
MACHBARKEITSSTUDIE
ZUM EINSATZ VON SCHWEIZER BUCHE BEI DER
HERSTELLUNG VON MIKROFIBRILLIERTER CELLULOSE

- *MÖGLICHE ANWENDUNG FÜR BUCHENHALBSTOFFE AUS
EINEM SCHWEIZER BIOPRODUKTEWERK -*

Schlussbericht

Unterstützt durch den Aktionsplan Holz, Bundesamt für Umwelt BAFU

Rückseite | Leerseite

Autorinnen und Autoren

Lucile Delaunay-Driquet, Tarek Mohamed, Stefan Truniger, Dr. Tobias Wolfinger; Weidmann
Ludwig Lehner; bwc

Projektleitung

Stefan Truniger, Dr. Tobias Wolfinger, Weidmann

Begleitung BAFU

Dr. Ulrike Krafft, Abteilung Wald, Sektion Wald- & Holzwirtschaft, Programmleitung Aktionsplan Holz.

Hinweis

Dieses Projekt wurde realisiert mit Unterstützung des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) im Rahmen des Aktionsplans Holz. Das BAFU ist ein Amt des Eidgenössischen Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK der Schweiz

Für den Inhalt sind allein die Autorinnen und Autoren verantwortlich.

INHALT

1.	Ausgangslage	16
2.	Ziel	20
3.	Vorgehen	21
4.	Methode.....	27
5.	Messergebnisse	39
6.	Diskussion	86
7.	Schlussfolgerung	93
8.	Handlungsempfehlungen.....	94

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Ausgangslage	16
2.	Ziel	20
3.	Vorgehen	21
3.1.	Rohstoffauswahl	22
3.2.	Aufschluss	23
3.3.	Bleiche	25
3.4.	Trocknung.....	25
3.5.	Herstellung Mikrofibrillierter Cellulose	25
4.	Methode.....	27
4.1.	Holzbeschaffung	27
4.2.	Analyse der Bodenproben und Phytozoenose	28
4.3.	Analyse der Holzprobe	29
4.4.	Zellstoffherstellung.....	29
4.4.1.	Holzaufschluss und Bleiche – Vorversuche im Labor	29
4.4.2.	Holzaufschluss und Bleiche – Versuch an der Pilotanlage	30
4.5.	Analyse der Koch-und Bleichparameter sowie der Zellstoffmuster.....	32
4.5.1.	Vorversuch im Labor	32
4.5.2.	Versuch an der Pilotanlage	32
4.6.	Trocknung des gebleichten Zellstoffs.....	33
4.7.	Analyse der Zellstoffeigenschaften.....	33
4.8.	Herstellung von Mikrofibrillierter Cellulose	34
4.9.	Analyse der Mikrofibrillierten Cellulose.....	35
4.9.1.	Qualitätskontrolle vor und während der groben Vorzerkleinerung	35
4.9.2.	Qualitätsmessungen bei der Herstellung der MFC	37
4.9.2.1.	Messung der Oberflächenladung von MFC.....	37

4.9.2.2.	Messung der massenspezifischen Oberfläche.....	37
4.9.2.3.	Messung der Viskosität von MFC.....	38
4.9.2.4.	Messung des Wasserrückhaltevermögens (Z).....	38
4.9.2.5.	Erstellen von Abbildungen unter einem Rasterelektronenmikroskop.....	38
4.9.2.6.	Messung des Aspekt Ratio.....	38
5.	Messergebnisse	39
5.1.	Bodenproben	39
5.1.1.	Bestimmung des Bodentyps.....	39
5.1.2.	Der pH-Wert in Wasser und 1M Kaliumchlorid von Bodenproben	40
5.1.3.	Der physiologisch aktive Phosphorgehalt von Bodenproben.....	41
5.1.4.	Der frei zugängliche Kaliumanteil von Bodenproben	42
5.1.5.	Die Anteile von CHNS/O von Bodenproben.....	43
5.1.6.	Die Haupt- und Nebenelemente in Bodenproben	45
5.2.	Phytozoenose	47
5.3.	Holzbestandteile	50
5.4.	Zellstoffherstellung.....	53
5.5.	Zellstoffeigenschaften.....	54
5.6.	MFC – Herstellung.....	57
5.7.	MFC – Prozess- und Endkontrolle.....	57
5.7.1.	Grobe Vorzerkleinerung	58
5.7.2.	Feinzerkleinerung resp. Endproduktkontrolle	63
5.7.2.1.	Schweizer Buche im Vergleich zu Slowakischer Buche.....	64
5.7.2.2.	Getrockneter Zellstoff im Vergleich zu nicht getrocknetem Zellstoff	67
5.7.2.3.	Einfluss der Bleiche auf die Herstellung von MFC aus HKP-Zellstoff der Schweiz	71
5.7.2.4.	Vergleich der MFC aus Laubholzzellstoffen mit den Nadelholzzellstoffen.....	74
5.7.2.5.	HKP-SK aus dem Technikum im Vergleich zu HKP-SK aus der Industrie.....	79

5.7.2.6.	Einfluss der industriellen und nicht industriellen Trocknung.....	83
6.	Diskussion	86
6.1.	Schweizer Buche im Vergleich zu Slowakischer Buche.....	86
6.2.	Getrockneter Zellstoff im Vergleich zu nicht getrocknetem Zellstoff	87
6.3.	Einfluss der Bleiche auf die Herstellung von MFC aus HKP-Zellstoff der Schweiz	87
6.4.	Vergleich MFC aus Laubholzzellstoffen mit den Nadelholzzellstoffen.....	88
6.5.	Zellstoff HKP-SK aus dem Technikum im Vergleich zu HKP-SK aus der Industrie	90
6.6.	Industrielle Trocknung versus Technikumtrocknung bei Nadelholzsulfatzellstoff	90
6.7.	Vergleich Sulfatzellstoff (SKP-DE-IB-IT) - Sulfitzellstoff (SSP-AU-IB-IT).....	92
7.	Schlussfolgerung	93
8.	Handlungsempfehlungen.....	94

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

spez.	spezifisch
AU	Österreich
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BHKP	Bleached hardwood kraft pulp (gebleichter Laubholzsulfatzellstoff)
BSKP	Bleached softwood kraft pulp (gebleichter Nadelholzsulfatzellstoff)
BSSP	Bleached softwood sulfit pulp (gebleichter Nadelholzsulfitzellstoff)
bzw.	beziehungsweise
Bzgl.	Bezüglich
CEN/TS	Technical Specification by Comite Europeen de Normalisation
CH	Confoederatio Helvetica (Schweizerische Eidgenossenschaft)
CTP	Centre Technique du Papier
DE	Deutschland
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DP	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad
ECF	Elemental chlorine free
EN	Europäisches Komitee für Normung
eqv	äquivalent
etc.	et cetera
EU	Europa
GPS	Global Positioning System
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen)
i.A.v	In Abhängigkeit von
ISO	International Organization for Standardization

k.A.	keine Angaben
LEFI	Faserlänge
lutro	Lufttrocken
mag	magnification (Vergrösserung)
max.	Maximal
MFC	Mikrofibrillierte Cellulose
min	Minute
min.	Minimal
Mio.	Millionen
otro	Ofentrocken
pH	potentia hydrogenii
Poly-DADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
RCF	Relative Zentrifugenkraft
rel.	Relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
SK	Slowakei
SR	Schopper Riegler
t/a	tons / annum
TAPPI	Technical Association of Pulp and Paper Industry
TCF	Totally chlorine free
Tsd.	Tausend
WRV	Wasserrückhaltevermögen
WRV (FxP)	Wasserrückhaltevermögen gemessen mit Fiber Express
WRV (Z)	Wasserrückhaltevermögen gemessen mit Zentrifuge

z.B. zum Beispiel

z.T. Zum Teil

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1 - Entwicklung der Buche im Klimawandel - Szenario A1B 2021- (1)	16
Abbildung 2 - Entwicklung der Holzernte 2004 – 2015 (2)	17
Abbildung 3 - Verwendung von Laubholz in höher wertschöpfenden Anwendungsbereichen (3).....	18
Abbildung 4 - Bioproduktwerk CH (5).....	20
Abbildung 5: Einflussbereiche auf MFC Herstellung.....	22
Abbildung 6: Übersicht Holzmuster und Faserstoffmuster.....	27
Abbildung 7: Hackschnitzel Masse (7)	28
Abbildung 8: CTP Kochung Pilotanlage (9).....	31
Abbildung 9: CTP Bleiche Pilotanlage (9)	32
Abbildung 10: Prinzip der groben Vorzerkleinerung (11)	34
Abbildung 11: Prinzip Hochdruckhomogenizer (12)	35
Abbildung 12: Berechnete Parameter in der Bildanalyse für den Aspekt Ratio (15)	39
Abbildung 13: Bodenprobe – Slowakei	40
Abbildung 14: Bodenprobe – Schweiz	40
Abbildung 15: pH-Wert von Bodenproben i.A.v. der Probenstelle und Probentiefe	41
Abbildung 16: Physiologisch aktiver Phosphor in Bodenproben i.A.v. der Probenstelle und Probentiefe.	42
Abbildung 17: Frei zugängliches Kalium in Bodenproben i.A.v. Probenstelle und Probentiefe	43
Abbildung 18: CHNS/O-Analyse von Bodenproben i.A.v. Probenstelle und Probentiefe	44
Abbildung 19: C/N Verhältnis von Bodenproben i.A.v. der Probenstelle und Probentiefe.....	45
Abbildung 20: Hauptelemente in Bodenproben i. A. v. Probenstelle und Probentiefe.....	46
Abbildung 21: Nebenelemente in Bodenproben i.A.v. Probenstelle und Probentiefe.....	47
Abbildung 22: Nebenelemente in Bodenproben i.A.v. Probenstelle und Probentiefe.....	47
Abbildung 23: Buchenwald - Schweiz	48
Abbildung 24: Typische Darstellung der Bodenvegetationsschicht - Schweiz.....	48
Abbildung 25: Buchenwald - Slowakei	49

Abbildung 26: Magere Pflanzenkomposition und ausgeprägte Steinvorkommen - Slowakei.....	50
Abbildung 27: Bestandteile des Holzes.....	51
Abbildung 28: Zusammensetzung der Zuckermanomere	52
Abbildung 29: Ligninbestandteile der Holzproben.....	53
Abbildung 30: Hauptbestandteile der Zellstoffmuster	57
Abbildung 31: Entwicklung der mittleren Faserlänge abhängig von der spez. Arbeit.....	58
Abbildung 32: Entwicklung des Feinstoffanteils abhängig von der spez. Arbeit.....	59
Abbildung 33: Entwicklung des Entwässerungswiderstands abhängig von der spez. Arbeit	60
Abbildung 34: Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens (FxP) abhängig von der spez. Arbeit.....	60
Abbildung 35: Spez. Arbeit für Faserlänge auf ≤ 0.36 mm.....	61
Abbildung 36: Anlagenkapazität für Faserlänge auf ≤ 0.36 mm.....	62
Abbildung 37: REM-Bild von HKP-CH-TB-1000bar	64
Abbildung 38: REM-Bild von HKP-SK-TB-1000bar.....	64
Abbildung 39: Entwicklung des WRV von MFC aus Schweizer und Slowakischer Buche	65
Abbildung 40: Entwicklung der spez. Oberfläche von MFC aus Schweizer und Slowakischer Buche.....	65
Abbildung 41: Entwicklung der Viskosität von MFC aus Schweizer und Slowakischer Buche.....	66
Abbildung 42: Entwicklung der Ladung von MFC aus Schweizer und Slowakischer Buche	67
Abbildung 43: Entwicklung des Aspekt Ratio von MFC aus Schweizer und Slowakischer Buche	67
Abbildung 44: Entwicklung des WRV von MFC aus getrocknetem und nicht getrocknetem Zellstoff	68
Abbildung 45: Entwicklung der Oberfläche von MFC aus getrocknetem und nicht getrocknetem Zellstoff	69
Abbildung 46: Entwicklung der Viskosität von MFC aus getrocknetem und nicht getrocknetem Zellstoff.	69
Abbildung 47: Entwicklung der Ladung von MFC aus getrocknetem und nicht getrocknetem Zellstoff	70
Abbildung 48: Entwicklung des Aspekt Ratio von MFC aus getrocknetem und nicht getrocknetem Zellstoff	71
Abbildung 49: Entwicklung des WRV von MFC aus ungebleichtem und gebleichtem Buchenzellstoff....	72

Abbildung 50: Entwicklung der spez. Oberfläche von MFC aus ungebleichtem und gebleichtem Buchenzellstoff	72
Abbildung 51: Entwicklung der Viskosität von MFC aus ungebleichtem und gebleichtem Buchenzellstoff	73
Abbildung 52: Entwicklung der Ladung von MFC aus ungebleichtem und gebleichtem Buchenzellstoff..	74
Abbildung 53: Entwicklung des Aspekt Ratio von MFC aus ungebleichtem und gebleichtem Buchenzellstoff	74
Abbildung 54: Entwicklung des WRV von MFC aus Laub- oder Nadelholzzellstoffen	75
Abbildung 55: Entwicklung der spez. Oberfläche von MFC aus Laub- oder Nadelholzzellstoffen	76
Abbildung 56: Entwicklung der Viskosität von MFC aus Laub- oder Nadelholzzellstoffen	77
Abbildung 57: Entwicklung der Ladung von MFC aus Laub- oder Nadelholzzellstoffen	78
Abbildung 58: Entwicklung des Aspekt Ratio von MFC aus Laub- oder Nadelholzzellstoffen	78
Abbildung 59: Entwicklung des WRV von MFC aus industriellem und im Technikum hergestelltem Zellstoff	79
Abbildung 60: Spez. Oberfläche von MFC aus industriellem und im Technikum hergestelltem Zellstoff..	80
Abbildung 61: Entwicklung der Viskosität von MFC aus industriellem und im Technikum hergestelltem Zellstoff	80
Abbildung 62: Entwicklung der Ladung von MFC aus industriellem und im Technikum hergestelltem Zellstoff	81
Abbildung 63: Aspekt Ratio von MFC aus industriellem und im Technikum hergestelltem Zellstoff	81
Abbildung 64: Entwicklung des WRV von MFC aus industriellem und im Technikum getrockneten Zellstoff	83
Abbildung 65: Spez. Oberfläche von MFC aus industriellem und im Technikum getrockneten Zellstoff...	84
Abbildung 66: Entwicklung der Viskosität von MFC aus industriellem und im Technikum getrockneten Zellstoff	84
Abbildung 67: Entwicklung der Ladung von MFC aus industriellem und im Technikum getrockneten Zellstoff	85
Abbildung 68: Aspekt Ratio von MFC aus industriellem und im Technikum getrockneten Zellstoff	85

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Probenidentifikationscode für diese Studie	27
Tabelle 2: Morphologische und chemische Eigenschaften von Buchenholzfasern	55
Tabelle 3: Morphologische und chemische Eigenschaften von Nadelholzfasern	56

VORWORT

Holz ist eine der wichtigsten natürlichen Ressourcen der Schweiz. Es ist ein natürlicher Rohstoff mit vielen vorteilhaften Eigenschaften für Mensch und Umwelt in seiner Verwendung. Holz kann vielseitig als Baumaterial, als Werkstoff in allen Lebensbereichen, Energieträger und Grundstoff für die chemische Industrie eingesetzt werden. Holz wächst natürlich nach und verhält sich bei seiner Verwendung klimaneutral.

Die vermehrte Nutzung von Holz aus Schweizer Wäldern kann helfen, die nationalen klimapolitischen Ziele zu erreichen. Die Schweizer Waldwirtschaft leistet den größten Beitrag zur Reduktion von CO₂-Emissionen, wenn der Zuwachs genutzt wird und aus dem geernteten Holz langlebige Produkte entstehen.

Die Schweizer Wald- und Holzwirtschaft steht in Anbetracht ihrer gegenwärtigen Position vor der Herausforderung und der großen Chance, mit all ihren Gliedern der Wertschöpfungskette ihre Potentiale auszuschöpfen. Die Verwendung von Buchenholz nimmt seit Jahren vor allem im Energiebereich deutlich zu. Die Nutzung von Holz im Schweizer Wald ist dagegen seit Jahren rückläufig. Neue Anwendungen für Buche und für Bestandteile des Buchenholzes sind daher gefragt.

Die Schweiz verfügt über gute Voraussetzungen, Buche aus ihren Wäldern nachhaltig zu nutzen und effizient in der Wertschöpfungskette Holz einzusetzen, wenn es ihr gelingt, Zwänge und Regulierungen in der Kette zu lockern und Vorteile aus der Zusammenarbeit in den Branchen zu nutzen. Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass die Anwendung von Buche für den hochwertigen Einsatz von Microfibrillierter Cellulose gut geeignet ist. Der Einsatz von Microfibrillierter Cellulose und seine steigende Vielfalt in der Verwendung nehmen weltweit zu. Daraus entstehen zukunftsrechte Wertschöpfungspotentiale für die Schweizer Holzwirtschaft mit direkten positiven Auswirkungen auf die Ziele des Schweizer Bundesrats in der Klima- und Energiepolitik, der Ressourcenpolitik Holz, der Waldpolitik, der Neuen Regionalpolitik, der Strategien Grüne Wirtschaft, der Biodiversität Schweiz, für die Nachhaltiges Entwicklung der Schweiz sowie der wirtschaftlichen Landesversorgung.

Die vorliegende Studie bietet mit den gemeinsam entwickelten Empfehlungen für den Aufbau von Schweizer Bioproduktwerken die Grundlage für erfolgreiches Handeln und Umsetzen in der Praxis.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Welt in der wir leben ist stetigem Wandel unterworfen. In den vergangenen Jahren, aber auch in der Zukunft wird dies am sich ändernden Klima deutlich wahrnehmbar sein. Nicht zuletzt hat der Klimawandel einen Einfluss auf die Vegetationszonen der Wälder. So nimmt der Buchenholzbestand zu und die Nadelholzwälder ziehen sich in höher gelegene Regionen der Schweiz zurück. Damit verbunden ist die Aufgabe, Buchenholz in Zukunft höher wertschöpfend einzusetzen als dies bis heute der Fall ist. Die vorliegende Studie soll mit Ausblick auf die Integration in ein mögliches Schweizer Bioproduktewerk, die Einsatzmöglichkeit von Schweizer Buchenholz zur Herstellung von Mikrofibrillierter Cellulose prüfen. Diese kann als Additiv in vielen Produkten wie Papieren und Karton, Vliesten, Farben, Putz, Beton oder z.B. Kosmetika nachhaltig einen Mehrwert schaffen. Zunächst wurden ein Buchenholzmuster aus Schweizer und Slowakischem Wald zu ungebleichtem, gebleichtem sowie nicht getrocknetem und getrocknetem Zellstoff im Technikumsmasstab verarbeitet. Eine Bodenanalyse und die Beurteilung der Phytozoenose wurde an beiden Entnahmestandorten vorgenommen, um später einen möglichen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung des Holzes beurteilen zu können. Des Weiteren wurde die Musterauswahl durch Nadelholzzellstoffe ergänzt, welche derzeit den Quasi-Standard bei der MFC-Herstellung darstellen.

Die Zellstoffherstellung beider Buchenholzproben im Sulfatverfahren war problemlos möglich. Trotz, gemäß Beurteilung der Phytozoenose deutlich unterschiedlicher Standorteigenschaften, konnte ein, bezogen auf die chemische und morphologische Zusammensetzung, sehr ähnlicher Buchenholzzellstoff hergestellt werden. Dabei wurde auf industriell relevante Zielparameter bei der Zellstoffkochung mit anschließender ECF-Bleiche geachtet.

Die Herstellung der Mikrofibrillierten Cellulose sollte mit einem bewährten, zweistufigen Prozess ohne die Zuhilfenahme von Additiven geschehen. Eine grobe Vorzerkleinerung der Fasern erfolgte in einem Scheibenrefiner, die Defibrillierung der Fasern in einem Hochdruckhomogenizer. Der Vergleich der Faserstoffe fand auf der Basis der Eigenschaftsänderung als Funktion der gesamten spezifischen Arbeit und Kapazität der Anlage statt.

Bei der groben Vorzerkleinerung konnten die Buchenzellstoffe ihren Vorteil gegenüber den Nadelholzzellstoffen aufgrund ihrer natürlich kürzeren Faserlängen ausspielen. Entsprechend war im Mittel der spezifische Arbeitsaufwand zur Erreichung der benötigten Faserlängen für den nächsten Prozessschritt bei Buchenzellstoff nur rund $\frac{1}{4}$ des Aufwands des Nadelholzzellstoff.

Bei der Herstellung der MFC konnte grundsätzlich bei den ermittelten Eigenschaftskennwerten (Wasserrückhaltevermögen, spez. Oberfläche, Viskosität, Ladung und Aspekt Ratio) welche für den Anwender von Interesse sein könnten, in einem direkten Vergleich zwischen dem Zellstoff aus Schweizer Buchenholz und dem aus der Slowakei kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Der Vergleich von getrocknetem zu nicht getrocknetem Zellstoff zeigt ebenfalls keine nennenswerte Vor- oder Nachteile. Entgegen den Erwartungen wies ein ungebleichter Zellstoff etwas bessere Defibrillierungseigenschaften auf.

Im Vergleich zu Buchenholzzellstoff zeigte der heutige Quasi-Standard Nadelholzzellstoff im genutzten Versuchsaufbau einen Vorteil in Bezug auf die MFC Eigenschaften und deren Entwicklung.

Generell gilt, dass die MFC-Eigenschaften auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden müssen und dies neben den gewählten Prozessparametern in der Zellstoffherstellung und den nachfolgenden Fibrillierungsprozessen auch über die Rohstoffauswahl gesteuert werden kann.

Da die Studie zeigen konnte, dass aus Schweizer Buchenholz eine Mikrofibrillierte Cellulose mit guten bis sehr guten Eigenschaften produziert werden kann, ist zu empfehlen, dass:

1. die Voraussetzungen zur Erzeugung von Zellstoff aus Schweizer Buchenholz geschaffen werden sollten
2. dazu eine Machbarkeitsprüfung zur Errichtung eines dezentralen, integrierten hochwertschöpfenden Bioproduktewerks in der Schweiz angestossen werden und
3. ein ausseruniversitäres Design Research Institut erreichtet werden sollte, um die Umsetzung von universitären Erkenntnissen innovativer Grundlagen- und Anwendungsforschung im Bereich der Bioökonomie, Biotechnologie und Holzchemie in industrielle Produkte zu fördern und zu beschleunigen.

1. Ausgangslage

Das Klima in der Schweiz verändert sich. Es wird insgesamt wärmer und im Sommer trockener, begleitet durch lokal immer intensiver werdende Gewitter. Der Klimawandel läuft so schnell ab, dass fraglich ist, ob sich der Wald ohne menschliche Eingriffe daran anpassen und seine vielfältigen Leistungen wie Lebensraum für Wildtiere, Holzproduktion, Schutz vor Naturgefahren oder als Erholungsraum für die Bevölkerung weiterhin erbringen kann. Für die Schweiz wird je nach Szenario bis Ende des 21. Jahrhunderts eine Erwärmung von $3,3^{\circ}\text{C}$ im Vergleich zur Referenzperiode 1980–2009 respektive um $4,8^{\circ}\text{C}$ im Vergleich zu vorindustrieller Zeit erwartet (Emissionszenario A1B, IPCC). Für die Wälder der Schweiz bedeutet diese Erwärmung eine Verschiebung der Vegetationszonen um 500-700 Höhenmeter nach oben. So werden in tiefer gelegenen Bergwäldern, in denen heute Nadelbäume dominieren, künftig zunehmend Laubbäume wachsen.

