beiden gebleichten und ungebleichten Gerstenstroh-NACO-Zellstoffe im Hinblick auf ihre Festigkeitseigenschaften. Wie für die Zellstoffmahlung typisch, wurden die Festigkeitseigenschaften, die hauptsächlich von der Faser-Faser-Bindung abhängen (Berst- und Zugfestigkeit), durch die Bleiche verbessert. Die Festigkeitseigenschaften, die hauptsächlich von der Festigkeit der einzelnen Fasern abhängen (Reißfestigkeit und Druckindex), wurden verringert. Insgesamt war der Einfluss des Bleichens auf die Festigkeitseigenschaften gering,

was darauf hindeutet, dass das Bleichverfahren keine schädlichen Auswirkungen auf den Zellstoff hatte.

Tabelle 25: Vergleich der Festigkeitseigenschaften von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck im Aufschluss

	5 % NaOH, 6 bar O₂, unbleached	5 % NaOH, 6 bar O₂, bleached	5 % NaOH, 8 bar O₂, unbleached	5 % NaOH, 8 bar O₂, bleached
CI [Nm/g]	43.8	32.4	40.8	36.0
Tensile Index [Nm/g]	66.0	72.3	71.8	76.8
Tear Index [mN*m ² /g]	4.6	3.4	3.3	3.8
Burst Index [kPa*m ² /g]	3.4	4.2	3.7	4.3
Beating degree [°SR]	43.7	43.9	44.8	45.6

Zwar waren die P-Stufen insofern kritisch, als das geladene Peroxid vollständig oder fast vollständig verbraucht wurde, was zur Bildung von Hydroxylradikalen führen könnte und diese eine abbauende Wirkung auf die Kohlenhydrate haben könnten. Dies wird jedoch nicht beobachtet, es gibt also keine Hinweise auf einen möglichen Abbau der Kohlenhydrate beim Bleichvorgang, der sich möglicherweise nachteilig auf die Festigkeitseigenschaften des Papiers auswirken könnte.

Zum Vergleich der Gerstenstroh-NACO-Zellstoffe mit entsprechenden Weizenstroh-Zellstoffen, die in einer früheren Untersuchung (Steffen, 2021) hergestellt wurden, sind in Tabelle 25 die Unterschiede in den Festigkeitseigenschaften aufgeführt. Der ungeschlagene Gerstenstrohzellstoff weist mit über 31,3 °SR einen signifikant höheren Mahlgrad auf als das Weizenstroh mit 19,8 °SR. Alle Festigkeitseigenschaften der Gerstenstrohzellstoffe, mit Ausnahme der Reißfestigkeit, sind bei den ungeschlagenen Proben besser als die der Weizenstrohzellstoffe. Die Weizenstrohzellstoffe weisen nach dem Schlagen auch einen etwas besseren Reißindex auf. Abgesehen davon ist das Gerstenstroh in Bezug auf die Festigkeitseigenschaften besser. Beim Zugindex ist das Gerstenstroh mit 87 Nm/g gegenüber 75 Nm/g um 12 Nm/g

besser als das Weizenstroh. Selbst wenn man die Unterschiede im Aufschlaggrad zwischen diesen Zellstoffen berücksichtigt, kann man feststellen, dass die Gerstenstrohzellstoffe deutlich bessere Festigkeitseigenschaften haben als die Weizenstrohzellstoffe.

Tabelle 26: Vergleich der Festigkeitseigenschaften von ausgewählten Gerstenstrohzellstoffen mit Weizenstrohzellstoffen aus dem NACO-Verfahren

	Barley NACO¹	Barley NACO²	Wheat NACO¹	Wheat NACO³
CI [Nm/g]	37.7	41.3	25.1	34.0
Tensile Index [Nm/g]	66.1	87.1	48.1	75.0
Tear Index [mN*m ² /g]	3.4	3.3	5.1	4.2
Burst Index [kPa*m ² /g]	3.5	4.9	2.5	4.4
Beating degree [°SR]	31.3	50.1	19.8	47.3

1: unbeaten pulp, 2: 6 min beaten pulp, 3: 10 min beaten pulp

Da die Qualität verschiedener Strohsorten und sogar verschiedener Chargen derselben Strohsorte von vielen Faktoren abhängt, reicht es nicht aus, nur eine Gerstenstrohcharge mit einer Weizenstrohcharge zu vergleichen, um eine Aussage über die Eignung von Gerstenstroh im Vergleich zu Weizenstroh für die Zellstoffherstellung zu treffen. Einflussfaktoren wie Anbau- gebiet, Bodenbeschaffenheit, Nährstoffverfügbarkeit, Klima (Sonne, Regen), Düngung, Ernte- termin usw. wirken sich auf die chemische Zusammensetzung und damit auf die Verdaulich- keit aus. Nicht zuletzt können auch eine schlechte Lagerung und/oder unterschiedliche Ernten zu einer Streuung der Eigenschaften führen. Daher sollten weitere Untersuchungen mit einem größeren Umfang an Rohmaterialproben durchgeführt werden, um die erzielten Ergebnisse zu verifizieren und ihre Bedeutung zu entschlüsseln. Grundsätzlich scheint Gerstenstroh im

Vergleich zu Weizenstroh gut abzuschneiden. Es kann davon ausgegangen werden, dass Gersten- und Weizenstroh gemeinsam verarbeitet werden könnten, um die regionale Rohstoffbasis zu verbreitern und Strohzellstoff für den Einsatz in integrierten Papierfabriken geeigneter zu machen.

AP 5: Bemusterung für Papiermaschinenversuche im Pilotmaßstab

Auf Basis der Ergebnisse der Arbeitspakete 1 – 4 wurde im Rahmen der Bemusterung für die geplanten Papiermaschinenversuche die wirtschaftliche Umsetzbarkeit der verschiedenen erarbeiteten Aufschluss- und Bleichbedingungen am untersuchten Wirtschaftsstandort bewertet.

Die für die Erzeugung von gebleichtem Faserstoff erarbeiteten Chemikalieneinsatzmengen in Aufschluss und Bleiche wurden zusammen mit den Ausbeutewerten der einzelnen Prozessschritte und erhobenen Roh- und Chemikalienpreise verwendet, um eine erste Faserstoffkostenabschätzung zu berechnen. Einen überproportionalen Einfluss auf die Faserstoffkosten haben die Preise der eingesetzten Agrarnebenprodukte, da die Gesamtausbeute des Prozesses bei weniger als 50 % liegt.

Die Investitionskosten, Energiekosten, Personalkosten, Instandhaltung wurden bei dieser ersten Betrachtung nicht berücksichtigt. Trotzdem ließ sich deutlich absehen, dass eine großtechnische Umsetzbarkeit der erarbeiteten Prozesse unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten am Standort nicht gegeben ist. Auch durch weitere Optimierung der Aufschlussbedingungen und eine Vereinfachung der Bleichsequenz ist es nicht gelungen einen wirtschaftlichen Prozess unter den gegebenen Rahmenbedingungen zu erarbeiten.

Es steht dennoch weiterhin zu vermuten, dass an einem geeigneteren Standort insbesondere die Herstellung von ungebleichtem Faserstoff auf Basis vom Carbonatverfahren unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten realisiert werden kann.

Nach Prüfung und Diskussion der Wirtschaftlichkeitsrechnung musste festgestellt werden, dass die Weiterführung des Projektes keinen positiven Einfluss auf die Erreichbarkeit der Projektziele besitzt und daher die weitere Verwendung von Fördermitteln nicht gerechtfertigt werden kann.

Der Einsatz von Agrarnebenprodukte oder nicht verholzter Pflanzen zur Erzeugung von Faserstoffen erregt weiterhin bundesweit großes Interesse. Weizenstroh wird von der Firma Essity in Mannheim zur Erzeugung von Zellstoff für die Produktion von Toilettenpapier verwendet. Die Firma WEPA setzt Miscanthusfasern bei der Papierherstellung ein und die Umweltsparte der Schwarz Gruppe, PreZero, entwickelt nachhaltige Verpackungen auf Basis von Silphie-Pflanzen. Die Autoren sind überzeugt, dass die im Projekt erzielten Ergebnisse deutschlandweit bei der Bewertung neuer Investitionsprojekte Berücksichtigung finden werden. Das Carbonatverfahren bietet die Möglichkeit mit einfacher Technologie eine ungebleichte Faser in stabiler Qualität zu erzeugen, die für vielerlei Anwendungen im Verpackungsbereich geeignet ist.