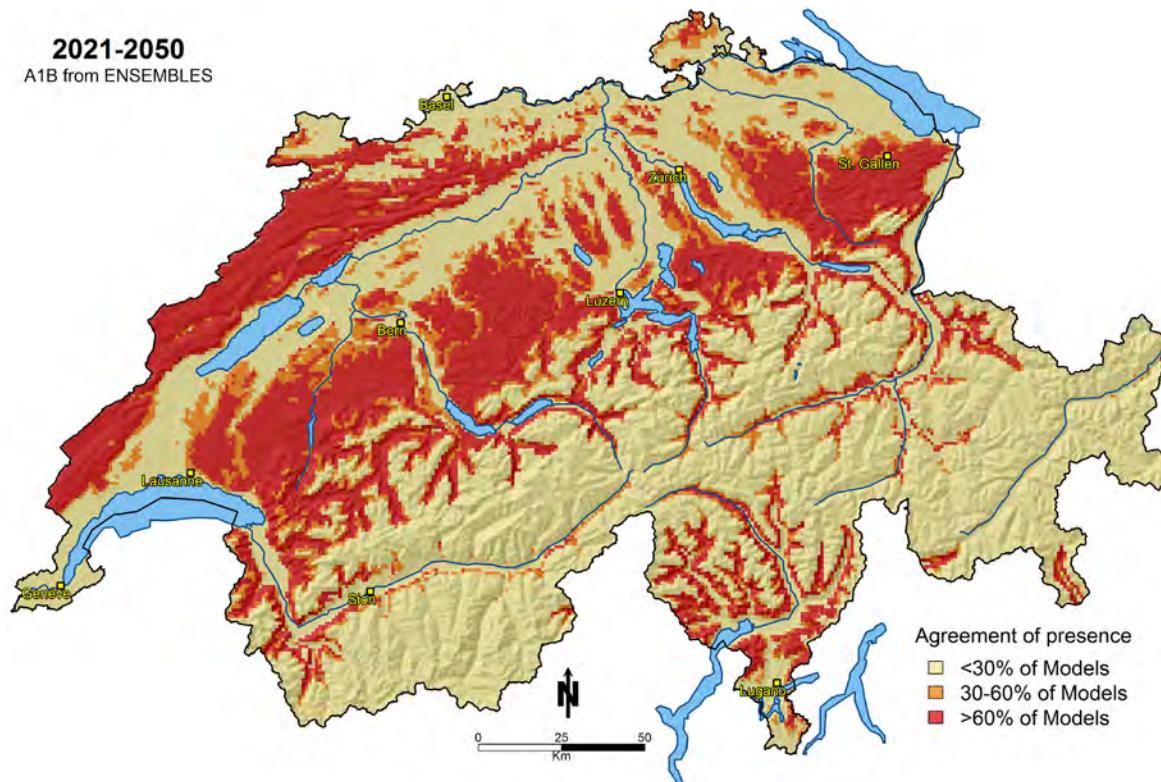


Abbildung 1 - Entwicklung der Buche im Klimawandel - Szenario A1B 2021- (1)

Die bisherige Entwicklung des Schweizer Waldes zeigt seit der Landesforstinventur LFI 1983/85 eine stetige Zunahme des Holzvorrats. Dafür gibt es mehrere Gründe: Der wichtigste ist, dass seit Jahrzehnten weniger Holz genutzt wird als nachwächst. Es gibt grosse regionale Unterschiede. Unterschiede bestehen jedoch nicht nur zwischen Regionen, sondern auch zwischen Baumarten: Der Holzvorrat der Fichte, eine wirtschaftlich wichtige Baumart, sank gesamtschweizerisch um 5 % – im Mittelland sogar um 31 %. Insgesamt ging der Holzvorrat der Nadelbäume

leicht zurück. Der Vorrat der Laubbäume stieg hingegen in allen Regionen. Allein die Buche nahm um 6 % zu, auf der Alpensüdseite sogar um 42 %.

Diese Trends sind aus ökologischer Sicht und im Hinblick auf den Klimawandel grundsätzlich positiv, sie entsprechen jedoch nicht der aktuellen Nachfrage der Schweizer Holzindustrie. Die jährlich zunehmende verfügbare Menge von Buchenholz wird in der Schweiz überwiegend energetisch genutzt. Nur geringe Mengen gehen den Weg in der Wertschöpfungskette zur stofflichen Nutzung. Die Nachfrage nach Buchenstammholz aus der Schweizer Sägeindustrie ist gering und seit Jahren rückläufig. Für eine Steigerung der Nachfrage nach Buchenschnittholz fehlen Anwendungen in der Weiterverarbeitung zu verleimten Querschnitten für das Bauwesen. Die früher stabile Nachfrage der Schweizer Bundesbahn nach Bahnschwellen aus Buche geht zurück. Geringere Mengen höherer Qualität werden von der Hess & Co AG zur Herstellung von Sperrholz und Furnieren nachgefragt. Seit Einstellung der Produktion des früheren Zellstoffwerks Attisholz am Standort Riedholz im Jahr 2008 wird Buchen-Industrieholz nur noch zur Herstellung von Holzwerkstoffplatten von der Kronoswiss AG in Menznau nachgefragt.

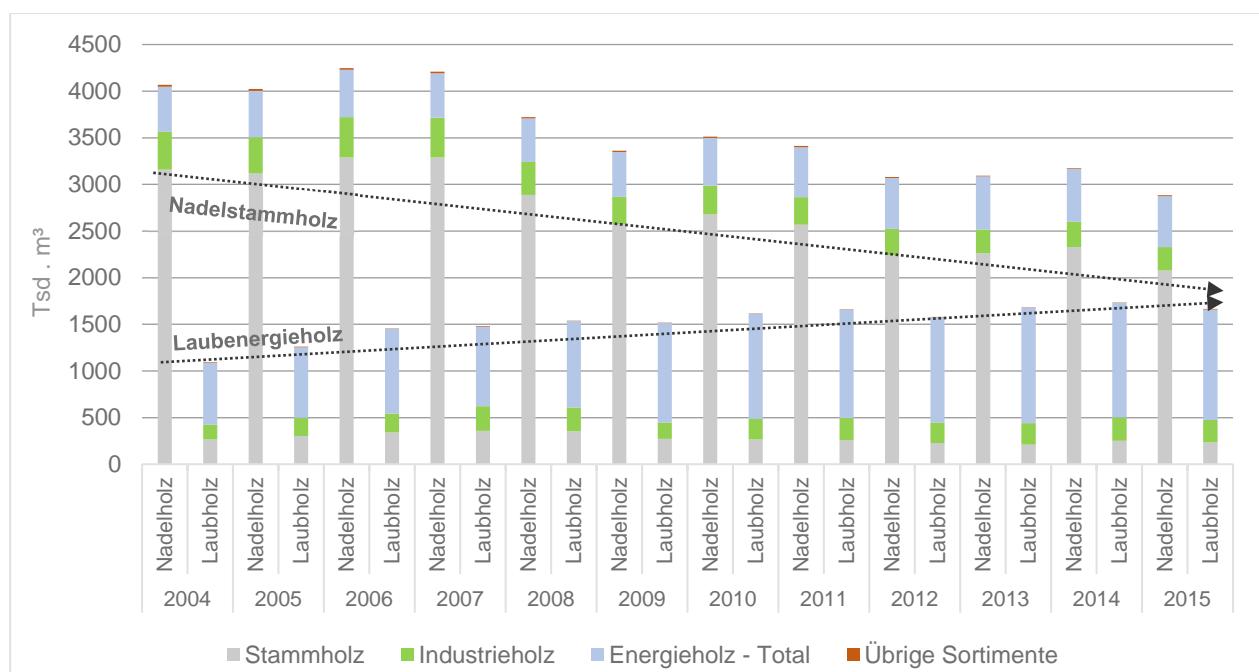


Abbildung 2 - Entwicklung der Holzernte 2004 – 2015 (2)

Das zunehmend ungenutzte und zu einem überwiegenden Teil wenig wertschöpfend eingesetzte Rohstoffpotential an Laubholz (Buche) in der Schweiz sucht zusätzliche und höher wertschöpfende Anwendungsbereiche.

Neben dem Einsatz von verleimten Querschnitten aus Laubholz im Holzbau ist eine Steigerung der Wertschöpfung vor allem beim Einsatz von weiterverarbeiteten Produkten aus den Holzbestandteilen Cellulose, Hemicellulose und Lignin zu erwarten. Cellulose aus Laubholz und vor allem aus Buche wird bereits heute sehr erfolgreich zur Herstellung von Lyocell und Viskose verwendet. Der Anteil holzbasierter Cellulosefasern von 6.6 % (2016) ist im Vergleich zu Baumwolle mit 24.3 % und synthetischen Fasern mit 62.7 % zur Herstellung von Textilien aber immer noch gering. Alle Megatrends wie Bevölkerungswachstum und ein erkennbar grosses Bedürfnis der Gesellschaft nach nachhaltigen Produkten in Zeiten des Klimawandels deuten auf ein wachsendes Interesse des Marktes für sogenannte natürliche „Man-made Fibers“ zur Herstellung von Textilien und zur Entwicklung neuer Produkte hin, die aus einer reichhaltigen Plattform der Bestandteile von Buche herstellbar sind.

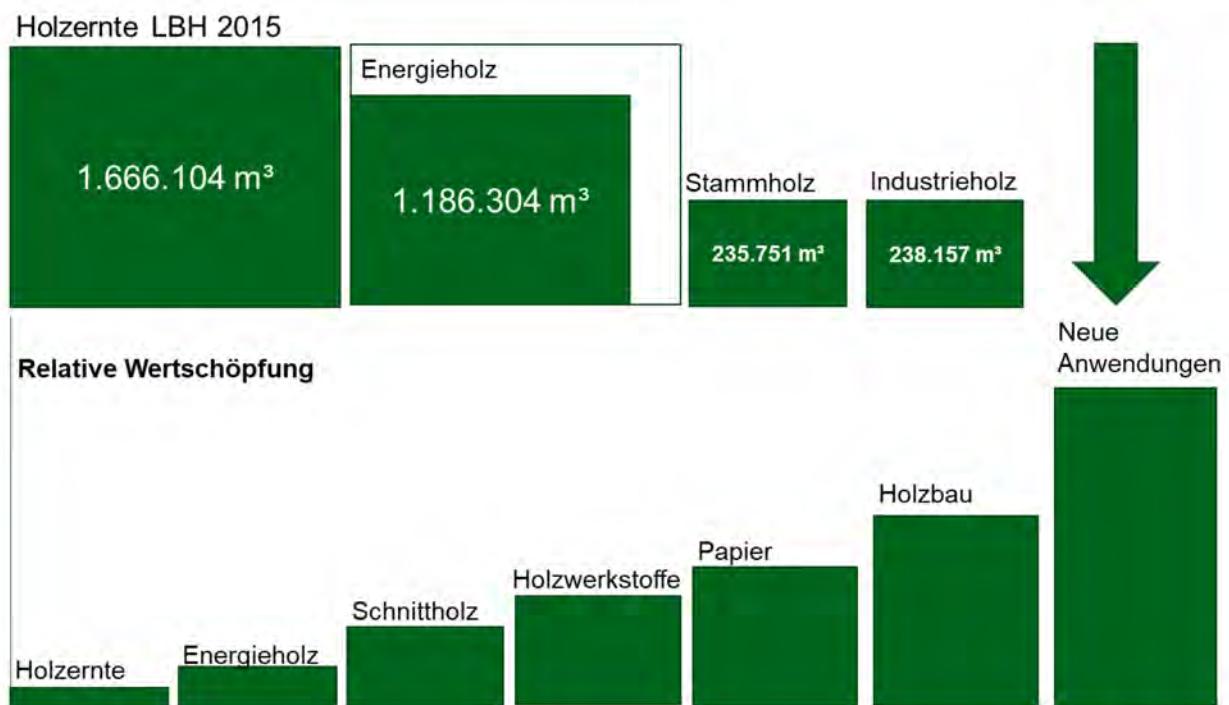


Abbildung 3 - Verwendung von Laubholz in höher wertschöpfenden Anwendungsbereichen (3)

Mikrofibrillierte Cellulose (MFC) ist eines von vielen Produkten, die neu im Stadium der industriellen Entwicklung sind. MFC wird aus Holz oder Einjahrespflanzen hergestellt. Die potentiellen Anwendungsbereiche sind so vielfältig, dass manche Wissenschaftler bei MFC von einem Wunderwerkstoff sprechen. Es kann im Lebensmittelbereich ebenso wie im Baubereich als Verdickungsmittel eingesetzt werden. Es kann zur Herstellung von Barrieren, als Schwamm, als Filter ebenso Anwendung finden wie bei der Herstellung von Kosmetikartikel. Mikrofibrillierte Cellulose wird schon heute im industriellen Maßstab in der Farben-, Lack- und Klebstoffindustrie, bei der

Herstellung von Lebensmitteln und Kosmetik sowie in der Bau- und Papierindustrie eingesetzt. Der weltweite Bedarf an Mikrofibrillierter Cellulose wird aktuell in Märkten mit einem hohen Volumen mit ca. 18 – 56 Mio. t/a eingeschätzt (4).

Eine ökonomisch rentable Herstellung von MFC ist nicht ganz einfach und war bis vor ein paar Jahren eine der grössten Hürden für dessen industriellen Scale-up.

Die durch den mechanischen (oder chemischen) Prozess aus der Holzmatrix separierten Fasern (Zellstoff) sind hierarchisch aufgebaut und setzen sich in ihrer Struktur aus Makrofibrillen, Mikrofibrillen und schlussendlich den Elementarfibrillen zusammen. Gegenüber Nanokristalliner Cellulose beinhaltet je nach Rohstoffauswahl die Mikrofibrillierte Cellulose aufgrund eines überwiegend mechanischen Herstellungsprozesses noch ihre amorphen Bereiche. Der Herstellungsprozess beginnt mit dem Einweichen und Suspendieren von Zellstoff. Anschließend werden die Celulosefasern sorgfältig mit hohen Scherkräften in Mikrofibrillen aufgetrennt. Das kann durch Mahlen, Cryocrushing, Ultraschallbehandlung oder Hochdruckhomogenisierung geschehen.

Mikrofibrillierte Cellulose ist ein Produkt, das z.B. bei der Firma Weidmann aus dem reichhaltigen Werkzeugkasten der Faserstoffverarbeitungstechnologie weiterentwickelt und industrialisiert wurde. Weidmann ist in der Zwischenzeit in der Lage, aus importierten Zellstoffen (BSKP, BHKP) im industriellen Maßstab Mikrofibrillierte Cellulose nach gewählten Standards herzustellen. Das Schweizer Unternehmen hat den Bedarf erkannt, dass für die industrielle Umsetzung von Anwendungen und Forschungsprojekten in der Schweiz und dem zentraleuropäischen Umfeld Mikrofibrillierte Cellulose in unterschiedlichen Qualitäten nachgefragt wird und in die Herstellung im industriellen Maßstab investiert.

Zur Erhaltung des Entwicklungsvorsprungs und zur Festigung der Wettbewerbs- und Kostenkonkurrenzfähigkeit wird in einem nächsten Schritt die integrierte Herstellung von Zellstoff und Mikrofibrillierte Cellulose an einem Standort angestrebt. Ebenfalls steht die Deckung des Energiebedarfs aus natürlichen Quellen im Fokus des Unternehmensinteresses. Ein integrierter Standort verfolgt das Konzept, Mikrofibrillierte Cellulose direkt aus erzeugtem Zellstoff in integrierten Werken vor Ort herstellen zu können. Mit dem Konzept der integrierten Weiterverarbeitung entstehen eine Reihe von Synergien und Wettbewerbsvorteilen:

- Direkter Einfluss auf die Zellstoffqualität und die damit verbundenen Vorteile hinsichtlich Prozess- und Produkteigenschaften der MFC Verbesserte Produkt- und Prozesseigenschaften durch niemals getrockneter Faserstoff, welcher keine Verhornung aufweist.
- Geringere Gesamtkosten: Kein Aufwand für das Eindicken, Trocknen, Verpacken, Transportieren und Wiederauflösen der Fasern → Herstellungspreis statt Marktpreis.

- Eigenstromversorgung und mögliche zusätzliche Energieeinspeisung von Stromerzeugung aus der energetischen Nutzung von Holzreststoffen – zusätzliche Wertschöpfung.

Aus der Überlegung zur Entwicklung integrierter dezentraler Bioproduktwerke in der Schweiz zur möglichst schonenden Fragmentierung von Holz in seine Bestandteile und die möglichst hoch wertschöpfende Weiterverarbeitung aller Bestandteile, entstand die Frage, ob sich das Holz der bisher wenig wertschöpfend oder nur gering genutzten Schweizer Buche in ähnlicher oder besonderer Weise zur Herstellung von MFC eignet und ob bzw. welche Unterschiede zu Zellstoff aus Nadelholz, und alternativer Herkünfte von Buchenholz bestehen.

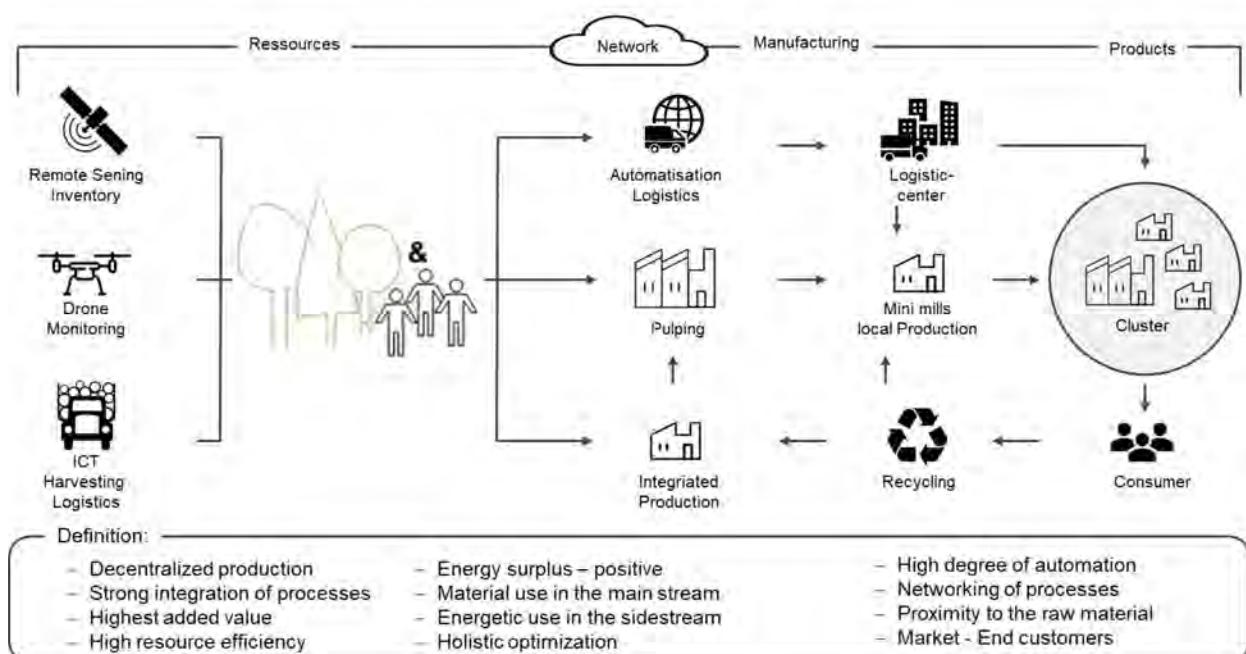


Abbildung 4 - Bioproduktewerk CH (5)

Für den Fall, dass sich im Rahmen der Untersuchung herausstellen sollte, dass sich die Schweizer Buche gut bzw. sehr gut zur Herstellung und Anwendung von MFC eignet, könnte Weidmann neben weiteren Verarbeitern von Cellulose, Lignin und Polyosen ein bedeutender Teilnehmer dezentraler integrierter Bioproduktwerke in der Schweiz werden.

2. Ziel

Ziel dieses Projekts ist es, die Eignung von Schweizer Buchenholz und des daraus gefertigten Buchenholzzellstoffes zur wertschöpfenden Herstellung von Mikrofibrillierter Cellulose zu prüfen.

Für eine Eignungsbeurteilung von Schweizer Buchenholz zur Herstellung von Mikrofibrillierter Cellulose soll das Holz in einem industriell bewährten Verfahren aufgeschlossen werden und die daraus gewonnene Faser in relevanten Bleichsequenzen zu verwendbarem Zellstoff verarbeitet werden. Es soll die Eignung von Schweizer Buchenholz aus Rundholz direkt mit Buchenzellstoff

verglichen werden, der im Ausland aus ausländischen Herkünften hergestellt wird. Da heute der Grossteil der MFC-Herstellung aus Nadelholzzellstoffen gedeckt wird, sollen zusätzlich sowohl ein Nadelholzsulfatzellstoff und ein Nadelholzsulfitzellstoff in diesem Vergleich mitberücksichtigt werden.

In einem weiteren Arbeitsschritt werden die möglichen qualitativen Vorteile für Mikrofibrillierte Cellulose geprüft, die bei einer integrierten Produktion in einem Schweizer Bioproduktwerk entstehen können. Diese Möglichkeit fehlt heute bei Weidmann, weil es kein Unternehmen zur Herstellung von Zellstoff in der Schweiz gibt. Das heisst, es werden die Vorteile der Vor-Ort-Verfügbarkeit von ungebleichtem Laubholzzellstoff und die Vorteile der Vor-Ort-Verfügbarkeit von unverhorntem, gebleichtem Zellstoff aus dem Holz der Buche Schweizer Herkunft geprüft.

3. Vorgehen

Für eine ökonomische Herstellung und Verwendung von Mikrofibrillierter Cellulose sind folgende Punkte von wesentlicher Bedeutung:

- Rohstoff
- Halbstoff
- Prozesstechnologie
- Produkteigenschaften (Zielstellung des Kunden)
- Anwendungsbereich

Bei einer Änderung eines oder mehrerer Faktoren sind die jeweils anderen entsprechend mit zu prüfen, da sonst unter Umständen die Wirtschaftlichkeit, entweder bei der Herstellung oder bei der Anwendung, nicht mehr gegeben sein könnte.

Weltweit wird der Grossteil an Mikrofibrillierter und Nanofibrillierter Cellulose auf der Basis von Nadelholz hergestellt (6). Mehrere Hersteller nutzen Zellstoff auf Nadelholzbasis, welcher im Sulfatverfahren oder im Sulfatverfahren aufgeschlossen wurde.

Ein wichtiger Vorgang bei der Herstellung von Mikrofibrillierter Cellulose ist die Faserquellung. Diese vereinfacht das Separieren der Fibrillen und beeinflusst sowohl die Produktivität des Prozesses wie auch die Eigenschaften des Produkts. Die Verhornung der Faser reduziert das Quellverhalten der Zellstofffasern. Dies geschieht, wenn Fasern insbesondere das erste Mal getrocknet werden, z.B. wenn dies für den Transport notwendig wird. Darum sehen Hersteller von Mikrofibrillierter Cellulose zu diesem Thema einen Vorteil von integrierten Herstellungsprozessen, welche die Trocknung des Faserstoffs für Transportzwecke überflüssig werden lässt. Ein offensichtlicher Vorteil dieser integrierten Werke sind selbstverständlich auch die wegfallenden Transport- und Logistikkosten.

Im Falle dieser Analyse soll der Rohstoff sowie der Halbstoff gegenüber dem derzeit standardmäßig genutztem Roh- und Halbstoff geändert werden.

Für die Projektplanung wurde darum folgende Clusterung vorgeschlagen:

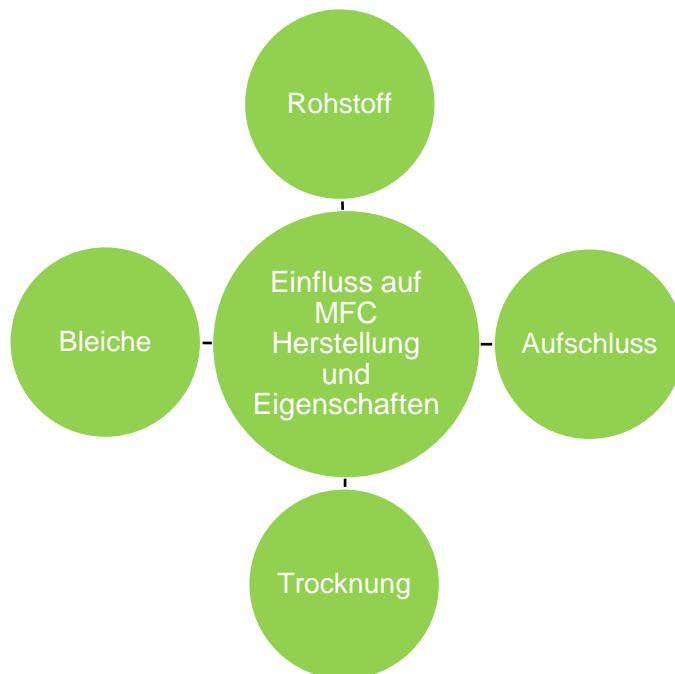


Abbildung 5: Einflussbereiche auf MFC Herstellung

3.1. Rohstoffauswahl

Das in dieser Studie im Zentrum des Interesses stehende Holz ist die Buche (*Fagus sylvatica*) welche vor allem in Zentraleuropa neben der Buchensorte *Fagus orientalis* die am meisten verbreitete Buchenspezies ist. In einem Workshop zur Holzentnahmestrategie am 11.07.2017 in Rapperswil wurden folgende Punkte besprochen:

- Soll neben Schweizer Buchenholz eine weitere Holzprobe aus dem Ausland mitberücksichtigt werden, um mögliche Vor- oder Nachteile des Buchenholzes aus der Schweiz zu erfahren?
- Wenn ein zweites Holzmuster analysiert werden soll, welches jedoch nicht aus der Schweiz kommt, welches Land sollte bevorzugt werden?