AP 6: Papiermaschinenversuche und Herstellung von Verpackungspapieren

Siehe AP 5.

AP 7: Bewertung der Umweltrelevanz sowie der technologischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit

Siehe AP 5.

5. Öffentlichkeitsarbeit/Veröffentlichungen/Vorträge

Vorträge:

2023: Saake, B., Steffen, F., Chen, Y., Heizmann, T., Nepal, S., Eckardt, M. P.: „*Pulping of wheat straw with sodium carbonate – an alternative fiber source for the paper industry*“. International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry. 06.07.2023, Venedig, Italien.

Abschlussarbeiten:

2023: Nepal, S.: „*TCF bleaching of NACO Straw Pulps*“. Project Work. Universität Hamburg.

Eckardt, M. P.: „*NACO-Aufschluss von Weizenstroh zur Herstellung von bleichbaren Faserstoffen*“. Bachelorarbeit. Universität Hamburg.

2022: Wolter, J.: „*Investigation on NACO Pulping of Canola and Barley Straw*“. Master Thesis. Universität Hamburg.

Chen, Y.: „*Optimisation of NaCO pulping and TCF bleaching of oat husks*“. Master Thesis. Universität Hamburg.

2022: Wolter, J.: „*Investigation on NACO Pulping of Canola and Barley Straw*“. Master Thesis. Universität Hamburg.

2021: Gülsün, R.: „*Untersuchungen zur Herstellung von bleichbaren Hochausbeutefaserstoffen aus Weizenstroh*“. Bachelorarbeit. Universität Hamburg

6. Fazit/Ausblick

Der Standort Glückstadt bietet sich nicht für die Erzeugung von Zellstoff auf Basis von Einjahrespflanzen an. Regional ist die Nutzungskonkurrenz überdurchschnittlich hoch und auch das Preisniveau ist überdurchschnittlich. Dies ergab sich aus der DBFZ-Rohstoffstudie, die im Rahmen dieses Projektes durchgeführt wurde, sowie aus internen technologischen und wirtschaftlichen Überlegungen.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde eine breite Rohstoffpalette untersucht. Durch den Einsatz unterschiedlicher Rohstoffe, sollte im Hinblick auf klimabedingt schwankende Strohmengen die Versorgungssicherheit stabilisiert werden. Neben Weizenstroh wurden Raps- und Gerstenstroh sowie Haferspelzen als potenzielle Rohstoffe für die Faserstoffherzeugung herangezogen und getestet. Es wurden schwerpunktmäßig zwei alternative Aufschlussverfahren untersucht: das sog. Carbonatverfahren, welches mit Natriumcarbonat als Aufschlusschemikalie arbeitet, und das sog. NACO-Verfahren, bei dem zusätzlich Sauerstoff und geringe Mengen an Natriumhydroxid eingesetzt werden. Als Referenz wurden Aufschlüsse nach dem industriell etablierten Sodaverfahren durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass das Carbonatverfahren für die Herstellung von Faserstoffen auf Basis von Agrarnebenprodukten geeignet ist. Insbesondere zur Erzeugung von ungebleichten Faserstoffen ergibt sich ein einfacher Prozess, der mit unterschiedlichen Rohstoffen betrieben werden kann. Das NACO-Verfahren bietet sich für die Erzeugung von bleichbaren Faserstoffen an. Allerdings waren dafür hohe Chemikalieneinsatzmengen (vor allem in der Bleiche) notwendig und auch die Ausbeuteverluste waren sehr ausgeprägt. Eine Modifizierung des NACO-Verfahrens durch Zugabe von geringen Mengen an Natriumhydroxid (als sog. Make-up) führte zu wesentlich besseren Aufschlussergebnissen. Es konnten Zellstoffe mit hohen Weißgraden und niedrigen Kappazahlen erzeugt werden. Dies machte es möglich die Zellstoffbleiche auf zwei einfache Stufen zu begrenzen. Hierbei wird der Zellstoff zunächst gewaschen und anschließend einer Bleiche mit Peroxid unterzogen. Als Ergebnis konnte ein gebleichter Zellstoff erzeugt werden, der vergleichbare Weißgrade und z.T. bessere Festigkeitseigenschaften als der einfachste/dunkelste W70-Recyclingstoff von Steinbeis Papier besaß. Es bleibt anzumerken, dass insbesondere der

NACO-Aufschluss und die anschließende Bleiche noch sehr hohes Optimierungspotenzial besitzen, insbesondere bezüglich der Einsparung von Aufschluss- und Bleichchemikalien.

Die großtechnische Umsetzbarkeit am untersuchten Standort ist für Steinbeis Papier aufgrund der regionalen Rohstoffsituation leider nicht gegeben. Für die Erzeugung von ungebleichten Fasern beispielsweise für Lebensmittelverpackungen ist der Prozess jedoch weiterhin interessant. Dieses Projekt kann somit Grundlage dienen, um die Wirtschaftlichkeit des Carbonatverfahrens an anderen Standorten zu bewerten.

7. Literaturverzeichnis

- AGES (2017): Österreichische Beschreibende Sortenliste 2017. Landwirtschaftliche Pflanzarten. 21/2017. Hg. v. AGES (ISSN 1560-635X). Online verfügbar unter https://www.baes.gv.at/fileadmin/user_upload/BSL17_gesamt_internet.pdf.
- Benitez, M, Julieta B, Koga, M. E. T., D'almeida, O., Maria L, Felissia, F. E., Park, S. W., & Area, M. C. (2014). Office paper recyclability: first recycling. *O PAPEL*, 75(7), 54–61.
- Block-Grupe, M.: Herstellung eines Armierungsstoffes aus Weizenstroh durch Dampfdruckaufschluss mit Natriumcarbonat. Masterarbeit. Universität Hamburg; Hamburg 2019.
- BMEL (2021): Struktur der Mühlenwirtschaft. Hg. v. Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft. Online verfügbar unter <https://www.bmel-statistik.de/ernaehrung-fischerei/strukturberichte/>, zuletzt geprüft am August 2021.
- Bouchard, J., Wang, J., & Berry, R. (2010). The role of hydroxyl and oxyl anion radicals in selectivity of oxygen delignification. *Holzforschung*, 64(2), 153–159.
<https://doi.org/10.1515/HF.2010.019>.
- Brosowski, André; Bill, Ralf; Thrän, Daniela (2020): Temporal and spatial availability of cereal straw in Germany—Case study. *Biomethane for the transport sector*. In: *Energ Sustain Soc* 10 (1), S. 1712. DOI: 10.1186/s13705-020-00274-1.
- Bundessortenamt (2021): Beschreibende Sortenliste. Getreide, Mais, Öl- und Faserpflanzen, Leguminosen, Rüben, Zwischenfrüchte. Hg. v. Bundessortenamt (ISSN 21 90-61 30). Online verfügbar unter https://www.bundessortenamt.de/bsa/media/Files/BSL/bsl_getreide_2021.pdf.
- Castellan, A., & Phane Grelier, S. (2016). Color and Color Reversion of Cellulosic and Lignocellulosic Fibers. In *Lignocellulosic fibers and wood handbook*. (pp. 531–551).
- Chaterjee, A., Kortschot, M., Roy, D. N., & Whiting, P. (1993). Tear and fracture behavior of recycled paper. *Tappi Journal*, 76(7), 109–115. <https://imisrise.tappi.org/TAPPI/Products/93/JUL/93JUL109.aspx>