- Ennahmestrategie: Soll ein Holzmuster entstehen, das einen Landesdurchschnitt repräsentiert (z.B. unterschiedliche Region, Höhenlage, Exposition, Boden, Phytozoenose, Spezies) oder soll ein sortenreines Muster gezogen werden?
- Wer könnte in der Schweiz die benötigte Holzmenge beschaffen?
- Wie viel Buchenholz in m³f wird benötigt?

In oben genanntem Gremium wurde entschieden, dass es aus Wettbewerbsgründen sinnvoll ist, ebenfalls die Eigenschaft von Holz aus dem Ausland zu untersuchen. Man möchte erfahren, ob die Holzeigenschaften signifikant unterschiedlich sind. Insbesondere die chemische Zusammensetzung des Holzes und mögliche Unterschiede sind von Interesse. Des Weiteren wurde entschieden, dass dieses Holz aus der Slowakei stammen sollte. Dafür gibt es zwei Gründe: Zum einen besitzt die Slowakei ein grosses Buchenholzvorkommen und zum anderen steht in der Slowakei eine Zellstofffabrik, welche in industriellem Massstab schon Buchenholzsulfatzellstoff produziert. Bei der Ennahmestrategie hat man sich klar für eine sortenreine Entnahme entschieden, um das Muster einfach reproduzieren zu können und um den Aufwand bei der Entnahme in einem praktikablen Rahmen zu halten. Für die Beschaffung des Holzmusters in der Schweiz bot sich die Firma Zürich-Holz AG an. Die Beschaffung des Holzmusters in der Slowakei wurde durch Mestské les Kosice a.s durchgeführt. Die zu beschaffende Holzmenge wurde mit 2 t beziffert.

Die Bewertung des Waldbodens und der Phytozoenose, welche einen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung des Holzes und somit Einfluss auf den Zellstoffherstellungsprozess und späteren Eigenschaften der Mikrofibrillierten Cellulose haben kann, sollte ebenfalls an beiden Standorten aufgenommen werden. Dies spielt eine wichtige Rolle, um zukünftige Standortanalysen korrekt in die hier festgestellten Ergebnisse einordnen zu können.

3.2. Aufschluss

Aufgrund der hohen Kosten, zu Versuchszwecken Holz im Industriemasstab zu Zellstoff zu verarbeiten, sollte an dieser Stelle ein Pilotkocher genutzt werden. Der Kocher sollte den Aufschlussprozess in Anlehnung an einen in der Industrie genutzten Prozess nachbilden können und die nicht unerhebliche Menge Holz von 200 kg luto verarbeiten können. Der Einsatz von 200 kg luto wurde als Mindestmenge für die vielen nachfolgenden Versuche und Messungen bewertet. Die Wahl zur Ausführung des Holzaufschlusses fiel auf das Centre Technique du Papier (CTP) in Grenoble. Die technische Ausstattung, die Nähe wie auch die Erfahrung des Instituts machten es zu einem idealen Projektpartner. Der in Grenoble vorhandene Kocher kann jedoch nur den Sulfataufschluss nachbilden. Der Aufschluss wurde so gestaltet, dass der so erhaltene Zellstoff mit dem in der Industrie produzierten Zellstoff vergleichbare Eigenschaften hat und somit direkt verglichen werden kann. Da ebenfalls ein Holzmuster aus der Slowakei im Pilotkocher in Grenoble

verarbeitet wurde, konnte sichergestellt werden, dass mögliche Unterschiede des Zellstoffs aus dem Pilotkocher und dem industriellen Prozess direkt dem Kochprozess oder dem Rohstoff zugeordnet werden könnten.

Um den direkten Vergleich des heute oft eingesetzten Nadelholzzellstoffs zu erhalten, wurden gebleichte Zellstoffmuster mitberücksichtigt, welche im industriellen Sulfataufschluss und Sulfitaufschluss hergestellt wurden.

3.3. Bleiche

Nach dem Aufschluss liegt der Zellstoff mit einem nur geringen Weissgrad vor. Dieser ist noch ungebleicht, aber für unterschiedliche Anwendungen von Interesse. Darum wird im Weiteren sowohl ein ungebleichtes Zellstoffmuster als auch ein Zellstoffmuster nach der Bleiche für die Herstellung von Mikrofibrillierter Cellulose herangezogen.

3.4. Trocknung

Da die Trocknung des Zellstoffs einen Einfluss auf seine Quellfähigkeit haben könnte, ist ein Teil des am CTP in Grenoble produzierten Zellstoffs getrocknet worden. Um einen möglichen Einfluss durch die Labortrocknung gegenüber einer industriellen Trocknung ausschliessen zu können, oder gegebenenfalls auftretende Unterschiede identifizieren zu können, wurde ein nicht getrocknetes Muster („never dried“) des Nadelholzsulfatzellstoffs ebenfalls im Technikum des CTP getrocknet und mit den Eigenschaften des im Industriemassstab getrockneten Musters („once dried“) verglichen.

3.5. Herstellung Mikrofibrillierter Cellulose

Über die vielen Jahre seit der Erfindung von Mikrofibrillierter und Nanofibrillierter Cellulose haben sich mehrere Methoden für die Herstellung etabliert (6). Grundsätzlich muss man einstufige und zweistufige Prozesse unterscheiden. Einstufige Prozesse sind selten. Die Zerfaserung in einer Nassmühle, wie z.B. dem Masuko-Grinder ist solch eine Möglichkeit. Sehr effizient ist dies jedoch aufgrund des sehr hohen spez. Energiebedarfs und der relativ geringen Kapazität nicht. Darum haben sich mehrstufige Prozesse durchgesetzt. Nicht zuletzt, weil viele zum Einsatz kommende Aggregate nicht in der Lage sind, die auf dem Markt erhältlichen Fasern in ihrer Länge ohne eine Vorzerkleinerung zu verarbeiten, ohne dass die Anlagen verstopfen. Zunächst muss der Zellstoff immer einmal mit Wasser dispergiert werden. Anschliessend findet die schon angesprochene Vorzerkleinerung statt. Diese kann durch z.B. einen Refiner unterschiedlichster Ausführung (im Hoch- oder Niederkonsistenzbereich) realisiert werden. Sowohl die Vor- als auch die Feinzerkleinerung der Fasern wird in vielen technischen Anwendungen durch die Vorbehandlung mit z.B. folgenden Additiven beschleunigt:

- 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
- Carboxymethylierung
- N-Methylmorpholin-N-oxyd
- Enzyme

Die Beschleunigung des Defibrillierungsprozesses ist meist ein Ergebnis von zusätzlichen Ladungen oder eine Reduktion des Polymerisationsgrades. Für die Defibrillierung der Fasern stehen eine Vielzahl von Anlagen und Technologien zur Verfügung. Am prominentesten ist sicher

der Einsatz eines Hochdruckhomogenizers, bei dem die Zerfaserung bei hohen Drücken geschieht, ähnlich wie in einem Mikrofluidizer. Zusätzlich werden bei diesen Aggregaten noch Scherkräfte erzeugt, in dem unterschiedliche geometrische Düsenmodule zum Einsatz kommen. Auch die Mikrofibrillierung mit Nassmühlen ist weit verbreitet, hat sicherlich jedoch hinsichtlich der maximal erreichbaren Feinheit ihre Grenzen. Des Weiteren wurden weitere Methoden wie z.B. mit Ultraschall oder das Cryocrushing entwickelt. Diese spielen derzeit aber industriell noch eine eher untergeordnete Rolle.

Auf die Auswahl der Prozessanlagen selbst, sind mehrere Einflussparameter zu berücksichtigen.

Diese können sein:

- Durchsatz resp. Anlagenkapazität
- Standzeit von Verschleissteilen
- Energiebedarf
- Betriebskosten
- Prozessstabilität
- Reproduzierbarkeit des Produkts
- Investitionskosten
- MFC-Eigenschaften

Aus diesen Gründen wurde entschieden, einen zweistufigen Prozess anzuwenden. Dabei sollte schon etablierte Technologie zum Einsatz kommen, welche zu einem guten Ergebnis ohne eine Vorbehandlung führt. Dies wurde gewählt, um keine derzeit bekannten Rechte Dritter zu verletzen und um die Vergleichbarkeit des Ergebnisses durch die Vorbehandlung nicht zu gefährden.

Darum wurde entschieden, die grobe Vorzerkleinerung der Fasern mit einem Einscheibenrefiner und die Defibrillierung in einem Hochdruckhomogenizer zu realisieren.

Die Einflussgrößen des Prozesses wie auch die Parameter der Produkteigenschaften standen im Fokus der Analyse. Ein Vergleich soll final verdeutlichen, in wie weit das definierte Ziel erreicht werden konnte.

4. Methode

Die Übersicht in Abbildung 6 zeigt die für diese Studie berücksichtigten Holz- und Faserstoffmuster, welche im Anschluss zu Mikrofibrillierter Cellulose verarbeitet wurden:

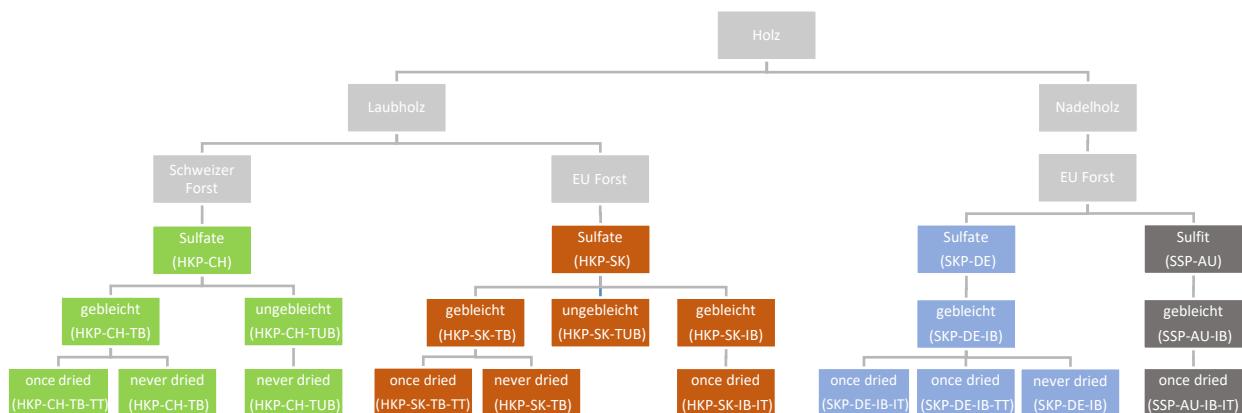


Abbildung 6: Übersicht Holzmuster und Faserstoffmuster

Dabei ergibt sich der Probenidentifikationscode aus folgenden Zusammenhängen:

Tabelle 1: Probenidentifikationscode für diese Studie

Zellstoff	Herkunft	Herstellung / Bleiche	Trocknung
HKP = Hardwood Kraft Pulp	CH = Schweiz	TB = Technikum Bleiche	TT = Technikum Trocknung
SSP = Softwood Sulfite Pulp	SK = Slowakei	IB = Industrielle Bleiche	IT = Industrielle Trocknung
SKP = Softwood Kraft Pulp	DE = Deutschland	TUB = Technikum Ungebleicht	
	AU = Österreich		

4.1. Holzbeschaffung

Es wurde definiert, dass jeweils ca. 2 t Buchenholz eines Standortes aus dem Schweizer Mittelland und der Slowakei zu entnehmen sind. Dabei sind die GPS Koordinaten des Entnahmestandortes dokumentiert worden. Die Holzstämme waren frisch zu schlagen. Es sollten nur Stämme mit einem Durchmesser von unter 17 cm genutzt werden oder dickere Stämme so zu spalten, dass die Entrindung und das Hacken der Stämme möglich waren. Nach dem Entrinden wurden Hackschnitzel mit folgenden Massen erzeugt:



Abbildung 7: Hackschnitzel Masse (7)

Sowohl kleinere, als auch grössere Bestandteile sind aus dem Muster heraus zu sortieren gewesen.

4.2. Analyse der Bodenproben und Phytozoenose

Alle Informationen zum Holzentnahmestandort waren zu dokumentieren. Die Analyse der Phytozoenose und der chemischen Zusammensetzung des Bodens an beiden Entnahmestandorten wurden anhand folgender Normen von der Universität Zagreb, Abteilung für Forst in Kroatien, durchgeführt:

- Probenpräparation nach ISO 1146
- Messung des pH-Wert in Wasser der Bodenproben nach ISO 10390
- Messung des pH-Wert in 1M Kaliumchlorid (KCL) der Bodenproben nach ISO 10390
- Messung des physiologisch aktiven Phosphors von Bodenproben nach interner Methode
- Messung des frei zugänglichen Anteils an Kalzium von Bodenproben nach interner Methode
- Bestimmung von CHNS/O von Bodenproben nach EN 15104:2011 und EN 15289:2011
- Messung der Hauptelemente in Bodenproben nach CEN/TS 15290:2006
- Messung der Nebenelemente in Bodenproben nach CEN/TS 15297:2006
- Bewertung der Phytozoenose nach interner Methode

Für eine ausführliche Beschreibung der Methoden sei auf das Dokument in der Anlage verwiesen (8).

An jedem der beiden Standorte wurden 4 Beprobungsplätze definiert, welche mindestens 10 m voneinander entfernt sein mussten. An jedem Probenplatz wurden Bodenproben in folgender Tiefe entnommen:

1. 0 – 10 cm
2. 10 – 20 cm
3. 20 – 40 cm
4. 40 – 80 cm

Die Bodenproben wurden in neue PVC-Behälter gegeben und fest verschlossen, um sie gegen externe Einflüsse zu schützen. Somit wurden an jedem Standort 16 Bodenproben entnommen und analysiert. Die im Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse stellen den Mittelwert über die 4 Probe-standorte dar, was eine z.T. grosse Messwertstreuung zur Folge hat. Die einzelnen Messwerte der jeweiligen Standorte sind in dem Bericht (8) zu finden.

4.3. Analyse der Holzprobe

Die für die Analyse notwendigen Holzmuster (Hackschnitzel) wurden in einem ersten Schritt gemahlen. Für die Bestimmung des Extraktgehalts wurde eine Wasserextraktion gefolgt von einer Acetonextraktion angewandt. Dafür wurde das Holz zusätzlich in einer Cryomühle gemahlen. Die Extraktion wurde zwei Mal durchgeführt.

Die Analysen wurden anhand folgender Normen vom Centre Technique du Papier und AgroParisTech durchgeführt:

- Bestimmung des Ligninanteils nach TAPPI T222 cm-88 und TAPPI T250.
- Bestimmung des Wassergehalts nach IEC 60814
- Bestimmung der Asche nach ISO 2144:1997
- Polysaccharidbestimmung nach TAPPI T249 cm-85
- Strukturanalyse des Lignins nach interner Methode

Für eine ausführliche Beschreibung der Methoden sei auf folgende Dokumente (9) und (10) verwiesen.

4.4. Zellstoffherstellung

Für die Zellstoffherstellung wurde als Zielwert die Kappazahl nach der Kochung und der Weissgrad nach der Bleiche in Anlehnung an den in der Industrie produzierten Buchenzellstoff definiert. Bei der Durchführung des Holzaufschlusses wurde in zwei Schritten vorgegangen, (1. Schritt: Vorversuche im Labor und 2. Schritt: Versuch an der Pilotanlage) um das Risiko zu reduzieren, die angestrebten Zielwerte im Pilotkocher nicht zu erreichen.

4.4.1. Holzaufschluss und Bleiche – Vorversuche im Labor

Die Aufgabe im 1.Schritt bestand darin, aus beiden Buchenholzmustern in einem Laborkocher Zellstoff herzustellen und zu bleichen, um die für die Pilotanlage notwendigen Prozessparameter so gut wie mögliche definieren zu können.

Für diesen Schritt wurden die Hackschnitzel bei 1 bar während 10 min in einem Autoklav vorge-dämpft. Die Kochung im Sulfatverfahren fand in Autoklaven mit einem Volumen von 3.5 l statt. Für jeden Versuch wurden 350 g otro Hackschnitzel sowie die angesetzte Kochlauge genutzt.

Nach der Kochung wurde das Material über einem 50 µm Sieb von der Schwarzlauge getrennt. Anschliessend wurde der Zellstoff ausgiebig mit Leitungswasser gewaschen, bis ein klares Filtrat gewonnen wurde. Vor der Prüfung wurde das Muster durch eine Klassierung mit einem Schlitzsieb von 0.2 mm von Splitter befreit.

Nach der Kochung sind die Zellstoffmuster mit einer Kappazahl von 16 ± 0.5 in folgender Sequenz gebleicht worden: O-D₀-Eop-D₁ um den Weissgrad zu erhöhen und den Restligningehalt zu reduzieren.

O = Sauerstoff

D = Chlordioxid

Eop = Alkaliextraktion mit Wasserstoffperoxid und Sauerstoff

Dies entspricht einer typischen ECF-Bleichsequenz. Die genauen Prozessparameter der einzelnen Bleichsequenzen sind folgendem Bericht zu entnehmen: (9).

4.4.2. Holzaufschluss und Bleiche – Versuch an der Pilotanlage

Nach der Ermittlung des Trockengehalts der Hackschnitzel, wurden 100 kg otro Holz in den Kocher der Pilotanlage gegeben (siehe Abbildung 8). Für jede der beiden Holzsorten wurden aufgrund der Kapazität des Pilotkochers und dem Bedarf an Zellstoff, für die noch folgenden Versuche zwei Ansätze realisiert. Die Hackschnitzel hatte man vorgedämpft, bevor die Kochlauge in den Kocher gefüllt worden ist. Für die Zusammensetzung der Kochlauge orientierte man sich an den Erkenntnissen aus dem Vorversuch im Labor. Der Kochprozess wurde automatisch kontrolliert. Insbesondere die Kochertemperatur. Des Weiteren wurde die Kochlauge während des gesamten Kochprozesses geprüft. Am Ende des Kochprozesses ist die Schwarzlauge vom Zellstoff abgetrennt worden. Die erste Wäsche des Zellstoffs erfolgte noch im Kocher, bevor dieser unter Druck in eine Ableerbütte gegeben wurde.

Mit einem Kadant-Lamort Sortierer, konnte der ungebleichte Zellstoff bei einer Stoffdichte von 1.5 % und einem Schlitzkorb von 0.2 mm klassiert werden, um grobe Splitter zu entfernen.

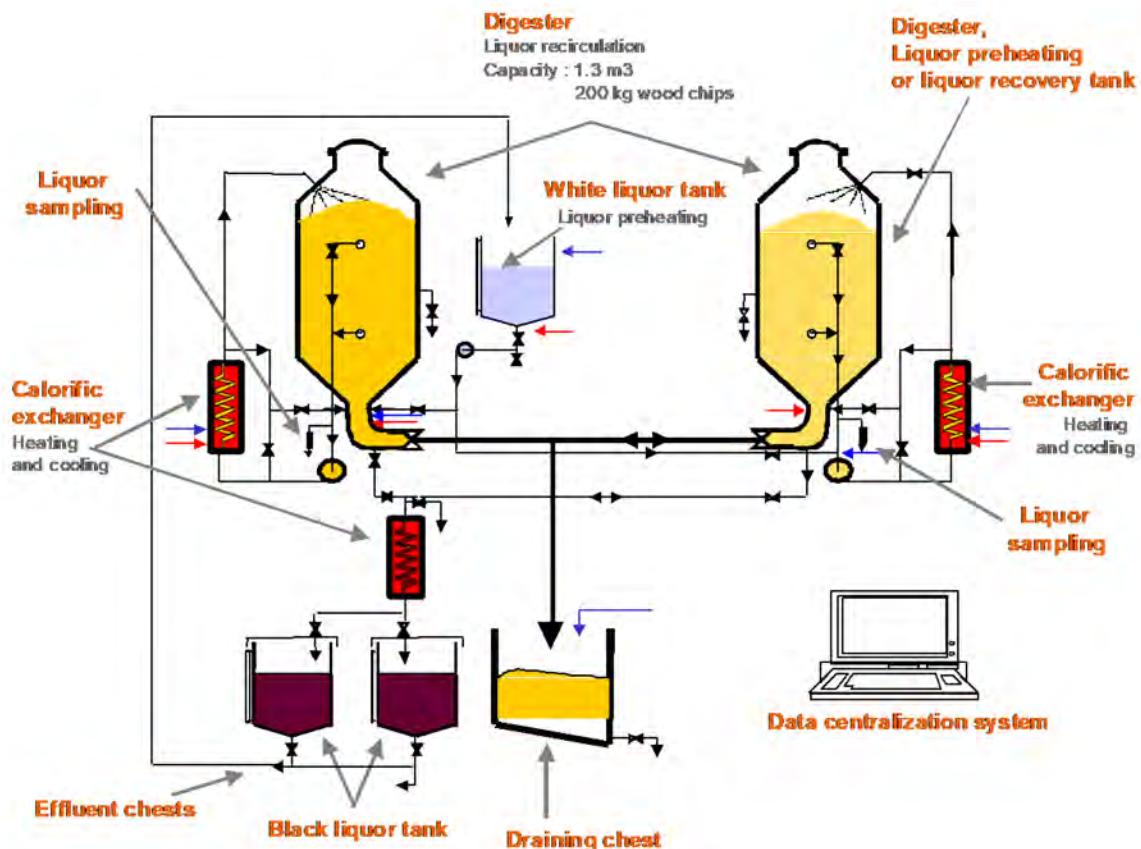


Abbildung 8: CTP Kochung Pilotanlage (9)

Die Bleiche des Zellstoffs fand an der Bleichanlage des CTP statt (siehe Abbildung 9). Vor der Zellstoffbleiche wurde der Zellstoff zunächst mit einer „Twin-Wire Press“ bei einem Durchsatz von 100 kg oto/h entwässert. Die Bleichsequenz wurde an der Pilotanlage wie folgt gefahren: O-D₀-E_{op}-D₁-P. Im Gegensatz zur Bleiche im Labor, wurde die Bleichsequenz in der Pilotanlage mit einer finalen Wasserstoffperoxidstufe (P) ergänzt. Im Anschluss an die Bleiche wurde der Zellstoff in einer Bütte auf eine Stoffdichte von 1.5 % verdünnt und für den Versand zu Weidmann mit einer „Twin-Wire Press“ auf einen Trockengehalt von 35 % (Rolle) entwässert.

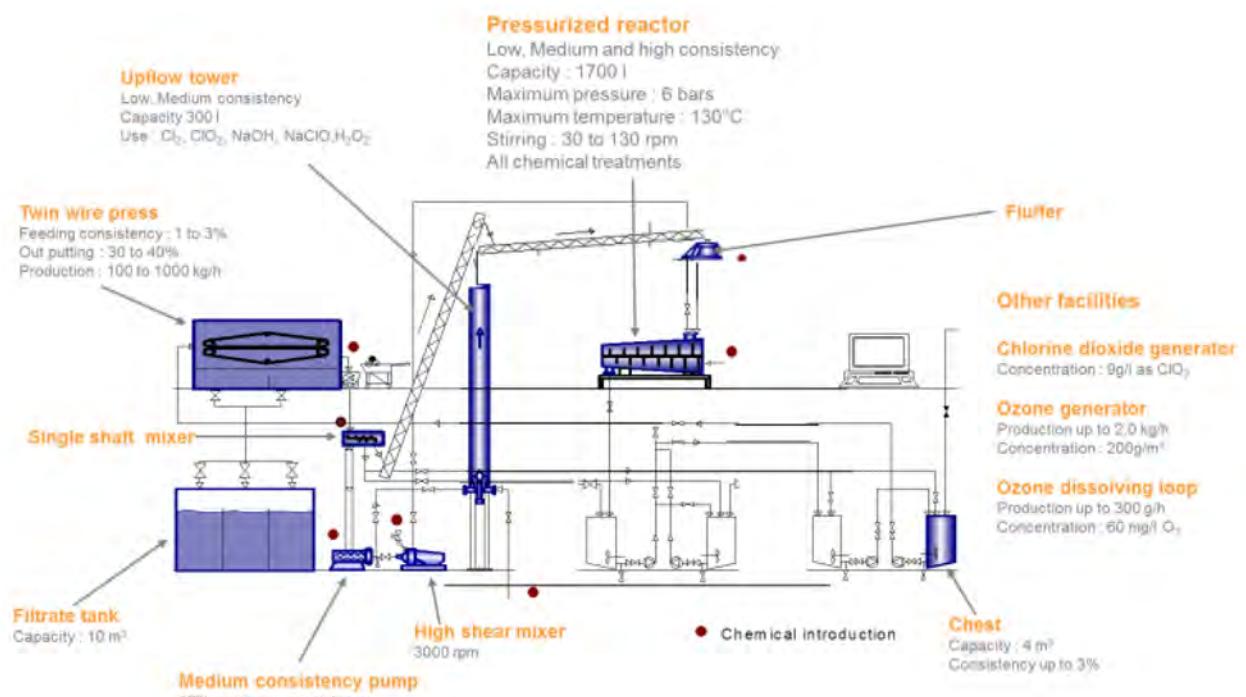


Abbildung 9: CTP Bleiche Pilotanlage (9)

4.5. Analyse der Koch- und Bleichparameter sowie der Zellstoffmuster

4.5.1. Vorversuch im Labor

Folgende Parameter und Messungen wurden durchgeführt:

- H-Faktor
- Kappa-Zahl nach ISO 302:2015
- Ausbeute in unsortiertem und sortiertem Zustand sowie Berechnung des Rejektanteil
- Rückstand an effektivem Alkali

Folgende Parameter und Messungen wurden im Anschluss an die Bleichversuche durchgeführt:

- Weissgrad nach ISO 5630-1:1991
- Kappa-Zahl nach ISO 302:2015
- Chemikalienverbrauch
- pH-Wert des Fertigmaterials

4.5.2. Versuch an der Pilotanlage

Während und nach jedem Kocherbatch wurden folgende Parameter des Prozesses wie auch des Faserstoffs ermittelt:

- H-Faktor
- Kappa-Zahl nach ISO 302:2015
- Ausbeute in unsortiertem und sortiertem Zustand sowie Berechnung des Rejektanteil
- Rückstand an effektivem Alkali

Während und nach jeder Bleichsequenz wurden folgende Parameter des Prozesses wie auch des Faserstoffs ermittelt:

- Weissgrad nach ISO 5630-1:1991
- Kappa-Zahl nach ISO 302:2015
- Chemikalienverbrauch
- pH-Wert

4.6. Trocknung des gebleichten Zellstoffs

Um die Zellstoffmuster zu trocknen, wurde eine Trocknungszelle der Firma Arcos verwendet. Darin wird heisse Luft in die Zelle geleitet und gleichzeitig die entstehende, feuchte Luft entfernt. Der Trocknungszyklus ist wie folgt gefahren worden:

Schritt 1: 1 Stunde bei 70 °C

Schritt 2: ¼ Stunde bei 60 °C und 2 % / 0 % rel. Luftfeuchtigkeit

Schritt 3: 1 ½ Stunden bei 60 °C und 99 % / 97 % rel. Luftfeuchtigkeit

Schritt 4: Abkühlung während 30 min

Für detaillierte Informationen zur Zellstofftrocknung am CTP wird auf den ausführlichen Bericht verwiesen (10).

4.7. Analyse der Zellstoffeigenschaften

Die am Technikum produzierten Zellstoffe wie auch die Zellstoffmuster aus industrieller Produktion wurden hinsichtlich ihrer chemischen und morphologischen Eigenschaften am CTP untersucht. Da der Zellstoff aus Schweizer Buchenholz im Fokus des Interesses stand, wurde darauf verzichtet, diese Analyse auch mit dem ungebleichten Buchenholzzellstoff aus Slowakischem Holz durchzuführen.

Es sind folgende Parameter geprüft worden:

- Chemische Zellstoffzusammensetzung nach TAPPI T222 cm-88 und TAPPI T250
- Polysaccharide nach TAPPI T249 cm-85
- Carboxylgruppengehalt nach TAPPI T237-cm-08
- Fasermorphologie mit MorFi Analyzer
- Durchschnittlicher Polymerisationsgrad nach IEC 60450
- Trockengehalt nach ISO 638:1978

4.8. Herstellung von Mikrofibrillierter Cellulose

Bei der Herstellung der Mikrofibrillierten Cellulose wurde ein zweistufiger Prozessansatz gewählt, welcher ohne jegliche chemische oder biologische Vorbehandlung des Faserstoffs durchgeführt worden ist. Somit konnte ausgeschlossen werden, dass eine nicht auf den jeweiligen Faserstoff korrekt abgestimmte Additivmenge das Endergebnis beeinflusst. Die erste Stufe bestand in einer groben Vorzerkleinerung der Fasern (siehe Abbildung 10).

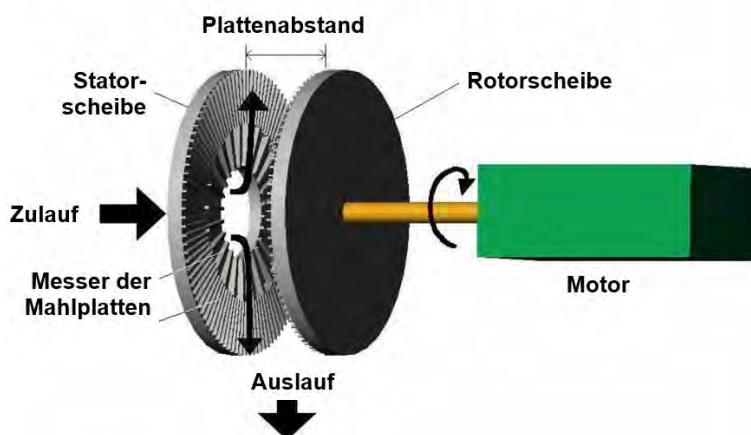


Abbildung 10: Prinzip der groben Vorzerkleinerung (11)

Hierfür setzte man einen Ansatz von jeweils immer 10 kg otro bei einer Stoffdichte von 3.5 % an. Das Gesamtvolumen von ca. 290 l wurde bei einem Volumenstrom von 180 l/min \pm 10 l/min durch einen Labor-Einscheibenrefiner gepumpt. Die Mahlgarnitur entsprach einem typischen Design für Laubholzzellstoff. Die Messerbreite betrug 2 mm, die mittlere Nutbreite lag bei 4.5 mm. Es wurde eine Garnitur mit einem Messerwinkel von 25° genutzt, so dass sich ein Schnittwinkel von 50 ° ergab. Im Sinne der Vergleichbarkeit ist diese Mahlgarnitur auch für die Nadelholzzellstoffe verwendet worden. Bei allen Versuchen wurde eine massenspezifische Mahlarbeit ($W_{\text{spez.}}$) von 5 \pm 0.5 kWh/t eingestellt, um eine Aussage zum Verhalten der unterschiedlichen Zellstoffe treffen zu können. Dieser Wert wurde mit der Leerlaufleistung der Maschine in Stoff (P_{leer}) korrigiert. Die Berechnung erfolgte nach folgender Gleichung:

$$W_{\text{spez.}} = \frac{P_{\text{tot}} - P_{\text{leer}}}{m_{\text{otro}} \cdot t}$$

$W_{\text{spez.}}$ = massenspezifische Mahlarbeit in kWh/t

P_{tot} = Antriebsleistung Total in kW

P_{leer} = Leerlaufleistung in Stoff in kW

m_{otro} = Faserstoffmasse ofentrocken in t

t = Zeit in h

Mit der groben Vorzerkleinerung wurde ein Zielwert für die längengewichtete Faserkonturlänge von ≤ 0.36 mm angestrebt. Dies war notwendig, um im zweiten Schritt ein Verstopfen des Hochdruckhomogenizers zu verhindern.

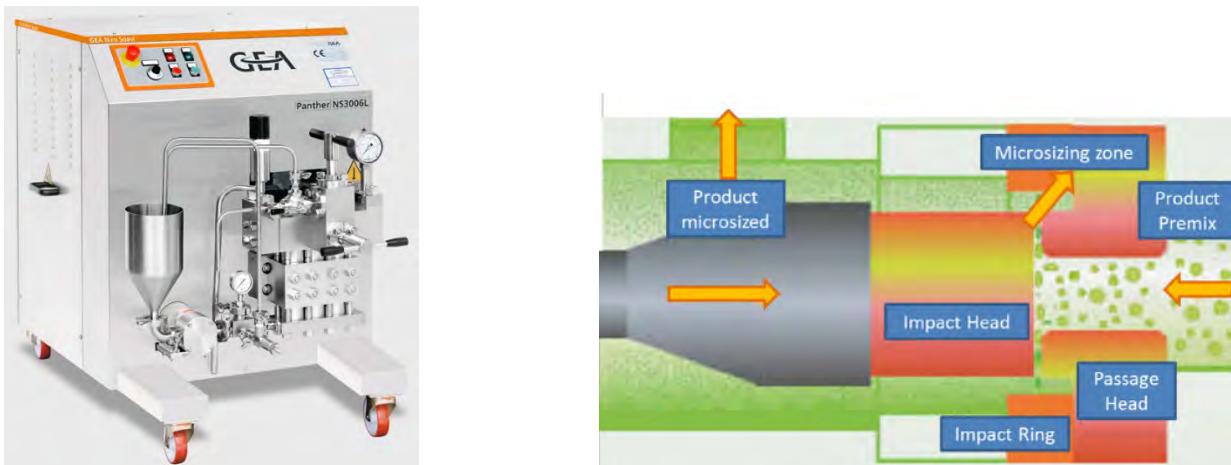


Abbildung 11: Prinzip Hochdruckhomogenizer (12)

Nach der groben Vorzerkleinerung erfolgte die Feinzerkleinerung in einem Hochdruckhomogenizer (siehe Abbildung 11).

Hierfür musste die Stoffdichte auf $1.0 \pm 0.2\%$ verdünnt werden. Die Suspension wurde mit einem Volumenstrom von ca. 90 l/h durch die Anlage gepumpt. Es wurden Versuche bei einem Betriebsdruck von 500 bar und 1000 bar durchgeführt, wobei Proben bei jeweils 2, 4 und 6 Zyklen entnommen worden waren. Während des Versuchs ist der Strom des Antriebsmotors gemessen worden, um nach der Korrektur der Leerlaufleistung, die massenspezifische Mahlarbeit ermitteln zu können.

4.9. Analyse der Mikrofibrillierten Cellulose

Sowohl bei der groben Vorzerkleinerung als auch bei der Feinzerkleinerung der Zellstofffasern wurden während dem Verarbeitungsprozess und vom Endprodukt umfangreiche Untersuchungen durchgeführt.

4.9.1. Qualitätskontrolle vor und während der groben Vorzerkleinerung

Die folgenden Prüfungen wurden am Faserstoff durchgeführt:

- Längengewichtete Faserkonturlänge nach TAPPI T271 pm-91 mit einem Kajaani FS 300
- Längengewichteter Feinstoffanteil nach TAPPI T271 pm-91 mit einem Kajaani FS 300
- Entwässerungswiderstand in Anlehnung an ISO 5267-1:1999
- Wasserrückhaltevermögen mit einem Voith FiberXPress nach (13)
- Stoffdichte in Anlehnung an ISO 4119:1995

4.9.2. Qualitätsmessungen bei der Herstellung der MFC

Für die Produktendkontrolle der Mikrofibrillierten Cellulose sind Messmethoden angewandt worden, welche im Folgenden detailliert beschrieben werden, falls nicht durch eine Norm abgedeckt.

4.9.2.1. Messung der Oberflächenladung von MFC

Für die Bestimmung der Oberflächenladung wurde in einem Stabino-Titrationsgerät mit Poly-DADMAC (0.001 mol/l und 161.67 g/mol) titriert. Für die Messung musste die Stoffdichte der Probe zuvor auf 0.3 % mit Deionat eingestellt werden. Für die Messung ist ein Probenvolumen von 10 ml notwendig gewesen. Für die Messung kam der 400 µm-Stössel zum Einsatz. Nach erfolgter Messung steht der Messwert in der Einheit µeqv/g zur Verfügung. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt.

4.9.2.2. Messung der massenspezifischen Oberfläche

Die Messung der massenspezifischen Oberfläche erfolgte in zwei Schritten. In einem ersten Schritt muss das in der Probe vorhandene Wasser so entfernt werden, dass keine Oberfläche durch Agglomeration verloren geht und der Messwert negativ beeinflusst werden kann. Dies wurde durch einen Lösemittelaustausch realisiert. Dabei werden ca. 0.15 g MFC-Probe in einer Zentrifuge bei 10'000 1/min resp. RCF = 12745 g für 4 min zentrifugiert. Das überstehende Wasser wird anschliessend dekantiert. Im Weiteren werden 30 ml Ethanol zur Probe hinzugegeben und für 4 min in einem Vortexer homogenisiert. Die vollständig dispergierte Probe wird erneut für 4 min bei 10'000 1/min resp. RCF = 12745 g während 4 min zentrifugiert.

Dieser Schritt wurde insgesamt 4-mal durchgeführt. Nach der vierten Zentrifugation erfolgten zwei weitere Schritte mit Aceton und final zwei weitere Male mit Hexan. Zum Schluss ist die Probe noch einmal ohne die Zugabe eines Lösemittels während 4 min bei 10'000 1/min resp. RCF = 12745 g zentrifugiert worden. Der restliche Überstand wurde dekantiert. Für die Messung der spezifischen Oberfläche musste das Leergewicht der Glaskügelchen, in denen die Messung stattfindet, ermittelt werden. Danach wurde die Probe in das Glaskügelchen überführt. In diesem Glaskügelchen ist die Probe bei 80 °C unter einem Stickstoffpolster für 30 min vorgetrocknet und anschliessend während 270 min bei 80 °C unter Vakuum final getrocknet worden. Vor der Messung musste die Trockenmasse der Probe im Glaskügelchen bestimmt werden. Diese sollte für MFC zwischen 0.05 bis 0.10 g liegen. Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche erfolgte mit Stickstoff in einem Micromeritics TriStar II Plus. Für die Auswertung wird die Methode nach BET (14) verwendet. Das Ergebnis wird in m²/g angegeben. Für alle Proben wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

4.9.2.3. Messung der Viskosität von MFC

Die zu Grunde liegende Prüf norm dieser Methode ist die DIN 53019. Zum Einsatz kam ein Rheowin 15 der Firma Thermo Fisher Scientific. Der eingesetzte Rotor hatte die Nummer L14026 und der Becher die Nummer Z34. Im ersten Schritte wurde die Stoffdichte in Anlehnung an ISO 4119:1995 bestimmt. Die Proben wurden bei einer Stoffdichte von 1 % gemessen. Vor der Messung wird die Probe auf 20 °C z.B. in einem Wasserbad temperiert.

Für die Messung wurde jeweils ca. 40 ml Probe in den Becher gegeben. Nach dem Start des Messgerätes fuhr der Rotor während 120 s von 0.0001 1/s auf 1050 1/s. Diese werden für 30 s gehalten bis anschliessend die Scherrate wieder während 120 s auf das Ausgangsniveau reduziert worden ist. Angegeben wird der Messwert in Pas bei 1000 1/s. Der Messwert wurde für jede Probe 1-mal ermittelt.

4.9.2.4. Messung des Wasserrückhaltevermögens (Z)

Für die Ermittlung des Wasserrückhaltevermögens nach Zentrifugenmethode kam eine Hettich Rotina 380 Zentrifuge zum Einsatz. Die Stoffdichte der MFC wurde in Anlehnung an ISO 4119:1995 bestimmt. Anschliessend wird die Probe mit einem Ultraturrax dispergiert. Eine Probenmenge von 40 g ist in ein Zentrifugenrörchen mit einem Volumen von 50 ml gegeben worden. Danach wurde die Probe für 4 min 10'000 1/min resp. RCF = 12745 g (Relative Zentrifugalbeschleunigung) zentrifugiert. Das so dekantierte Wasser wurde entfernt. Die Probe wurde im Anschluss bei 105 °C während 12 h getrocknet. Für alle Proben wurden zwei Messungen realisiert. Das WRV wird nach folgender Formel berechnet:

$$WRV = \frac{\text{Einwaage} - \text{Auswaage}}{\text{Auswaage}} \cdot 100$$

4.9.2.5. Erstellen von Abbildungen unter einem Rasterelektronenmikroskop

Für die Erstellung der Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurde an der EMPA ein System des Typ FEI Nova NanoSEM 230 eingesetzt. Die angelegte Spannung betrug jeweils 5.0 kV. Für die Aufnahmen wurden die Proben zuvor mit 7 nm Platin gesputtert.

4.9.2.6. Messung des Aspekt Ratio

Für die Messung der Fibrillenmorphologie und insbesondere des Aspekt Ratio kommt ein bildgebendes Analyseverfahren zum Einsatz. Die zu Grunde liegende Prüf norm ist die ISO 13322-2:2006. Für die Messvorbereitung wird eine kleine Menge Probe in ein 250 ml Becherglas gegeben, welches schon 200 ml Wasser beinhaltet. Intensives Rühren bei ca. 550 1/min ist notwendig, um die MFC-Probe gut zu dispergieren. Die Probe wird dann bei einer optischen Konzentration

(Geräteparameter) von 0.10 – 0.12 % gemessen. Für jede Probe wurde eine Messung durchgeführt. Die dabei analysierte Partikelanzahl lag immer über 1 Million Partikel. Für die Auswertung und Bestimmung des Aspekt Ratio wurde folgender Algorithmus herangezogen:

$$\text{Aspekt Ratio} = \frac{\text{FERET}_{\min}}{\text{FERET}_{\max}}$$

Wobei der FERET_{\min} als die minimale und der FERET_{\max} die maximale Dimensionsausprägung eines Partikels zu betrachten sind (siehe Abbildung 12). Der hier angegebene Aspekt Ratio ist der Wert, welcher bei einer längengewichteten Partikellänge (LEFI (mit Filter ab 1.8 μm)) von 50 μm dargestellt ist. Für jede Probe ist eine Einzelbestimmung ausreichend.

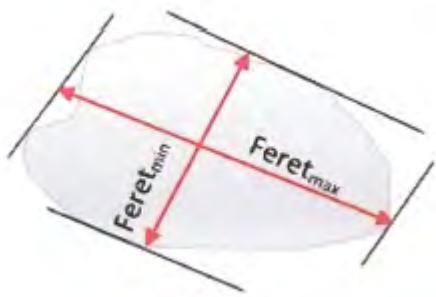


Abbildung 12: Berechnete Parameter in der Bildanalyse für den Aspekt Ratio (15)

5. Messergebnisse

In diesem Kapitel wird auf die Ergebnisse der einzelnen Aufgabenpakete eingegangen. Dies sind die Ergebnisse der Analyse der Bodenproben sowie der Beurteilung der Phytozoenose, der chemischen Zusammensetzung der Holzproben, die Ergebnisse der Zellstoffe aus Buchenholz, welche mit der Pilotanlage am CTP hergestellt wurden wie auch der Analyse der in der Industrie produzierten Faserstoffe. Im Fokus der Darstellung stehen jedoch die Messergebnisse der Fasereigenschaften nach der groben Vorzerkleinerung wie auch nach der Feinzerkleinerung, also dem Endprodukt – Mikrofibrillierte Cellulose.

5.1. Bodenproben

5.1.1. Bestimmung des Bodentyps

Da in der Literatur (16) gezeigt wurde, dass der Standort, die Lage, aber auch die Bodenzusammensetzung und Phytozoenose einen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung des Holzes haben können, sind diese Erkenntnisse an dieser Stelle von besonderer Bedeutung, da sie möglicherweise Einfluss auf die Zellstoffherstellung und Faserstoffeigenschaften haben könnten.

Basierend auf der Analyse der Bodenproben an den Standorten Gommiswald SG (CH) und Košice (SK) wurde der in der Schweiz vorgefundene Boden als Dystric Cambisol und jener am Slowakischen Standort als Calcocambisol definiert.



Abbildung 13: Bodenprobe – Slowakei



Abbildung 14: Bodenprobe – Schweiz

5.1.2. Der pH-Wert in Wasser und 1M Kaliumchlorid von Bodenproben

Der pH-Wert des Bodens kann sauer ($\text{pH} < 7$) oder alkalisch ($\text{pH} > 7$) sein. Saure Böden enthalten normalerweise weniger Carbonate und mehr Silikate und sind reich an Schwermetallen (Kupfer, Bor, Aluminium, Zink, Kobalt). Alkalische Böden sind reich an Karbonaten und arm an Schwermetallen und Phosphaten. Die Verfügbarkeit von Mineralstoffen sowie Bodenmikroorganismen und das Wurzelwachstum werden stark durch den pH-Wert des Bodens beeinflusst.

Der pH-Wert der wässrigen Lösung des Bodens (gemessen in Wassersuspension) liegt in den meisten Fällen im Bereich von 3.5 bis 9. In extrem sauren Böden kann der pH-Wert nur 2 betragen, und in extrem alkalischen kann er bis zu 12.5 betragen. In Waldböden ist der pH-Wert aufgrund des Abbaus organischer Rückstände und höherer Säureproduktion im Durchschnitt niedriger, insbesondere an der Oberfläche.

Gemäß Abbildung 15 lagen die pH-Werte des Bodens im Buchenwald am Standort Schweiz in Abhängigkeit vom Tiefenprofil zwischen 4.1 und 5.7 für die Bestimmung in Wasser und zwischen 3.5 und 4.8 in KCl. Am Standort in der Slowakei zwischen 6.2 und 7.3 in H_2O und von 5.2 - 6.5 in KCl. Der Boden am Standort Schweiz gehört somit zu einer Gruppe mäßiger bis stark saurer Böden und am Standort Slowakei zu einem mäßigen bis schwach neutralen sauren Boden (basiert auf der Bestimmung des pH-Wertes in KCl).

Darüber hinaus zeigten die Ergebnisse der pH-Werte in beiden Regionen erhöhte Werte in Abhängigkeit von der Probentiefe. Die Boden-pH-Werte stiegen mit der Profiltiefe an, was mit früheren Forschungen übereinstimmt.

Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen von pH-Werten in Abhängigkeit von der Profilbodentiefe, die auch Indikatoren für den Bodentyp sind, wird bestätigt, dass der Buchenwald in der Schweiz auf dem Dystric Cambisol und in der Slowakei Calcocambisol wächst.

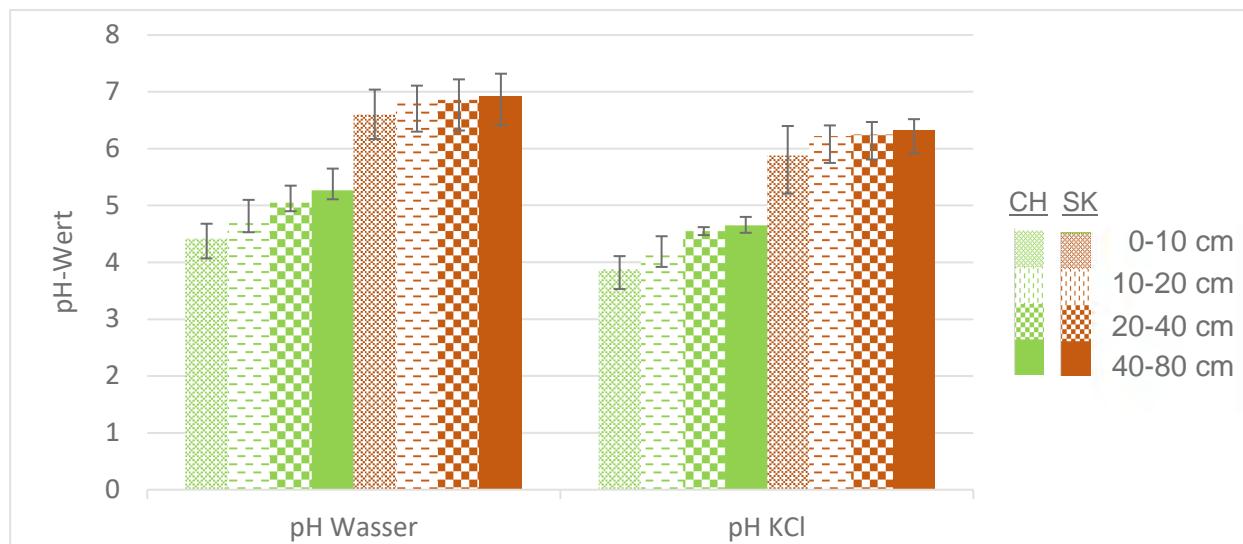


Abbildung 15: pH-Wert von Bodenproben i.A.v. der Probenstelle und Probentiefe

5.1.3. Der physiologisch aktive Phosphorgehalt von Bodenproben

Beim Vergleich beider Standorte kann man sehen, dass die Konzentration von physiologisch aktivem Phosphor (P) im Boden am slowakischen Standort deutlich höher ist als in der Schweiz (siehe Abbildung 16). Unterschiedliche Konzentrationen von physiologisch aktivem Phosphor (P), einem der wichtigsten Elemente für das Pflanzenwachstum, zeigen die Fruchtbarkeitsrate vom Waldboden und damit die Bedingungen für das Pflanzenwachstum. Daraus resultiert, dass der Boden in der Slowakei wesentlich fruchtbarer ist als der Boden in der Schweiz.