- Cortivo, P. R. D., Hickert, L. R., Hector, R., & Ayub, M. A. Z. (2018). Fermentation of oat and soybean hull hydrolysates into ethanol and xylitol by recombinant industrial strains of *Saccharomyces cerevisiae* under diverse oxygen environments. *Industrial Crops and Products*, 113, 10–18. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2018.01.010>.
- Esteves, C. S. V. G., Brännvall, E., Östlund, S., & Sevastyanova, O. (2020). Evaluating the Potential to Modify Pulp and Paper Properties through Oxygen Delignification. *ACS Omega*, 5(23), 13703–13711. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C00869/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AOOC00869_0009.GIF.
- Esteves, C. v., Sevastyanova, O., Östlund, S., & Brännvall, E. (2021). Differences and similarities between kraft and oxygen delignification of softwood fibers: effects on mechanical properties. *Cellulose*, 28(6), 3775–3788. <https://doi.org/10.1007/S10570-021-03781-2/FIGURES/12>.
- Fiala, W., Danielson, O., Ryrberg, K.-G., Nardi, F. (1984): Oxygen pulping of non-wood plant fibers according to the NACO process. *Tappi Non-wood Plant Fiber Pulping, Progress Report*, No. 14, 77-86.
- Girardet, N., & Webster, F. H. (2011). Oat Milling: Specifications, Storage, and Processing. In *Oats: Chemistry and Technology (Second Edition)* (pp. 301–319). AACC International Press. <https://doi.org/10.1016/B978-1-891127-64-9.50019-1>.
- Guo, S., Zhan, H., Zhang, C., Fu, S., Heijnesson-Hulten, A., Basta, J., Greschik, T.: Pulp and fiber characterization of wheat straw and eucalyptus pulps – a comparison. *BioResources*, 4(3), 1006-1016.
- Heizmann, T.: Herstellung von Hochausbeutezellstoff aus Weizenstroh. Masterarbeit. Universität Hamburg; Pforzheim 2017.
- Hurter, A. M. (1988). Utilization of annual plants and agricultural residues for the production of pulp and paper. *Proc. TAPPI Pulping Conf.*, (S. 139-160). New Orleans.
- Hurter, R.W.: Nonwood Plant Fiber Characteristics. <https://www.hurterconsult.com/2019/files/plant%20fiber%20characteristics.pdf>, zuletzt aufgerufen am 1/23/2024.

- Johansson, E. (1997). The effects of oxygen on the degradation of lignin model compounds and residual lignin [Ph.D Thesis]. Institutionen för pappers- och massateknologi.
- Karl Schmorl (1943): Botanische und physikalisch-chemische Betrachtungen über die Gersenschale. In: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1943 (85(6)), S. 517–522. Online verfügbar unter <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF01662612.pdf>.
- Kim, S.-J., & Yoon, B.-H. (2006). Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Transition Metal Ions. Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry , 38(3), 79–84.
- Kordsachia, T.: Aufschluss von Weizenstroh und TCF/ECF-Bleiche von Weizenstrohzellstoff. Bachelorarbeit. Universität Hamburg; Hamburg 2011.
- Leponiemi, A. (2008). Non-wood pulping possibilities – a challenge for the chemical pulping industry. Appita Journal, 61(3), 234 - 243.
- Menon, R., Gonzalez, T., Ferruzzi, M., Jackson, E., Winderl, D., & Watson, J. (2016). Oats — From Farm to Fork. In Advances in Food and Nutrition Research (Vol. 77, pp. 1–55). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/BS.AFNR.2015.12.001>.
- Oliveira, L. A., Porto, A. L. F., & Tambourgi, E. B. (2005). Production of xylanase and protease by *Penicillium janthinellum* CRC 87M-115 from different agricultural wastes. Bioresource Technology, 97, 862–867. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.017>.
- Pan, G. X., & Leary, G. J. (2000a). The bleachability of wheat straw alkaline peroxide mechanical pulp. Cellulose Chemistry and Technology, 34, 537–547.
- Pan, G. X., & Leary, G. J. (2000b). Alkaline peroxide mechanical pulping of wheat straw part 1: factors influencing the brightness response. Tappi Journal, 83(7).
- Pan, G. Y., Chen, C. L., Chang, H. M., & Gratzl, J. S. (1984). Studies on Ozone Bleaching. I. The Effect of PH, Temperature, Buffer Systems and Heavy Metal-Ions on Stability of Ozone in Aqueous Solution. Journal of Wood Chemistry and Technology , 4(3), 367–

387. <https://doi.org/10.1080/02773818408070655> .

PaperOnWeb: Physical paper Properties. <https://www.paperonweb.com/paper-pro.htm#Physical%20Properties>, zuletzt aufgerufen am 23.01.2024.