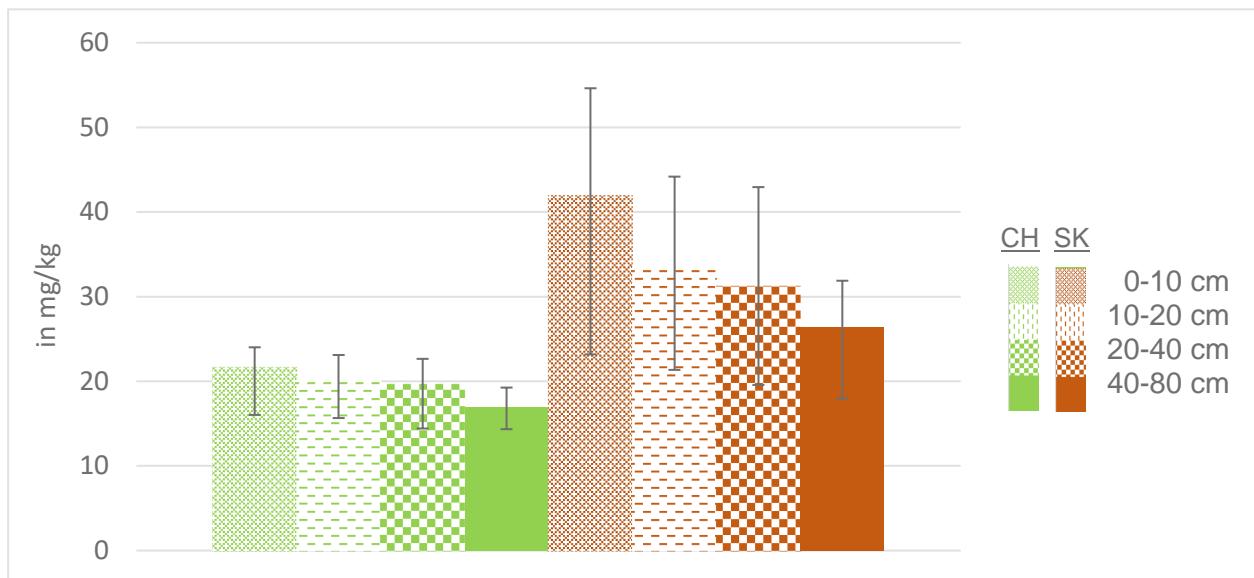


Abbildung 16: Physiologisch aktiver Phosphor in Bodenproben i.A.v. der Probenstelle und Probentiefe

5.1.4. Der frei zugängliche Kaliumanteil von Bodenproben

Beim Vergleich beider Standorte kann festgestellt werden, dass der Gehalt an frei zugänglichem Kalium (K) im Boden in der Slowakei deutlich höher ist als in der Schweiz. Der Boden im Buchenwald in der Slowakei ist deutlich fruchtbarer als der Boden in der Schweiz. Dies ist, wie in früheren chemischen Analysen gezeigt werden konnte eine Voraussetzung für ein besseres Wachstum und eine bessere Pflanzenqualität (Bäume).

Wie bei der vorherigen, chemischen Analyse und gemäß der verfügbaren Literatur liegen die Ergebnisse der Bestimmung des Phosphorgehalts und des Kaliumgehalts sowohl im Dystric-Cambisol- als auch im Calcocambisol-Boden für alle Arten von Cambisolen als braune Böden innerhalb der vorgegebenen Beschreibung.

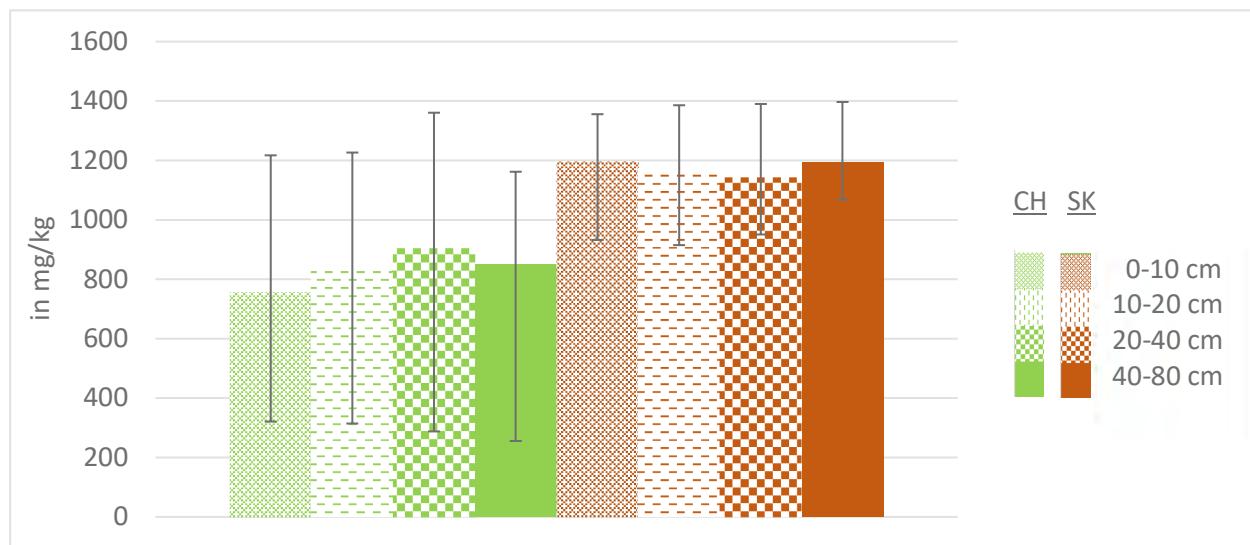


Abbildung 17: Frei zugängliches Kalium in Bodenproben i.A.v. Probenstelle und Probentiefe

5.1.5. Die Anteile von CHNS/O von Bodenproben

Stickstoff gehört mit Phosphor und Kalium zu einer Gruppe wichtiger Nährstoffe (Makronährstoffe) und ist damit eines der wichtigsten Elemente für das Pflanzenwachstum. Wenn die Konzentration von Stickstoff in Böden unter 0.06 % liegt, wird davon ausgegangen, dass sie schlecht mit Stickstoff versorgt werden. Wenn die Konzentration zwischen 0.06 und 0.10% schwankt, wird davon ausgegangen, dass die Versorgung mässig ist. Bei einem Gehalt von zwischen 0.1 und 0.2 % liegt der Anteil in einem guten Bereich. Böden, die reich und sehr reich an Stickstoff sind, haben Konzentrationen von mehr als 0.2 % und 0.3 %.

Basierend auf den Ergebnissen der CHNS/O-Analyse kann gezeigt werden, dass der Dystric Cambisol am Standort Schweiz in Abhängigkeit von der Bodenprofiltiefe schlecht bis mittelmäßig mit Stickstoff (0.04 – 0.24 %) versorgt wird, während der Calcocambisol in der Slowakei gut mit Stickstoff versorgt ist (0.28 – 0.77 %). Darüber hinaus zeigte die CHNS/O-Bodenanalyse einen erhöhten Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt, während der Schwefel- und Wasserstoffgehalt vergleichbar ist.

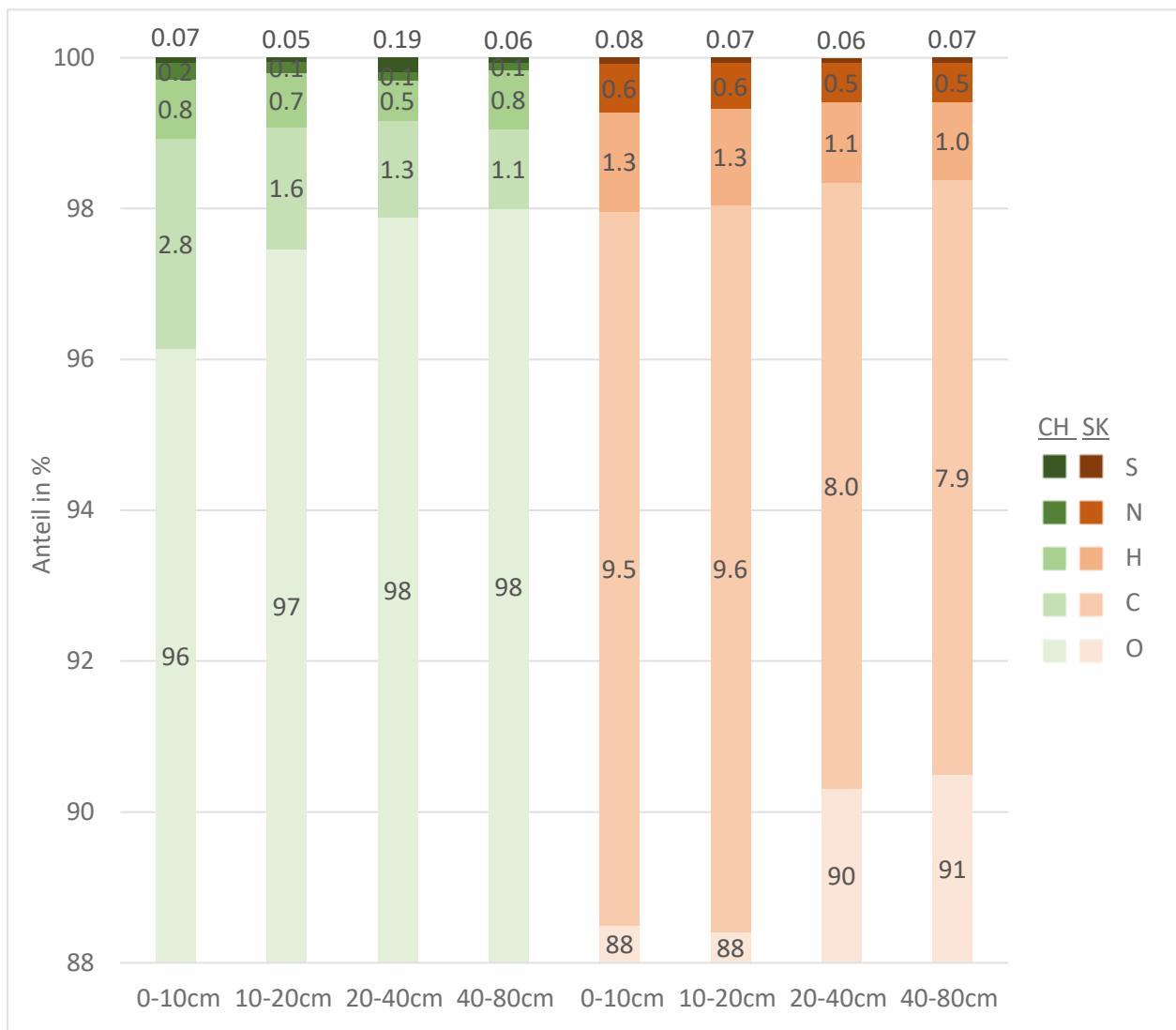


Abbildung 18: CHNS/O-Analyse von Bodenproben i.A.v. Probenstelle und Probentiefe

Das C/N-Verhältnis entspricht den Erwartungen für Calcocambisol-Böden im Buchenwald der Slowakei als auch in Dystric Cambisol-Böden in der Schweiz. Diese Ergebnisse weisen erneut auf eine bessere Bodenfruchtbarkeit im Buchenwald der Slowakei hin.

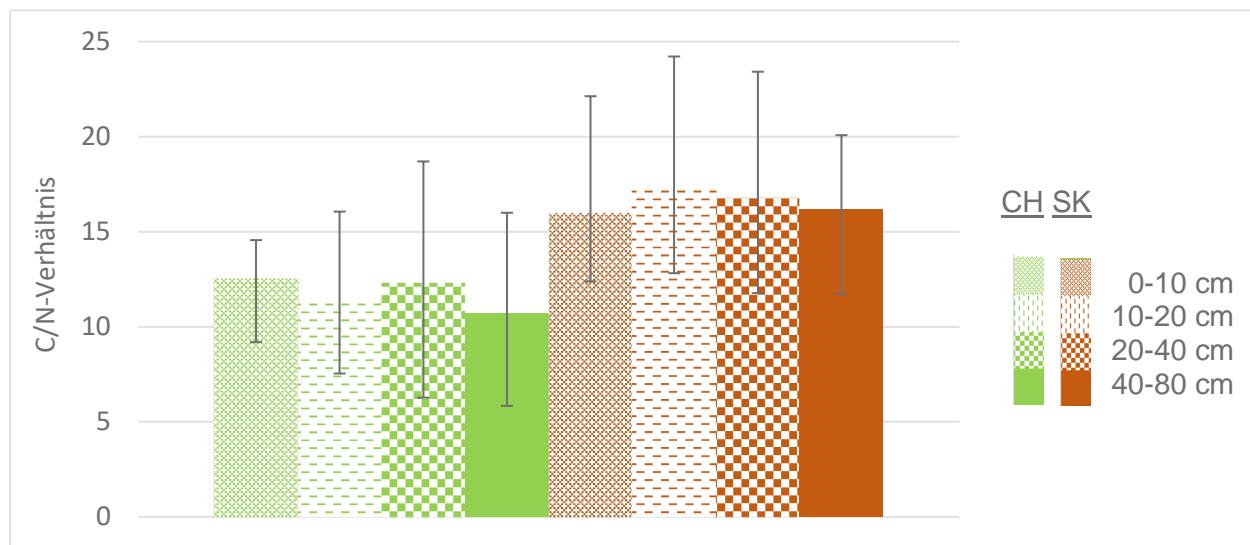


Abbildung 19: C/N Verhältnis von Bodenproben i.A.v. der Probenstelle und Probentiefe

5.1.6. Die Haupt- und Nebenelemente in Bodenproben

Neben den Elementen Stickstoff (N), Phosphor (P) und Kalium (K) gehören die sog. Hauptelemente (Ca, Fe, Mg und Na), zur Gruppe der essentiellen Elemente. Basierend auf den Ergebnissen der Bestimmung des Hauptelementgehalts lassen sich nur im erhöhten Kalziumgehalt des Calcocambisol im Buchenwald der Slowakei signifikante Unterschiede zwischen den beiden Entnahmeorten finden. Für den Gehalt an Eisen, Magnesium und Natrium ist dieser Unterschied unerheblich.

Der höhere Kalziumgehalt in Calcocambisol als in Dystric Cambisol ist nach Angaben der Literatur normal und wird außerdem durch andere Bezeichnungen wie braune Erde auf Kalksteinen und Dolomitgesteinen angegeben, die reich an Kalzium sind.

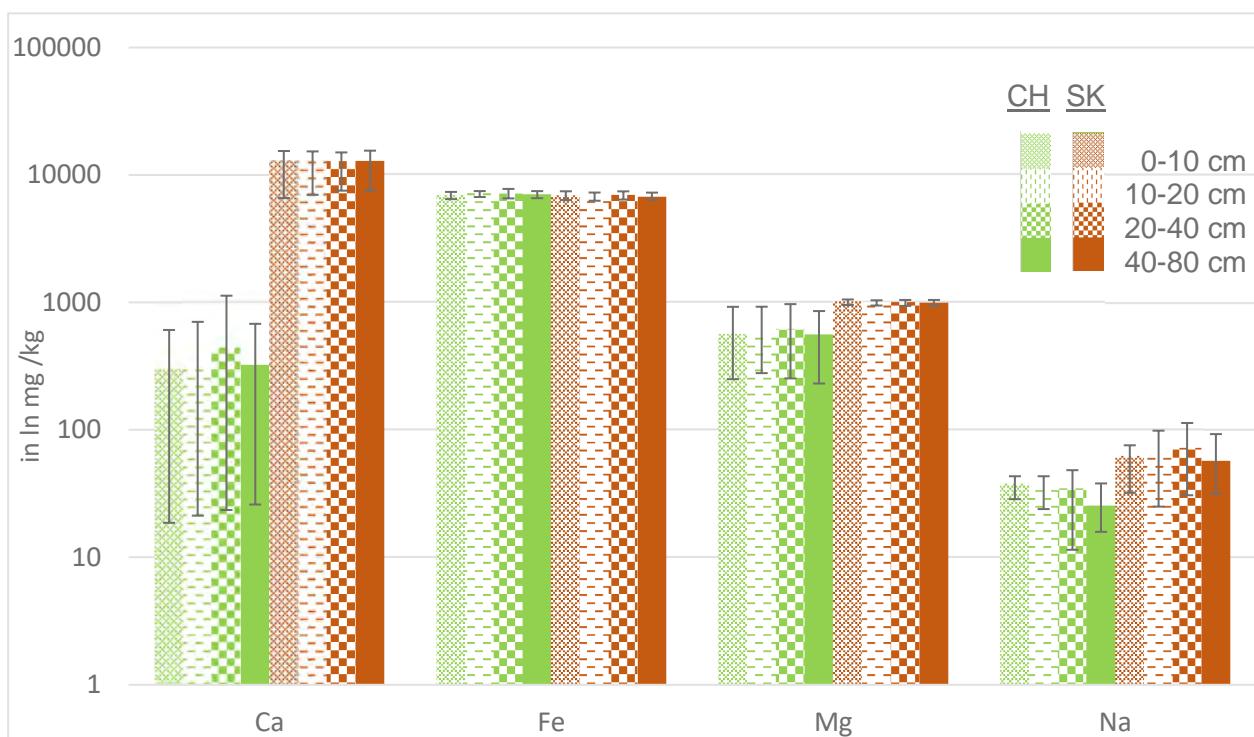


Abbildung 20: Hauptelemente in Bodenproben i. A. v. Probenstelle und Probentiefe

Bei den Nebenelementen gehört die eine Gruppe zu den nützlichen Elementen (Co, Cu, Mn, Ni und Zn) und die andere Gruppe zu den toxischen Elementen (Cd, Cr und Pb). Die Analyse zeigt, dass es zwischen den beiden Standorten keine signifikanten Unterschiede gibt, mit Ausnahme des erhöhten Gehalts an Cobalt im Calcocambisol in den slowakischen Bodenproben.

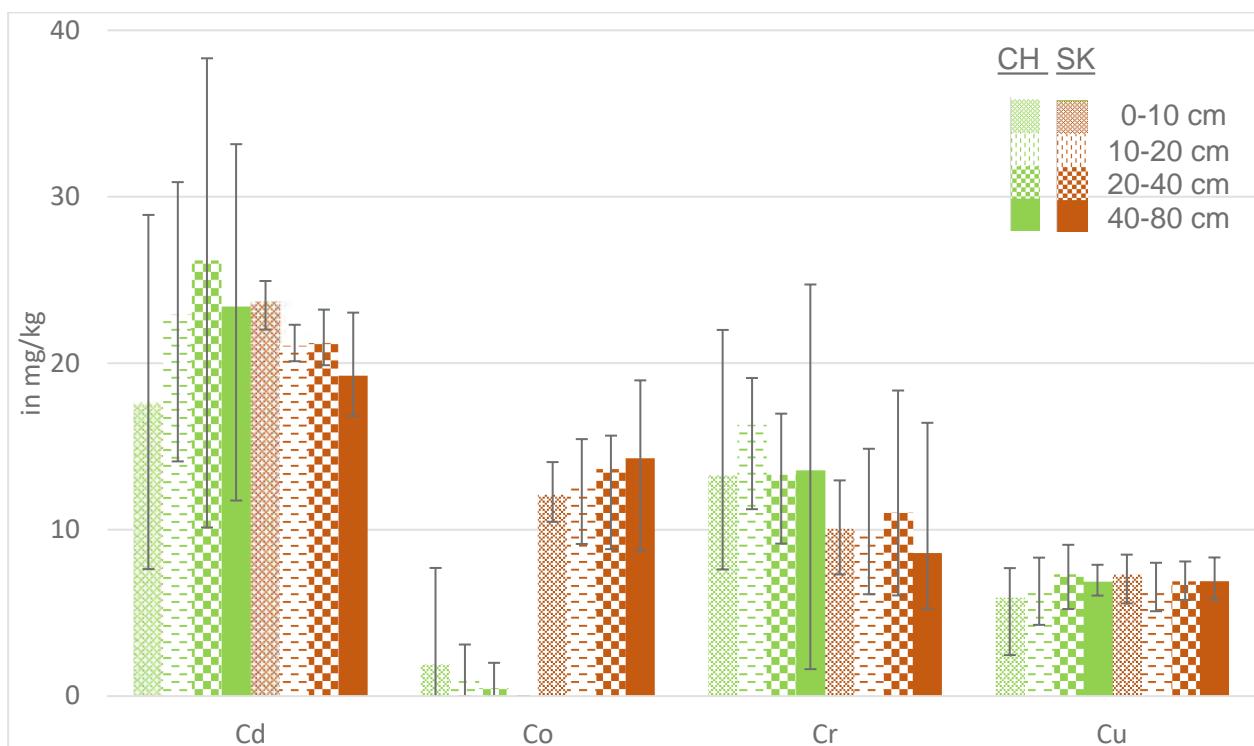


Abbildung 21: Nebenelemente in Bodenproben i.A.v. Probenstelle und Probentiefe

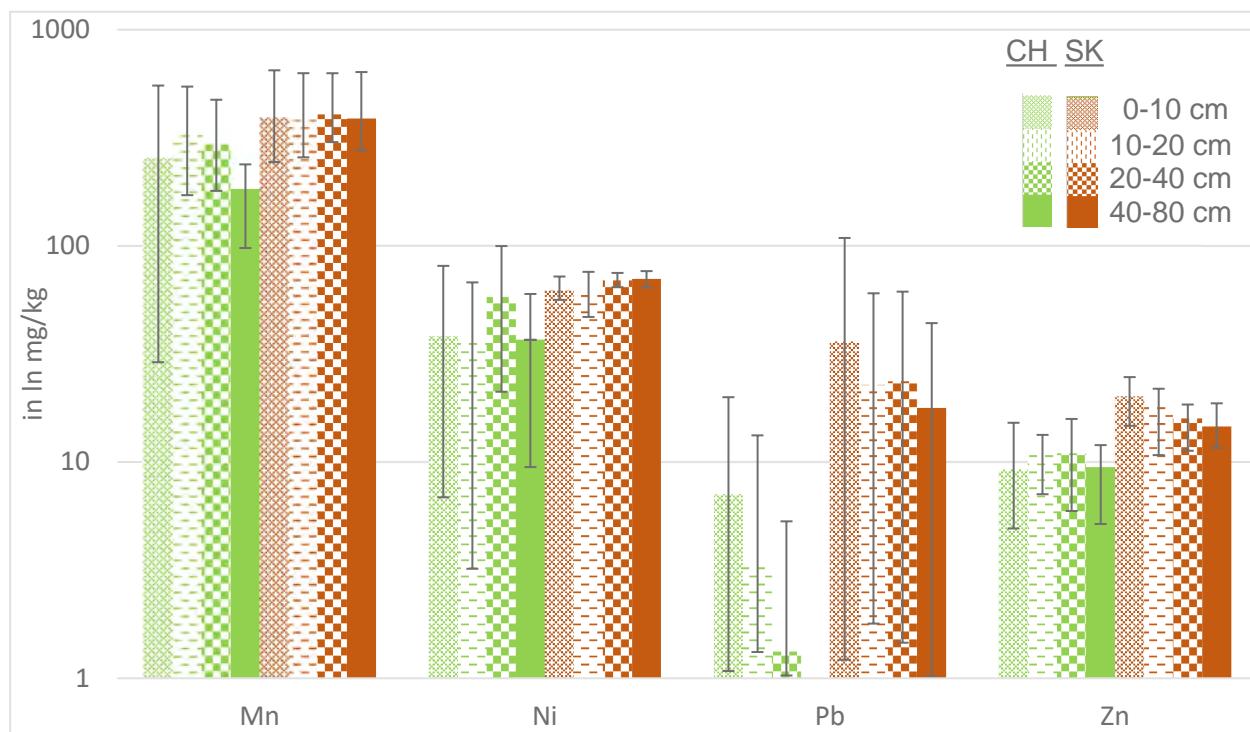


Abbildung 22: Nebenelemente in Bodenproben i.A.v. Probenstelle und Probentiefe

Darüber hinaus liegen die Ergebnisse der Bestimmung des Gehalts an Nebenelementen im dys-trischen Cambisol sowie in Calcocambisol wie in der vorherigen Analyse und in der verfügbaren Literatur innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen für alle Arten von Cambisol-Böden.

Aufgrund des geringen Gehalts an Nebenelementen in beiden Bodentypen sowie in ihren Bodenprofilen in verschiedenen Tiefen, unterscheiden sie sich nicht.

5.2. Phytozoenose

Die phytozoenologische Analyse im Buchenwald der Schweiz und in der Slowakei ergab, dass zwei verschiedene Arten von Buchenwäldern vorliegen, die eindeutig durch ihre äußereren Merkmale unterschieden werden können.

Der Buchenwald in der Schweiz, ein eher acidophiler Typ, ist in erster Linie durch eine dominante Beteiligung von Baumarten wie *Fagus sylvatica*, *Abies alba* und *Sorbus aucuparia* geprägt. Bei den Sträuchern dominieren Pflanzen wie *Luzula luzuloides*, *Vaccinium Myrtillus*, *Pteridium aquilinum* und *Rubus curtiglandulosus*. In der Schicht der Bodenvegetation trifft man häufig auf Spezies wie *Prenanthes purpurea*, *Dryopteris dilatata*, *Oxallis acetosella*, *Solidago virga-aurea*, *Luzula sylvatica* und *Blechnum spicant*, die auch auf die Bedingungen des sauren Milieus hinweisen.

Nach den Ergebnissen detaillierterer Analysen in den Pflanzenkompositionen manifestierte sich der untersuchte Buchenwald mit der Kombination *Luzulo luzuloidis-Fagetum sylvaticae*.



Abbildung 23: Buchenwald - Schweiz



Abbildung 24: Typische Darstellung der Bodenvegetationsschicht - Schweiz

Der zweite, eher neutrophile Buchenwald in der Slowakei ist vor allem durch eine signifikante Beteiligung der Arten wie *Fagus sylvatica*, *Tilia cordata*, *Abies alba*, *Fraxinus excelsior* und *Acer*

platanoides geprägt. Eine sichtliche Dominanz der Spezies *Dentaria*, *Bulbifera*, *Galium odoratum* und *Mercurialis perennis* ist in der Bodenvegetationsschicht vorzufinden. Die Kräuterschicht ist sehr schlecht. Nur *Dentaria bulbifera* kommt im Frühjahr häufiger vor. Andere (meist mesotrophe) Arten haben eine geringe Abdeckung des analysierten Gebiets.

Nach den Ergebnissen detaillierterer Analysen der Ähnlichkeiten in den Pflanzenkompositionen manifestiert sich der untersuchte Buchenwald mit der Gruppe der *Galio odorati-Fagetum sylvaticae* Sougne et Thill 1959.



Abbildung 25: Buchenwald - Slowakei



Abbildung 26: Magere Pflanzenkomposition und ausgeprägte Steinvorkommen - Slowakei

Die Analyse der Pflanzenzusammensetzung in den Buchenwäldern der Schweiz und der Slowakei (unter Verwendung des Ökoindikator-Koeffizienten von Ellenberg) weist schließlich auf bessere Standortbedingungen in der Slowakei hin. Pflanzen, die in der Slowakei wachsen, weisen auf einen neutrophilen und reicherem Lebensraum hin.

5.3. Holzbestandteile

Für die Analyse der Holzproben standen insgesamt vier Muster zur Verfügung. Neben den Buchenholzmustern aus der Schweiz und der Slowakei wurden zudem auch die Nadelhölzer der Lieferanten für den ECF-gebleichten Nadelholzsulfatzellstoff (BSKP) und den TCF-gebleichten Nadelholzsulfitzellstoff (BSSP) berücksichtigt und in den Vergleich mit aufgenommen.

Der gemessene Wassergehalt der Holzproben lag zwischen 24.3 % beim Buchenholz aus der Schweiz und 51.6 % beim Nadelholz (DE-Fichte). Die Buchenholzprobe aus der Slowakei liegt mit 37.0 %, wie auch die Nadelholzprobe (AU-Fichte) mit 46.1 %, dazwischen.

Holz ist aus einer Vielzahl unterschiedlicher, chemischer Substanzen aufgebaut. Hauptsächlich werden dabei die Cellulose, das Lignin, Hemicellulosen, Extraktstoffe und der Ascheanteil unterschieden. Abbildung 27 stellt den Anteil der einzelnen Komponenten der Holzproben nach deren Extraktion und Analyse dar. Dabei gestaltete es sich schwer, 100 % der Probe zu quantifizieren. Insbesondere bei den Buchenholzproben konnten bis über 9 % der Holzbestandteile nicht bestimmt werden. Ein grosser Anteil dieser Fraktion könnte auf die mit der angewandten Methode

nicht detektierbare Uronsäure zurückzuführen sein. Der ermittelte Aschegehalt kann der Abbildung 27 entnommen werden. Diese zeigt für das Nadelholz (DE-Fichte) einen mit nur 0.24 % sehr geringen Aschegehalt. Grundsätzlich ist der Ascheanteil bei allen Proben auf einem gerin- gen Niveau.

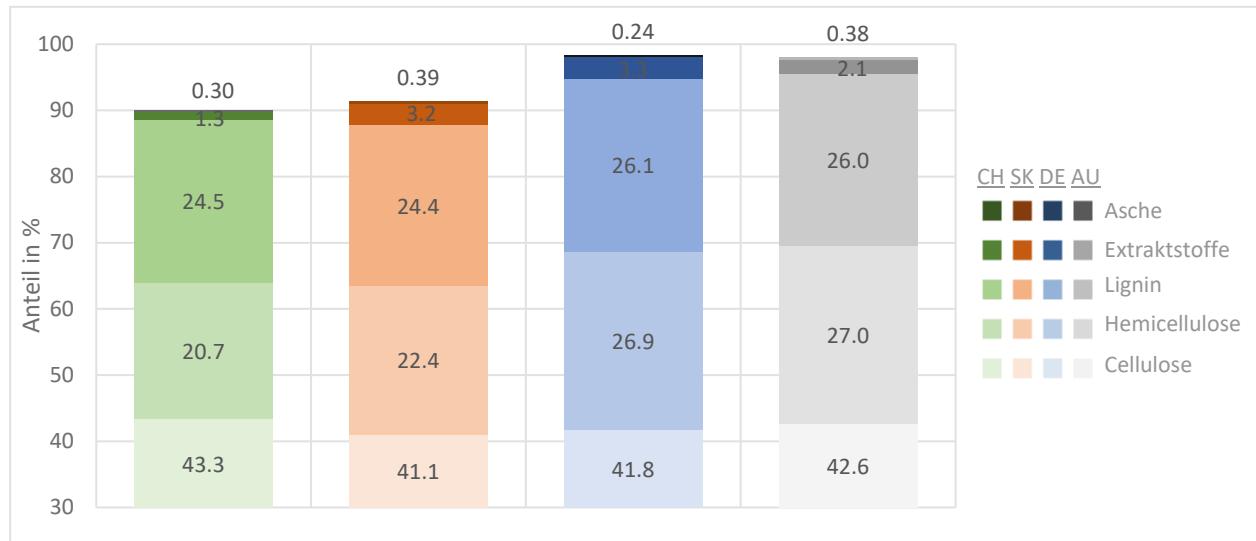


Abbildung 27: Bestandteile des Holzes

Der Celluloseanteil ist im Buchenholz aus der Schweiz am höchsten, weist hingegen den gerings-ten Anteil an Hemicellulosen auf. Insgesamt betrachtet ist der Hemicelluloseanteil in den untersuchten Nadelhölzern bis über 6 % höher. In diesem Fall muss jedoch berücksichtigt werden, dass die gesamte chemische Zusammensetzung des Buchenholzes nicht analysiert werden konnte, was einen direkten Vergleich erschwert. Diese hohen Werte werden in der Literatur 17 – 24 % (17) und (18) nicht angegeben. Hingegen deckt sich der ermittelte Ligninanteil mit den Erwartungen aus der Literatur gut. Dieser fällt für die Buchenhölzer mit 24.5 % (CH-Buche) und 24.4 % (SK-Buche) geringer aus wie bei den Nadelholzproben 26.1 % (DE-Fichte) und 26.0 % (AU-Fichte). Ebenfalls sind die sich im Holz enthaltenen Extraktstoffe (Harze, Terpene, etc.) von Interesse. Diese sind beim Buchenholz aus der Schweiz, im Vergleich zum Buchenholz aus der Slowakei, in geringeren Anteilen vorhanden.

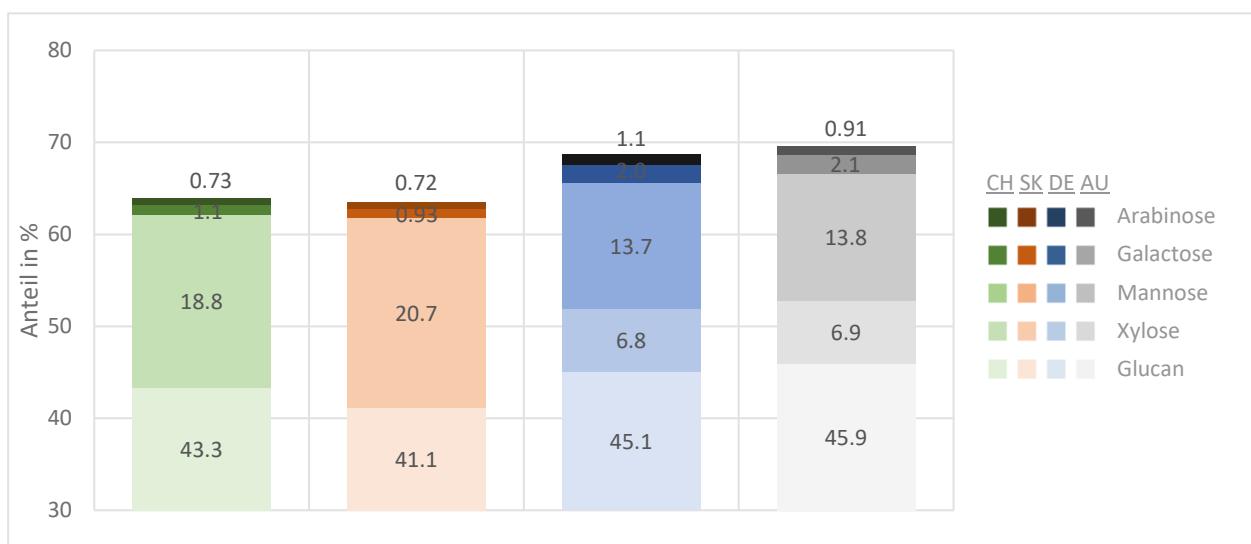


Abbildung 28: Zusammensetzung der Zuckermanomere

Aus der Literatur (19) ist bekannt, dass für die stoffliche Holznutzung auch die einzelnen Fraktionen der Gruppe der Einfachzucker interessant ist. Darum wurden die Holzproben auf diese Verteilung hin analysiert. Dabei ist zu beachten, dass die aus dem Nadelholz isolierten Monomere aus Galactoglucomannan (O-acetyl-galactoglucomannan) und einem kleinen Anteil an Arabino-glucuronoxylan (Arabino-4-O-methylglucuronoxylan) bestehen. Hingegen bestehen Hemicellulose, welche aus dem Laubholz isoliert werden in hohen Anteilen aus Xylan und geringen Mengen an Glucomannan. Für die Laubhölzer entsprach der Glucananteil (D-Glukosen) aufgrund des vernachlässigbaren Anteils an Mannan, genau dem Celluloseanteil. Bei den Nadelhölzern hingegen, welche signifikante Mengen an Mannan enthalten, führt dies zu den abweichenden Anteilen der Glucananteile und der Celluloseanteile (Abbildung 27). Die erhaltenen Werte für Mannose, Xylose und Galactose decken sich sehr gut mit den in der Literatur (20) angegebenen Werten.

Wie auch bei der Analyse der Zuckermanomere ist eine Analyse der einzelnen Ligninbestandteile von grossem Interesse (16). Während der Thioazidolyse färbte sich die Schweizer Buchenprobe rot, was darauf schließen lässt, dass sie Proanthocyanidine (kondensierte Tannine) enthält, die nicht durch die Thioazidolyse analysiert werden konnten. Die Ligninausbeute (H + G + S), ausgedrückt in μmol pro Gramm extrahierter Holzprobe, spiegelt die Menge der Einheiten wider, die in ihren Ligninen nur via β -O-4 gebunden waren. Dabei stehen die Abkürzungen für folgende Polymereinheiten: H = p-hydroxyphenyl-Einheit, G = Guaiacyl-Einheit, S = Dimethylierte Syringyl-Einheit. Das Ergebnis hängt also von der Menge der Lignine und der Häufigkeit dieser labilen Bindungen ab. Die Messwerte sind für die beiden Buchenhölzer höher mit $566 \mu\text{mol/g}$ (CH-Buche) und $611 \mu\text{mol/g}$ (SK-Buche) gegenüber $384 \mu\text{mol/g}$ als beide Nadelholzproben, deren Lignin reicher an β -O-4 ist. Beide Buchenhölzer haben S-reiche Lignine (% S > 70 %) und enthielten

einige Spuren von H-Einheiten. Die Ergebnisse des S/G-Verhältnisses waren mit 2.45 (CH-Buche) und 2.51 (EU-Buche) sehr nahe beieinander. Beide Nadelhölzer hatten Lignine, die im Wesentlichen aus G-Einheiten bestanden. Die zu beobachtenden S-Spuren sind wahrscheinlich auf Verunreinigung (Probenvorbereitung) zurückzuführen. Sie enthielten einige H-Einheiten, wie für Nadelhölzer üblich.

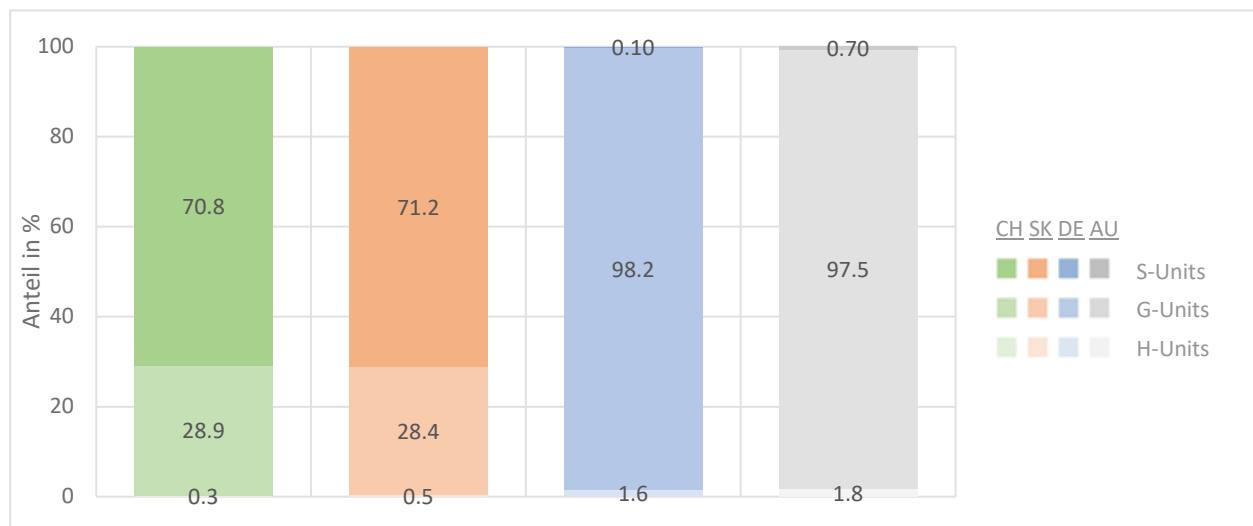


Abbildung 29: Ligninbestandteile der Holzproben

5.4. Zellstoffherstellung

Im Pilotmassstab wurden aus dem Slowakischen und Schweizer Buchenholz ungebleichte Kraftzellstoffe hergestellt.

Die zuvor im Labormassstab ermittelten Bedingungen wurden im Pilotmassstab verwendet. Der einzige Unterschied war die Reduzierung der Retentionszeit im Pilotmassstab, da die Kochkinetik im Pilotmassstab schneller als im Labormassstab ist. Im Gegensatz zum Labormassstab verbessert die Flottenumwälzung im Pilotmassstab die Diffusion von Chemikalien durch das Holz.

Infolgedessen wurde der Aufschlussversuch abgebrochen, als das verbleibende wirksame Alkali nahe bei 8 g/l lag.

Für die Bleichanlage ist eine Mindestmenge an Zellstoff erforderlich, um das Bleichen unter guten Bedingungen durchführen zu können. Folglich wurden zwei Chargen von jedem Kraftzellstoff (Schweizer oder Slowakischer Buchenkraftzellstoffe) hergestellt.

Die Bedingungen gestatteten die Herstellung von Slowakischen und Schweizer Buchenkraftzellstoffen mit demselben Niveau für die Kappa-Zahl (~17) bei gleichem wirksamen Restalkali (~ 8 g/l).

Die ungebleichten Kraftzellstoffe aus Buchenholz, die im Pilotmaßstab hergestellt wurden, sind in einer OD₀E_{op}D₁P-Sequenz unter Bedingungen gebleicht worden, die nahe an denen lagen, die während der Labortests ermittelt wurden.

Im Gegensatz zur Laborbleichsequenz wurde am Ende der Pilotbleichsequenz die Stufe P hinzugefügt, um den angestrebten Weissgrad zu erreichen.

Nach den Stufen E_{op}, D₁ und P war der Weissgrad beider Buchenzellstoffe gleich.

Anschliessend sind die nach Projektplan (Muster HKP-CH-TB-TT, HKP-SK-TB-TT) definierten Zellstoffmuster einer Trocknung unterzogen worden, welche die Verhornung durch die Entwässerung im industriellen Betrieb simulieren sollte. Dabei wurde der Zellstoff, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, auf einen Endtrockengehalt von 92 – 96 % eingestellt.

5.5. Zellstoffeigenschaften

Die morphologischen Eigenschaften von ungebleichten Fasern, die im slowakischen Buchenholzzellstoff (HKP-SK-TUB) enthalten sind, unterschieden sich nur geringfügig von denen des Schweizer Buchenholzzellstoffes (HKP-CH-TUB). Der Anteil an Faserknicken, der Anteil an gebrochenen Fasern und der Curl-Index waren niedriger als beim Schweizer Buchenzellstoff. Diese Fasern schienen flexibler (niedrigerer Curl-Index) mit höherem Feinanteil, was sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften und auch bei der Herstellung von Mikrofibrillierter Cellulose auswirken könnte.

Die folgende Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der ermittelten Werte für Weissgrad, Carboxylgruppengehalt und Faser- sowie Suspensionseigenschaften von Buchenholzfasern. Der Carboxylgruppengehalt wurde nicht von allen Proben ermittelt, wenn davon ausgegangen wurde, dass kein Einfluss auf dessen Wert zu rechnen war.

Tabelle 2: Morphologische und chemische Eigenschaften von Buchenholzfasern

	Einheit	HKP-CH-TB-TT	HKP-CH-TB	HKP-CH-TUB	HKP-SK-TB-TT	HKP-SK-TB	HKP-SK-TUB	HKP-SK-IB-IT
Herstellung		CTP	CTP	CTP	CTP	CTP	CTP	Industrie
Trocknung		CTP	keine	keine	CTP	keine	keine	Industrie
Polymerisationsgrad DP (± 5)		947	959	1487	959	966	k.A	845
Weisse (± 0.5)	%	87.9	87.2	k.A	87.4	87.5	k.A	87.4
Carboxylgruppengehalt (± 0.03)	mmol/g	k.A	0.17	k.A	0.17	k.A	k.A	0.15
Mittlere Flächengewichtete Faserlänge (± 10)	μm	768.5	767	848	768	778	867	860
Mittlere Faserdicke (± 0.2)	μm	18.2	20.4	21.5	19.3	20.1	21.5	18.8
Mittlere Coarseness (± 0.01)	mg/m	0.126	0.131	0.115	0.128	0.132	0.124	0.114
Kink-Index (± 0.6)		51.9	51.7	17.4	48.6	49.8	13.1	39.6
Curl-Index (± 0.1)		14.2	14.1	6.2	13.5	13.7	5.6	10.4
Makro-Fibrillierungs-Index (± 0.02)		0.63	0.66	0.63	0.75	0.65	0.63	0.67
Anteil Faserbruch (± 0.15)	%	18.5	24.1	22.6	20.8	19.2	16.8	17.6
Flächenbez. Feinstoffanteil (± 0.2)	%	18.7	16.6	15	22.7	18.3	18.9	19.3

Die Tabelle 2 zeigt sowohl die Ergebnisse des nicht getrockneten Zellstoffs als auch der im CTP Technikum getrockneten Muster. Alle vier Proben (HKP-CH-TB-TT, HKP-CH-TB, HKP-SK-TB-TT, HKP-SK-TB) wurden dem im industriellen Massstab produzierten und getrocknetem Zellstoff (HKP-SK-IB-IT) gegenüber gestellt. Dabei ist generell anzumerken, dass es am CTP möglich war, mit den beiden Holzmustern aus Schweizer und Slowakischem Wald einen aus der Industrie vergleichbaren Zellstoff herzustellen. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad lag bei der Probe aus der Zellstofffabrik am tiefsten. Für die im Technikum produzierten Zellstoffe waren die Werte ca. 100 DP höher und sehr nahe beieinander. Das ungebleichte Zellstoffmuster zeigte erwartungsgemäss den höchsten DP mit über 1400. Leichte Abweichungen lassen sich bei der Faserlänge, der Coarseness und dem Kink-Index erkennen. Die Faserlänge des Zellstoffes aus der industriellen Produktion ist 93 μm und damit über 10 % länger als der kürzeste Zellstoff aus der Pilotanlage. Dies wirkt sich entsprechend auf die Coarseness aus, welche um fast 14 % geringer ausfällt als der Zellstoff aus der Pilotanlage mit dem höchsten Coarseness-Wert. Ebenfalls etwas geringere Werte sind bei den Parametern des Curl- und Kink-Index bei dem industriell hergestellten Produkt zu erkennen. Dies lässt sich ev. auf eine insgesamt etwas schonendere Verarbeitung zurückführen, liegt jedoch noch im Rahmen einer normalen Toleranz. Der Carboxylgruppengehalt der Buchenzellstoffe liegt sehr nahe beieinander.

Die folgende Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der ermittelten Werte für Weissgrad, Carboxygruppengehalt und Faser- sowie Suspensionseigenschaften der Nadelholzfasern.