Pettersson, G., Norgren, S., Engstrand, P., Rundlöf, M., & Höglund, H. (2021). Aspects on bond strength in sheet structures from TMP and CTMP – A review. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 36(2), 177–213. https://doi.org/10.1515/NPPRJ-2021-0009/ASSET/GRAPHIC/J_NPPRJ-2021-0009_FIG_049.JPG.

Pranovich, A. v., Sundberg, K. E., & Holmbom, B. R. (2003). Chemical Changes in Thermomechanical Pulp at Alkaline Conditions. *Journal of Wood Chemistry and Technology* , 23(1), 89–112. <https://doi.org/10.1081/WCT-120018617>.

Recchia, L., Bilancini, L., Brizzi, M. (1996): Production of chemical non-wood pulps with the NACO-process. 4th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. 103–123. Stresa, Italy.

Salehi, K., Kordsachia, O., Patt, R.: Comparison of MEA/AQ, soda and soda/AQ pulping of wheat and rye straw. *Industrial Crops and Products*, Universität Hamburg; Hamburg 2014.

Santiago, A. S., Neto, C. P., & Vilela, C. (2008). Impact of effective alkali and sulfide profiling on *Eucalyptus globulus* kraft pulping. Selectivity of the impregnation phase and its effect on final pulping results. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(3), 242–251. <https://doi.org/10.1002/JCTB.1799>.

Sar, T., Arifa, V. H., Hilmy, M. R., Ferreira, J. A., Wikandari, R., Millati, R., & Taherzadeh, M. J. (2022). Organosolv pretreatment of oat husk using oxalic acid as an alternative organic acid and its potential applications in biorefinery. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1, 1–10. <https://doi.org/10.1007/S13399-022-02408-1/FIGURES/5>.

Sixta, H. (2006). *Handbook of Pulp*. Weinheim: Wiley VCH.

- Steffen, F., Kodsachia, O.: Verbundvorhaben: Herstellung von Spezialzellstoffen aus alternativen Rohstoffen für hochwertige Anwendungen (HeSpeRoh). Schlussbericht. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR); Hamburg 2019.
- Steffen, F.: Mündliche Mitteilung. Universität Hamburg; Hamburg 2020.
- Steffen, F.: Mündliche Mitteilung. Universität Hamburg; Hamburg 2021.
- Valdebenito, F., Pereira, M., Ciudad, G., Azocar, L., Briones, R., & Chinga-Carrasco, G. (2017). On the nanofibrillation of corn husks and oat hulls fibres. *Industrial Crops and Products*, 95, 528–534. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.006>.
- Violette, S. M. (2003). Oxygen Delignification Kinetics and Selectivity Improvement [Ph.D Thesis]. University of Maine.
- Wigell, A., Brelid, H., & Theliander, H. (2007). Degradation/dissolution of softwood hemicellulose during alkaline cooking at different temperatures and alkali concentrations. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 22(4), 488–494. <https://doi.org/10.3183/NPPRJ-2007-22-04-P488-494/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- Wistara, N., & Young, R. A. (1999). Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part I. Physical and chemical properties of pulps. *Cellulose*, 6, 291–324.
- Yang, E. (1995). Oxygen delignification: The role of hydroxyl and superoxide radicals. [Ph.D Thesis]. Inst. foer Pappers- och Massateknik.
- Yang, R., Lucia, L., Ragauskas, A. J., & Jameel, H. (2003). Oxygen delignification chemistry and its impact on pulp fibers. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 23(1), 13–29. <https://doi.org/10.1081/WCT-120018613>.
- Yasumoto, M., Matsumoto, Y., & Ishizu, A. (1996). The role of peroxide species in the carbohydrate degradation during oxygen bleaching. 1. Factors influencing the reaction selectivity between carbohydrate and lignin model compounds. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 16(1), 95–107. <https://doi.org/10.1080/02773819608545785>.

Zhao, J., Li, X., Qu, Y., Gao, P.: Alkaline Peroxide Mechanical Pulping of Wheat Straw with Enzyme Treatment. State Key Laboratory of Microbial Technology, Shandong University; Jinan (China) 2004.