Tabelle 3: Morphologische und chemische Eigenschaften von Nadelholzfasern

	Einheit	SKP-DE-IB-TT	SKP-DE-IB	SKP-DE-IB-IT	SSP-AU-IB-IT
Herstellung		Industrie	Industrie	Industrie	Industrie
Trocknung		CTP	keine	Industrie	Industrie
Polymerisationsgrad DP (± 5)		942	944	992	1182
Weisse (± 0.5)	%	86.1	87.3	86.7	85.4
Carboxylgruppengehalt (± 0.03)	mmol/g	k.A	k.A	0.14	0.14
Mittlere Flächengewichtete Faserlänge (±10)	µm	2391	2383	2433	2243
Mittlere Faserdicke (± 0.2)	µm	26.6	28.7	27.6	26.1
Mittlere Coarseness (± 0.01)	mg/m	0.19	0.166	0.173	0.31
Kink-Index (± 0.6)		53	51.7	50	56.2
Curl-Index (± 0.1)		12	11.7	11.4	15.7
Makro-Fibrillierungs-Index (± 0.02)		0.36	0.38	0.36	0.63
Anteil Faserbruch (± 0.15)	%	26.6	27.2	27.1	36.7
Flächenbez. Feinstoffanteil (± 0.2)	%	3.2	2.8	2.9	14

Trotz der Bleiche, zeigt der SSP-AU-IB-IT einen hohen DP von über 1100. Die der Nadelholzsulfatzellstoffe sind auf gleichem Niveau wie die Buchenzellstoffe aus dem Technikum. Der Weissgrad des SSP-AU-IB-IT war geringer. Der Carboxylgruppengehalt der Nadelholzzellstoffe ist leicht geringer als der Carboxylgruppengehalt der Buchenzellstoffe. Wie bei den gebleichten Buchenkraftzellstoffen beobachtet, veränderte das Trocknen des Nadelholzzellstoffs die morphologischen Eigenschaften der Fasern nur geringfügig: die Faserbreite, die Makrofibrillation und der Anteil an gebrochenen Fasern waren geringer.

Der gebleichte Nadelholzsulfatzellstoff (SSP-AU-IB-IT) enthielt kürzere, weniger breite Fasern als der gebleichte Nadelholzsulfatzellstoff (SKP-DE-IB-IT). Darüber hinaus waren die folgenden Messungen (mittlere Coarseness, Kink-Index, Makrofibrillations-Index, Feinstoffgehalt, Bruchfasergehalt) beim SSP-AU-IB-IT höher und die Fasern schienen weniger flexibel (höherer Curl-Index) als die im SKP-DE-IB-IT.

Die chemische Zusammensetzung der Zellstoffe wurde ebenfalls analysiert (Abbildung 30). Es muss mitberücksichtigt werden, dass nicht 100% der Komponenten quantifiziert werden konnten. Der ungebleichte Schweizer Buchenzellstoff (HKP-CH-TUB) enthielt einen etwas höheren Cellulosegehalt als der ungebleichte Slowakische Buchenholzzellstoff (HKP-SK-TUB). Nach dem Kochen entspricht der Cellulosegehalt im Zellstoff dem Glucan-Gehalt, und der Gehalt an Hemicelulosen ähnelt dem Xylan-Gehalt, da keine nachweisbaren Anteile an Mannanen, Galaktanen und Arabinanen vorliegen.

Slowakischer Buchen-Kraftzellstoff, der am CTP gebleicht und getrocknet wurde (HKP-SK-TB-TT), zeigt eine ähnliche, chemische Zusammensetzung wie handelsüblicher Zellstoff, der in einer slowakischen Zellstofffabrik hergestellt wird (HKP-SK-IB-IT).

Der SSP-AU-IB-IT enthielt einen klar höheren Cellulosegehalt als der SKP-DE-IB, obwohl die chemische Zusammensetzung der Ausgangsholzarten gleich war. Ein Unterschied im Produktionsprozess könnte diese Ergebnisse erklären. Der Ligningehalt in diesen Zellstoffen war gleich gering.

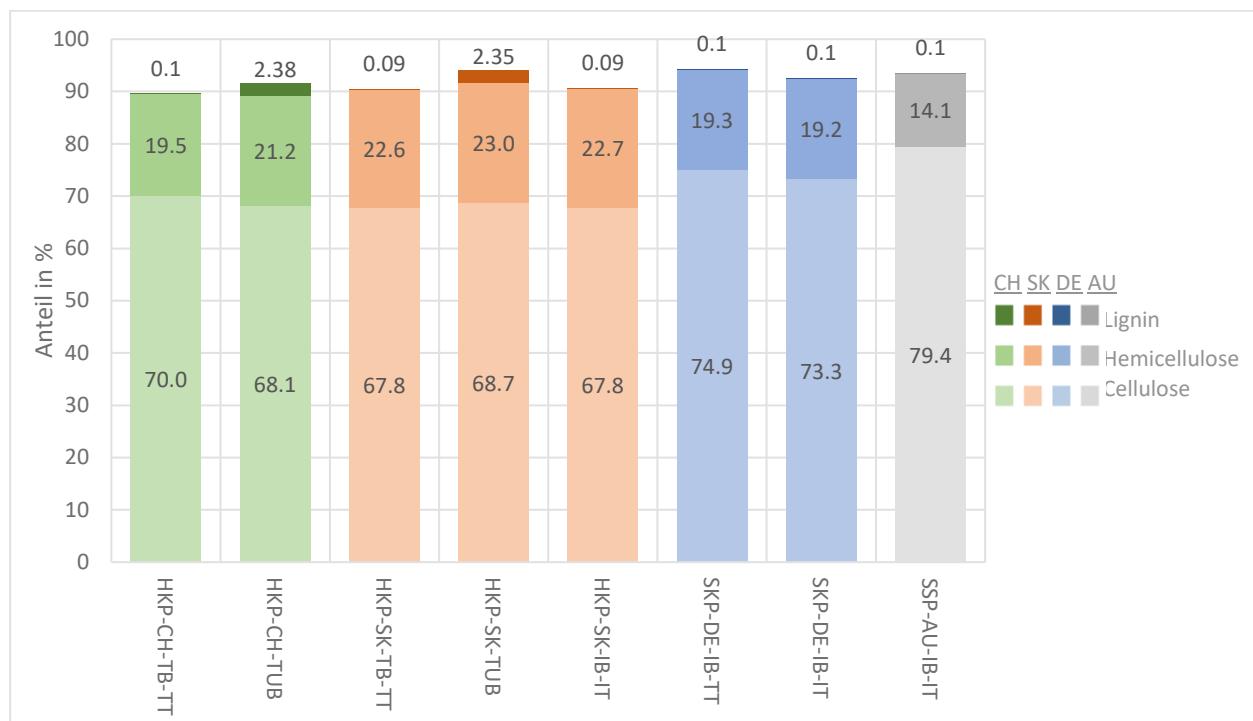


Abbildung 30: Hauptbestandteile der Zellstoffmuster

5.6. MFC – Herstellung

Nach der Zellstoffherstellung konnte in einem finalen Schritt der Faserstoff zu Mikrofibrillierter Cellulose verarbeitet werden. Dafür standen nun 10 Zellstoffmuster bereit. Es wurde darauf verzichtet, in der Weiterverarbeitung das Muster HKP-SK-TUG mit zu berücksichtigen. Sowohl bei der groben Vorzerkleinerung als auch bei der Defibrillierung konnten keine verfahrenstechnischen Probleme festgestellt werden. Für die Defibrillierung in einem Hochdruckhomogenizer durften die Fasern jedoch im Mittel nicht über 0.36 mm Länge aufweisen und die Suspension war auf 1.0 % zu verdünnen, da sonst die Anlage verstopfte.

5.7. MFC – Prozess- und Endkontrolle

Die Zellstoffe sind in einem zweistufigen Zerkleinerungsprozess verarbeitet worden. In der ersten Stufe wurde der Zellstoff grob vorzerkleinert. Das Ziel war dabei, den Faserstoff auf eine Länge

von unter 0.36 mm zu kürzen. Dies war gefordert, um beim folgenden Defibrillierungsschritt im Hochdruckhomogenizer die Anlage nicht zu verstopfen. Bei der Darstellung der Ergebnisse werden die Faserstoff- und Suspensionseigenschaften gegenüber der Anlagenkapazität und der spezifischen Mahlarbeit aufgetragen. Dies stellt sicher, dass beide ökonomische Kenngrößen Beachtung finden.

5.7.1. Grobe Vorzerkleinerung

Ein für die grobe Vorzerkleinerung wichtiges Qualitätskriterium war die Faserlänge und deren Entwicklung bezüglich der eingetragenen spezifischen Mahlarbeit. Das Ergebnis in Abbildung 31 zeigt deutlich die Entwicklung drei unterschiedlicher Zellstoffgruppen. Zu Beginn der Mahlung, liegen alle Zellstoffe aus Buchenholz (Muster HKP) unter einer Faserlänge von 1 mm. Bei den Nadelholzzellstoffen (Muster SSP und SKP) befindet sich die Faserlänge bei allen über 2 mm.

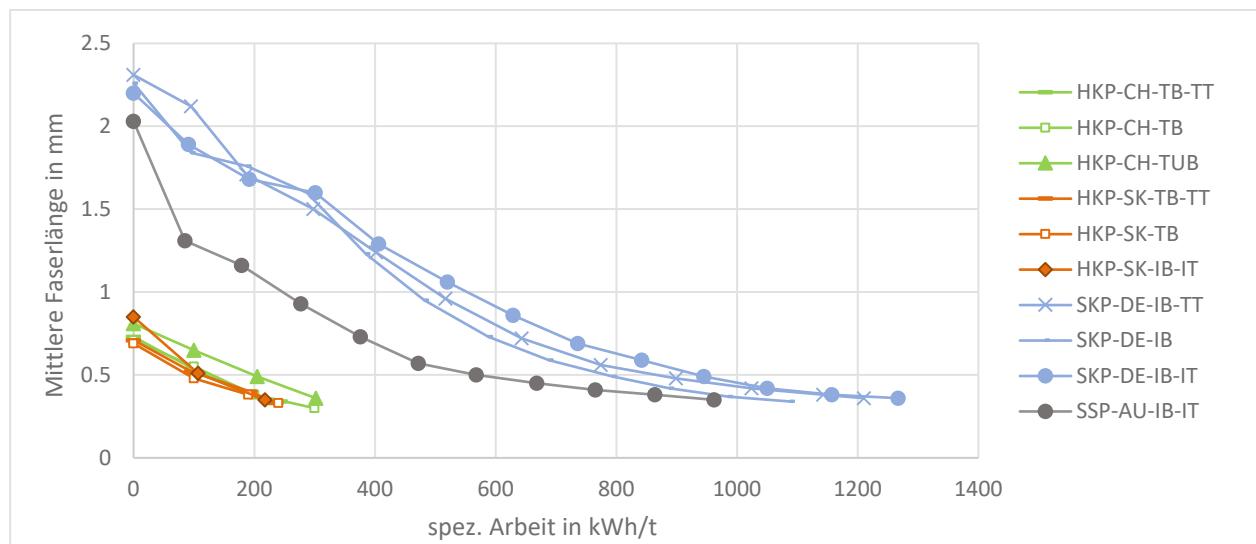


Abbildung 31: Entwicklung der mittleren Faserlänge abhängig von der spez. Arbeit

Bei den Laubholzzellstoffen (HKP) wurde der Zielwert für die Faserlänge von unter 0.36 mm mit ca. 300 kWh/t erreicht. Das ungebleichte Zellstoffmuster aus Schweizer Buchenholz (HKP-CH-TUB) liegt dabei steht's über den anderen Laubholzzellstoffmustern. Die Längenänderung in Abhängigkeit der eingetragenen spezifischen Mahlarbeit unterscheidet sich zwischen dem Nadelholzsulfitzellstoff (SSP-AU-IB-IT) und den anderen Nadelholzzellstoffen deutlich. Eine Halbierung der Ursprungsfaserlänge auf ca. 1 mm wurde mit nur ca. 270 kWh/t erreicht, wo hingegen bei den SKP-Mustern mit ca. 500 kWh/t das doppelte der spez. Mahlarbeit notwendig gewesen ist. Die Effizienz der Faserkürzung nahm bei den Nadelholzzellstoffen ab einer Faserlänge von 0.5 mm deutlich ab, wie aus dem sehr flach werdenden Kurvenverlauf aus Abbildung 31 entnommen werden kann.

Der bei der Mahlung entstehende, sekundäre Feinstoff (unter primärem Feinstoff wird der Anteil verstanden, welcher sich schon direkt nach der Zellstoffherstellung im Faserstoff befindet) ist ein Mass für den Anteil der Faserpartikel, der kleiner als 200 µm ist. Der Anteil an primärem Feinstoff, also vor der Mahlung, ist bei allen Laubholzzellstoffen (HKP) mit 10 – 18 % klar höher als bei den Nadelholzproben (SKP und SSP) (ca. 5 %). Dies entspricht den Erwartungen. Eine sich in der groben Vormahlung schneller entwickelnde Feinstoffrate kann sich unter Umständen bei der Defibrillierung im Anschluss positiv auswirken. Darum ist es interessant, dass der finale Feinstoffanteil bei allen Laubholzzellstoffen (HKP) mit über 30 % bei nur ca. 300 kWh/t nicht nur höher als bei den Nadelholzzellstoffproben (SKP und SSP) ist, sondern auch noch mit einem viel geringeren Anteil eingebrachter spezifischer Mahlarbeit erreicht werden konnte.

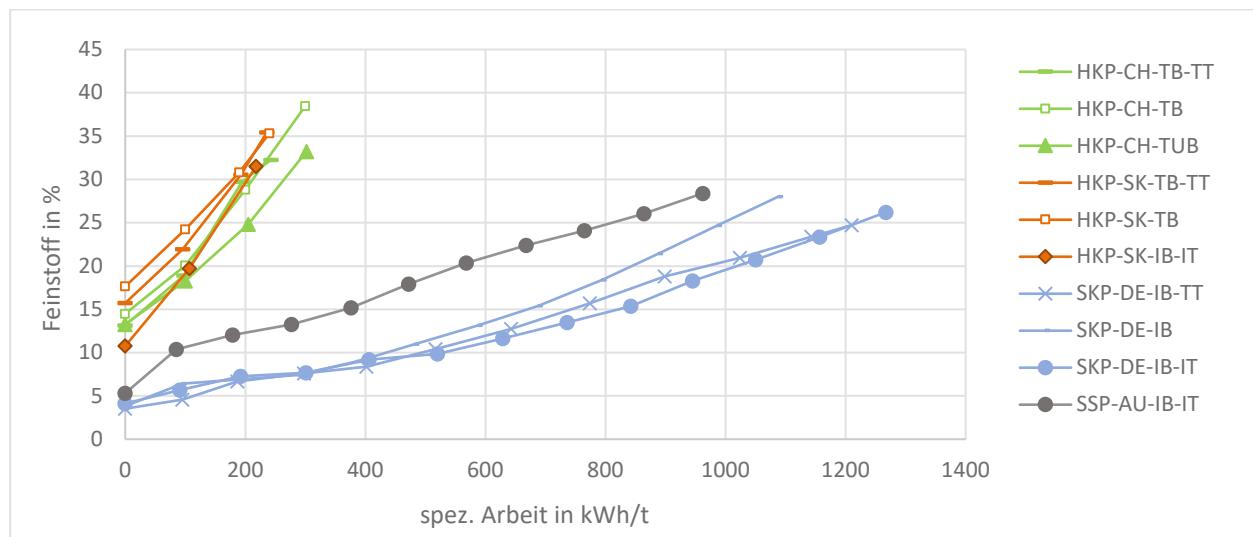


Abbildung 32: Entwicklung des Feinstoffanteils abhängig von der spez. Arbeit

Der Entwässerungswiderstand hat sich zur Charakterisierung der Suspension nur eingeschränkt bewährt. Schon ab ca. 400 kWh/t lagen die Messwerte am Limit der Differenzierbarkeit dieser Methode. Das sich bis zu diesem Punkt abgezeichnete Bild lässt aber nicht zwangsläufig dieselbe Gruppierung zu wie in den Abbildungen der Faserlänge und des Feinstoffs (Abbildung 31 und Abbildung 32), wenngleich ein verzögerter Anstieg des Entwässerungswiderstands bei den Nadelholzzellstoffen (SKP und SSP) gegenüber den Buchenholzzellstoffen (HKP) zu erkennen ist.

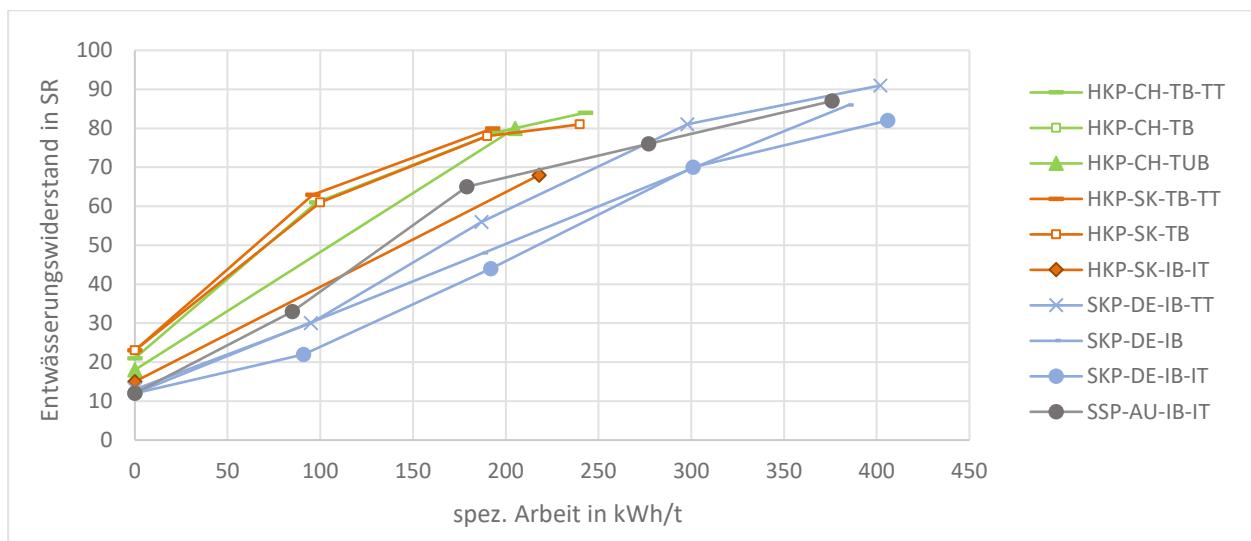


Abbildung 33: Entwicklung des Entwässerungswiderstands abhängig von der spez. Arbeit

Bei der Faserfibrillierung wird die Oberfläche vergrössert und somit auch die Anzahl Hydroxylgruppen, welche Wasser an sich binden. Dies macht sich in einem Anstieg des Wasserrückhaltevermögens (WRV FxP) bemerkbar. Dieses ist dadurch definiert, dass der Anteil an Wasser nicht mehr mechanisch, sondern nur noch thermisch entfernt werden kann. Es muss also die Verdampfungsenthalpie überwunden werden. Wie aus der Literatur erwartet (13) befinden sich die Werte für alle ungemahlenen Zellstoffe in einem engen Bereich um ca. 50 – 60 %.

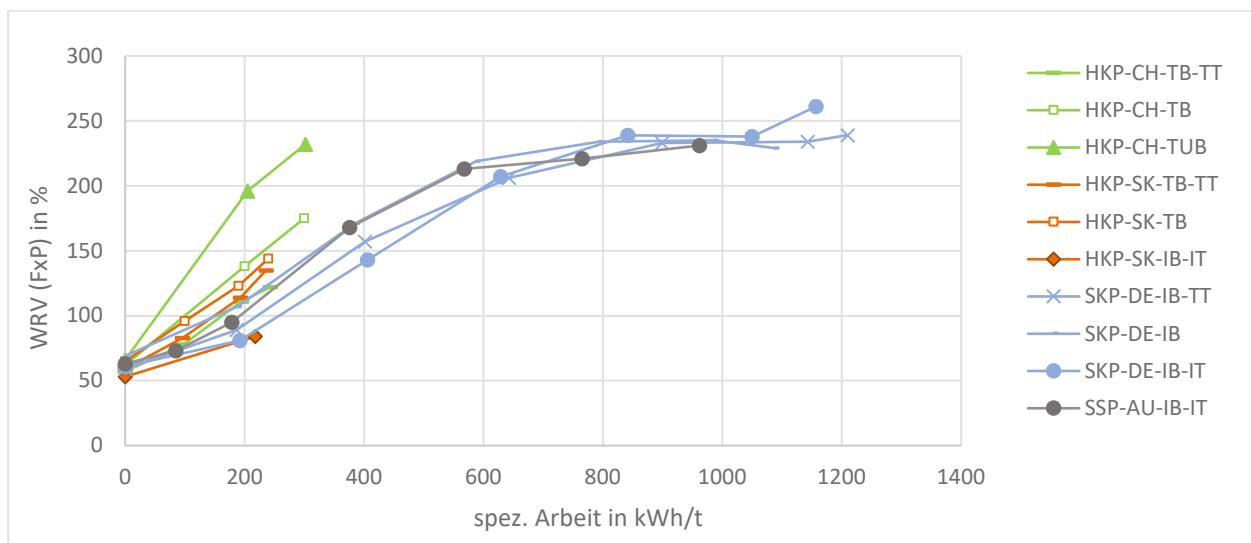


Abbildung 34: Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens (FxP) abhängig von der spez. Arbeit

Mit der Probe des industriell hergestellten Buchenzellstoffs (HKP-SK-IB-IT) konnte lediglich ein Anstieg auf 84 % erreicht werden. Hingegen war für das Buchenzellstoffmuster aus der Schweiz, welches nicht gebleicht und nicht getrocknet wurde (HKP-CH-TUB) ein Anstieg auf 232 % zu verzeichnen. Unter den einzelnen Nadelholzzellstoffen kann kein signifikanter Unterschied erkannt werden. Bei dieser Mustergruppe war aber ab 800 kWh/t keine weitere Steigerung des

Wasserrückhaltevermögens möglich. Insgesamt liegen die Ergebnisse innerhalb typischer Werte aus der Literatur (13).

Da sich die Aufgabe der groben Vorzerkleinerung prinzipiell auf das Erreichen einer definierten Faserlängengrenze beschränkt, ist der Vergleich von Interesse, mit welchem Faserstoff diese Aufgabe bei diesem hier genutzten Prozess am energieeffizientesten und schnellsten gelang. Der Einfluss des Faserstoffes auf die gesamte spez. Arbeit ist in Abbildung 35 dargestellt. Die gesamte spez. Arbeit fällt mit Buchenholzzellstoff (HKP) wesentlich geringer aus als mit den Nadelholzzellstoffen (SKP und SSP). Dies natürlich insbesondere, weil auch die Ausgangsfaserlänge unterschiedlich ist. Die Buchenzellstoffe H KP-CH-TB und H KP-CH-TUB benötigten einen etwas höheren Eintrag an spez. Arbeit als die übrigen Buchenholz basierten Proben. Bei den Nadelholzzellstoffen konnte das Faserlängenziele mit dem Muster SKP-DE-IB und dem SSP-AU-IB-IT mit weniger spez. Mahlarbeit erreicht werden.

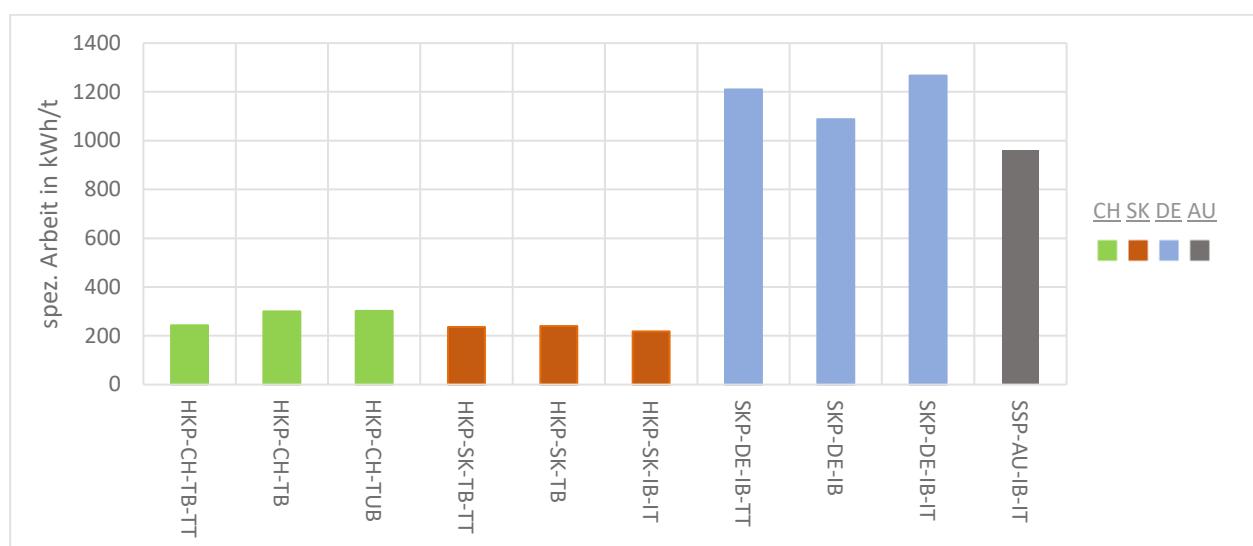


Abbildung 35: Spez. Arbeit für Faserlänge auf ≤ 0.36 mm

Neben dem Energiebedarf für die Faserstoffbehandlung spielt aber auch die Anlagenkapazität eine entscheidende Rolle. Je kürzer der benötigte Zeitbedarf für das Erreichen des Faserlängenzieles ist, desto höher wird die Kapazität einer Anlage sein. Mit den Buchenholzzellstoffen (H KP) können Kapazitäten von über 6 – 10 kg/h trocken auf der Pilotanlage erreicht werden. Ein maximaler Durchsatz konnte mit dem Zellstoffmuster H KP-SK-IB-IT erreicht werden. Alle Nadelholzzellstoffe benötigten im Vergleich viel mehr Zeit für die Faserkürzung. Dabei war der SSP-AU-IB-IT noch etwas im Vorteil.

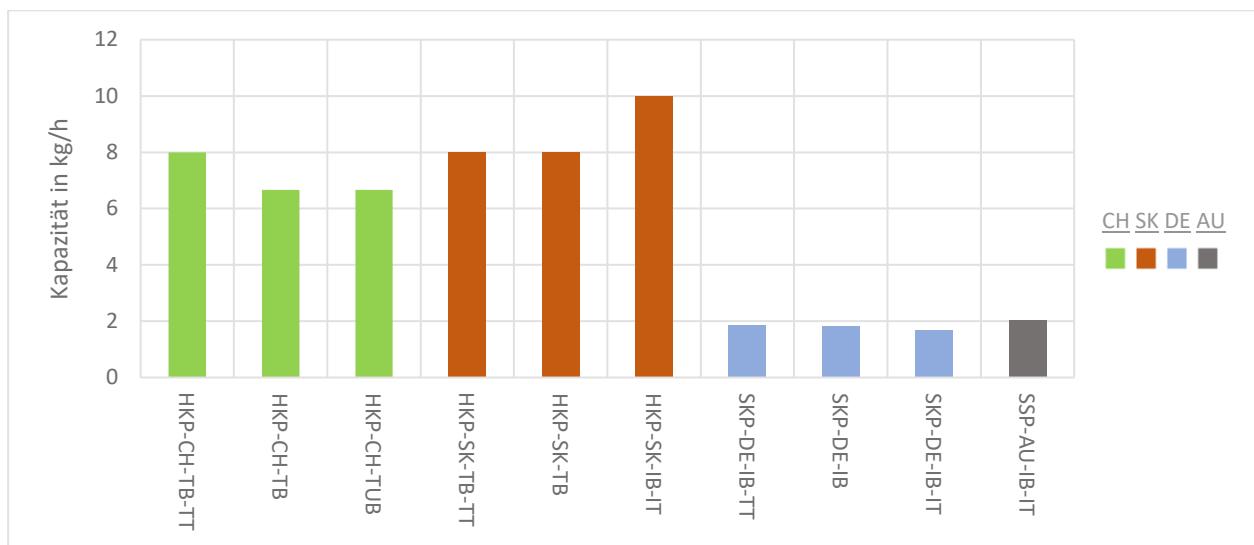


Abbildung 36: Anlagenkapazität für Faserlänge auf ≤ 0.36 mm

5.7.2. Feinzerkleinerung resp. Endproduktkontrolle

Nach der groben Vorzerkleinerung der Zellstoffe in einem Einscheibenrefiner auf eine mittlere Faserlänge von ≤ 0.36 mm, konnte im Anschluss die eigentliche Defibrillierung im Hochdruckhomogenizer bei 500 bar und 1000 bar durchgeführt werden. Messungen der Proben wurden von den Nullproben nach 2, 4 und 6 Zyklen realisiert.

Die Ergebnisdarstellung nimmt direkt die in Kapitel 2 dargestellten Aufgabenstellungen auf. Es wird jeweils die für die Parameterentwicklung notwendig gewordene gesamte spezifische Arbeit und die dementsprechend verfügbare Kapazität für den Vergleich herangezogen. Um einen sinnvollen Vergleich der Muster zu gewährleisten, wurde bei der Darstellung die spez. Arbeit dem zuvor geleisteten groben Vorzerkleinerungsschritt zu der spez. Arbeit des Defibrillierungsschritt im Hochdruckhomogenizer hinzugezählt. So lässt sich eine gesamthafte Betrachtung des total eingesetzten Arbeitsbedarfs für die Eigenschaftsentwicklung darstellen. Dies wurde bei der Darstellung der verfügbaren Kapazität ebenfalls umgesetzt.

Abbildung 37 zeigt eine REM-Aufnahme des Musters HKP-CH-TB nach 6 Zyklen bei 1000 bar. Klar zu erkennen sind die einzelnen, herausgearbeiteten Fibrillen der ursprünglichen Zellstofffaser. Das Bild zeigt ebenfalls noch vereinzelte gröbere Faserbruchstücke. In der Abbildung 38 wird das Muster HKP-SK-TB-1000 bar gezeigt. Dieses Muster wurde ebenfalls nach 6 Zyklen entnommen und geprüft. Auch in diesem Bild sind sehr gut die einzelnen Fibrillen zu erkennen. Im Unterschied zur Abbildung 37 hat diese Probe dazu tendiert, dass sich die feinen Fibrillen zu kleinen Flächengebilden reassembliert haben. Dies kann aber auch auf die sehr anspruchsvolle Probenpräparation zurückzuführen sein. Beiden Abbildungen kann entnommen werden, dass die Fibrillen in einer MFC nicht als einzelne individuelle Filamente vorliegen. Microfibrillierte Cellulose ist eher mit einem Netz agglomerierter Fibrillen und Fibrillenverbände zu vergleichen, welche je nach Stoffdichte und Ladungscharakter einmal mehr oder weniger dicht gepackt sind.

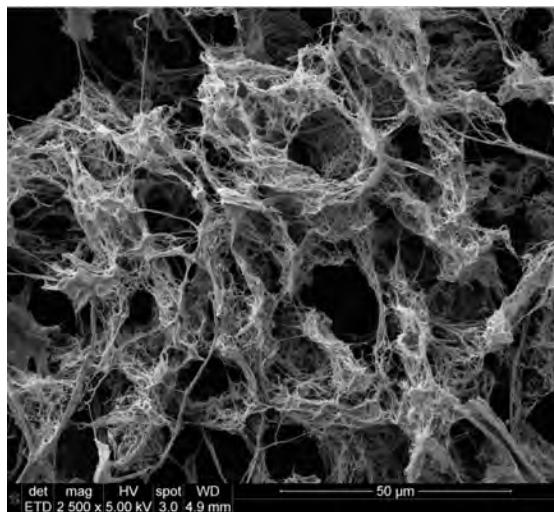


Abbildung 37: REM-Bild von HKP-CH-TB-1000bar

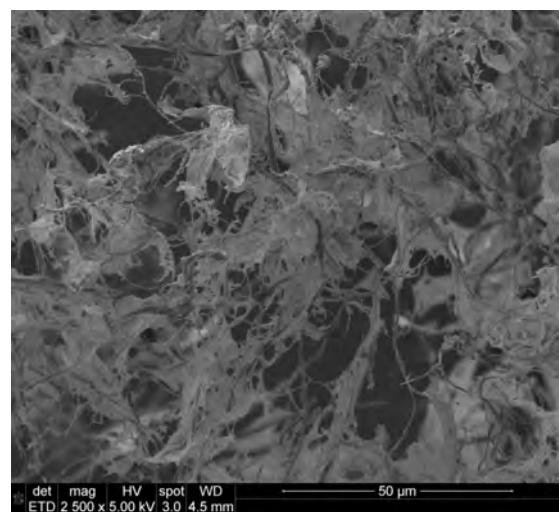


Abbildung 38: REM-Bild von HKP-SK-TB-1000bar

5.7.2.1. Schweizer Buche im Vergleich zu Slowakischer Buche

Für die dargelegte Studie ist der Vergleich der Produkteigenschaften der Mikrofibrillierten Cellulose aus Schweizer Buchenholzzellstoff (HKP-CH-TB-TT) im Vergleich zum Slowakischen Buchenholzzellstoff (HKP-SK-TB-TT) von vordergründigem Interesse.

Die Abbildung 39 zeigt die Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens für die beiden Faserstoffe bei 500 bar und 1000 bar. Grundsätzlich kann mit einem Druck von 1000 bar eine deutlichere Steigerung des WRV erreicht werden. Dabei verhalten sich die beiden Zellstoffe nahezu identisch. Die Unterschiede liegen innerhalb der akzeptierten Messtoleranz. Bei der Entwicklung des WRV im Verhältnis zur Anlagenkapazität fällt auf, dass mit steigendem WRV die Kapazität der Anlage abnimmt. Hierbei zeigt sich mit dem Zellstoff HKP-SK-TB-TT mit einem Betriebsdruck von 1000 bar eine leicht effizientere Entwicklung.

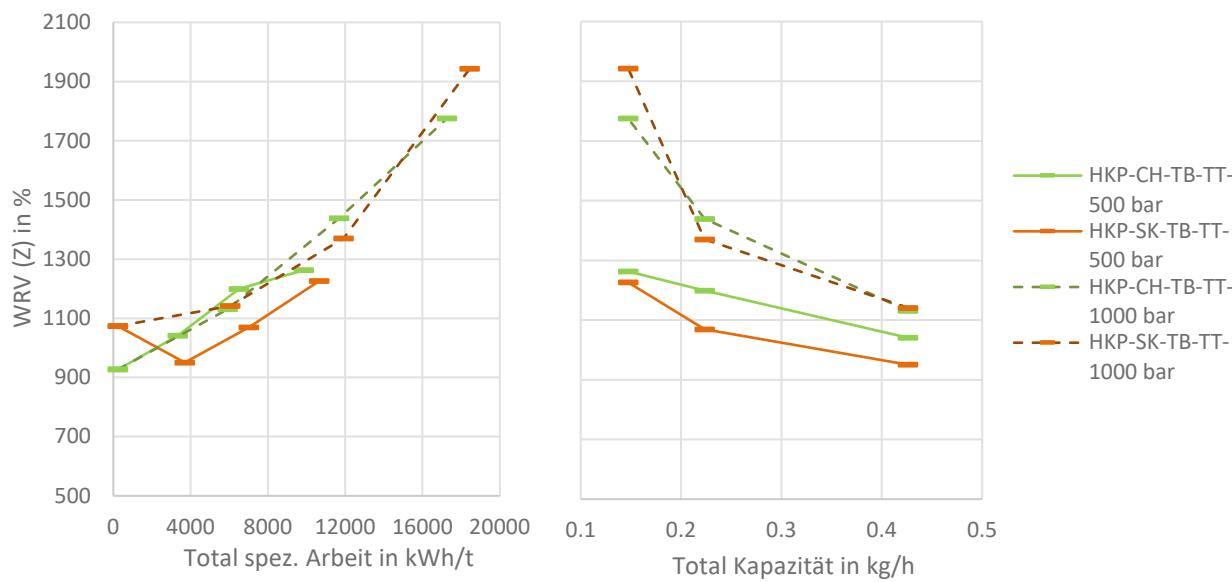


Abbildung 39: Entwicklung des WRV von MFC aus Schweizer und Slowakischer Buche

Bei der Darstellung der spez. Oberfläche fällt auf, dass der Graph des Musters HKP-SK-TB-TT-500 bar einer grossen Schwankung unterliegt. Zudem ist deutlich erkennbar, dass bei ungefähr gleichem gesamten spez. Arbeitsaufwand mit einem Druck von 1000 bar eine höhere Oberfläche erzeugt werden konnte. Ein Unterschied der beiden Zellstoffsorten lässt sich erneut nicht klar feststellen. Bei steigender spez. Oberfläche sinkt die Kapazität der Anlage. In der Abbildung 40 wird erneut deutlich, dass ein Betriebsdruck von 1000 bar eine höhere Effizienz bei der Steigerung der spez. Oberfläche zulässt, aber auch kein Unterschied zwischen den Zellstoffsorten besteht.

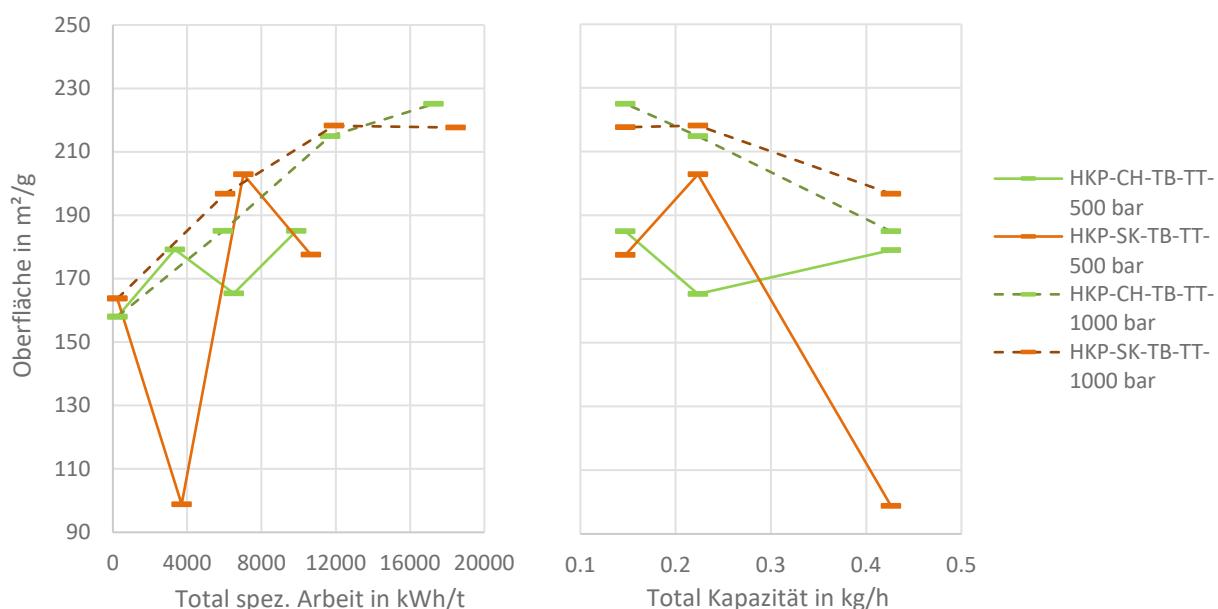


Abbildung 40: Entwicklung der spez. Oberfläche von MFC aus Schweizer und Slowakischer Buche

Bei der Darstellung der Ergebnisse der Viskositätsmessung sei nochmals darauf hingewiesen, dass diese bei einem Wasseranteil von 99 % durchgeführt wurden. Dennoch kann eine Veränderung der Viskosität der Produkte erkannt werden. Diese war bei dem Zellstoff aus der Slowakei etwas stärker ausgeprägt. Mit nur ca. 10'000 kWh/t bei 500 bar wurde nahezu das gleiche Ergebnis erreicht, wie bei 1000 bar Druck und insgesamt über 18'000 kWh/t. Die Viskositätssteigerung des Musters HKP-CH-TB-TT-500 war nicht hoch. Hingegen konnte der HKP-CH-TB-TT bei einem Betriebsdruck von 1000 bar mit dem Zellstoff HKP-SK-TB-TT mithalten.

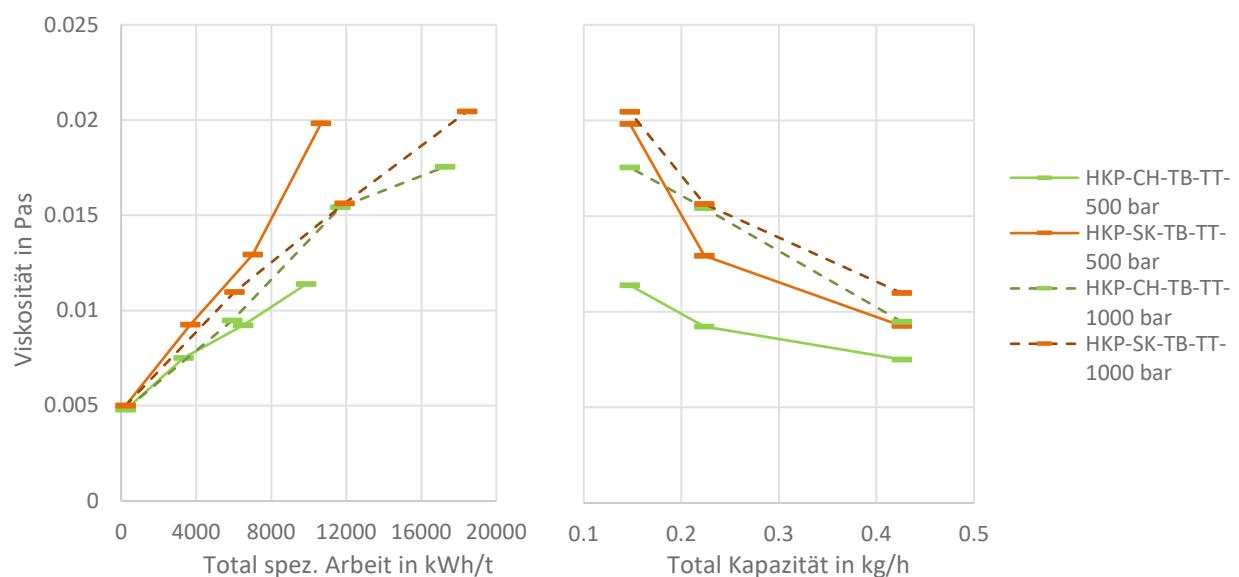


Abbildung 41: Entwicklung der Viskosität von MFC aus Schweizer und Slowakischer Buche

Bei allen Faserstoffen dieser Kategorie kann gezeigt werden, dass sich deren Ladung durch die Defibrillierung erhöht. Es sind dabei aber untereinander keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Bei einem Druck von 1000 bar kann die Ladungserhöhung mit steigendem Eintrag an spez. Arbeit noch leicht erhöht werden. In der Abbildung 42 ist erneut festzustellen, dass ein Betriebsdruck von 1000 bar gegenüber 500 bar im Vorteil ist.

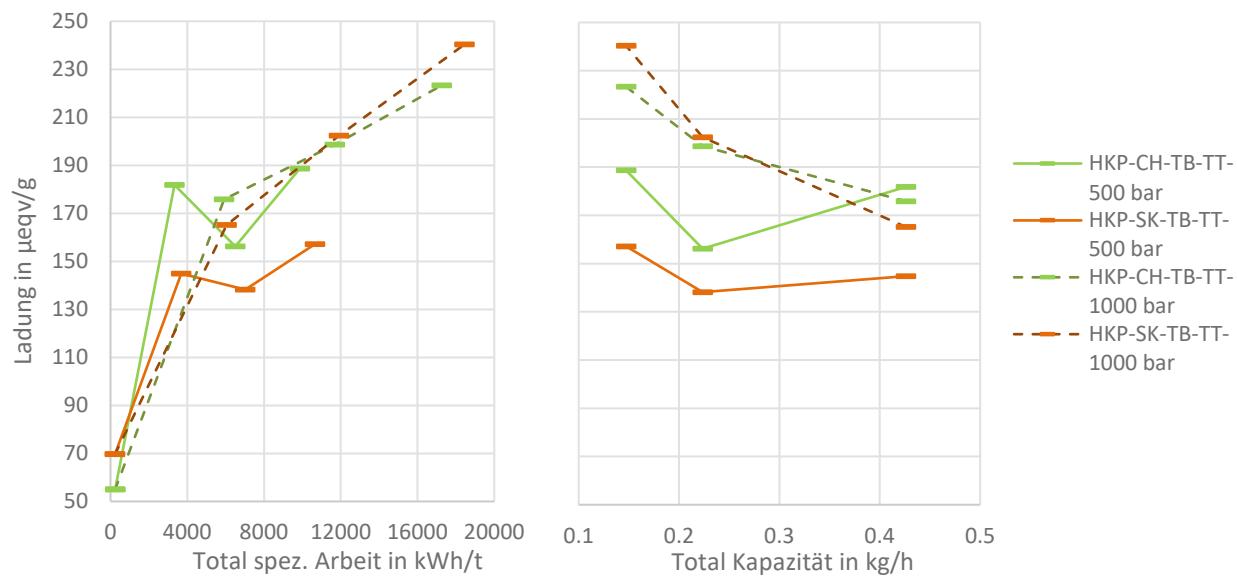


Abbildung 42: Entwicklung der Ladung von MFC aus Schweizer und Slowakischer Buche

Der Aspekt Ratio der Fibrillenagglomerate zeigt für beide Zellstoffsorten ein sehr ähnliches Verhalten. Er sinkt von einem allgemein guten Wert mit ca. 0.23 – 0.24 auf bis 0.21 – 0.20 ab. Das bedeutet, dass die Fibrillenagglomerate mit zunehmender Defibrillierung ein stärker ausgeprägtes Längs/Dicken-Verhältnis aufweisen. Dies wurde so beim Einsatz eines Hochdruckhomogenizers erwartet.

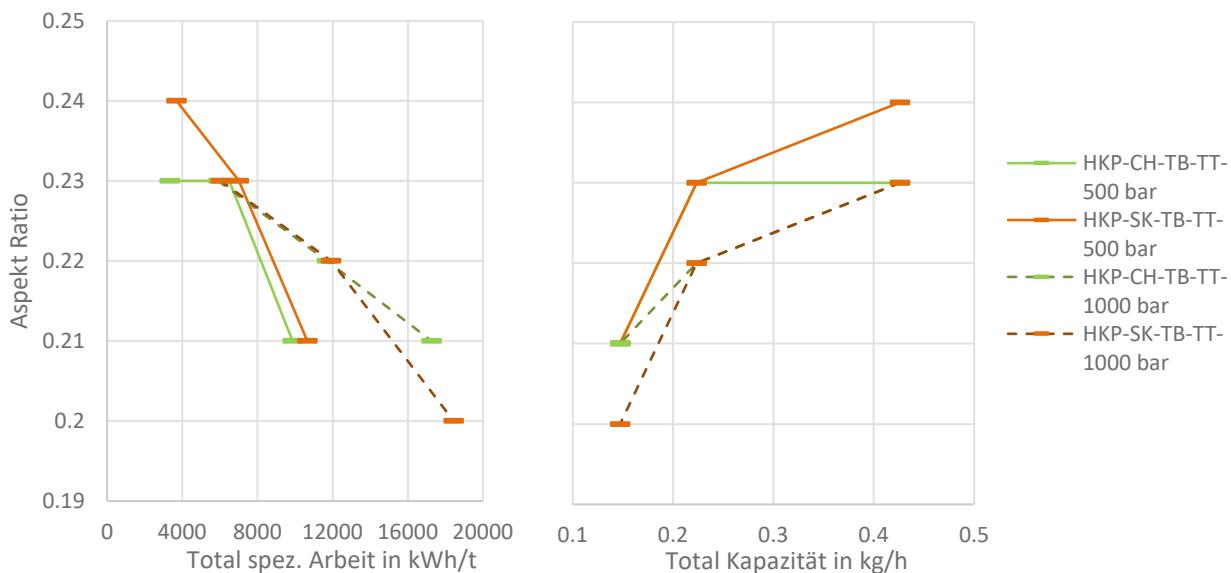


Abbildung 43: Entwicklung des Aspekt Ratio von MFC aus Schweizer und Slowakischer Buche

5.7.2.2. Getrockneter Zellstoff im Vergleich zu nicht getrocknetem Zellstoff

Der Vergleich zwischen den Buchenholzzellstoffen welche noch nie getrocknet wurden und denen, welche im Technikum getrocknet worden waren, berücksichtigt die Faserverhornung, welche bei der Trocknung der Fasern geschieht.

Die Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens unterscheidet sich bei der Nutzung von 500 oder 1000 bar Betriebsdruck nur im Erreichen des absoluten Maximums. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich mit dem Muster HKP-CH-TB-1000. Beim Einsatz dieses Zellstoffes wurde bei annähernd jedem Messpunkt bei geringerer spez. Arbeit ein äquivalentes WRV im Vergleich zu den anderen Mustern erreicht. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Kapazität der Anlage wieder. Nimmt man z.B. als Zielwert ein WRV von 1500 % an, besitzt die Anlage beim Einsatz des HKP-CH-TB-1000 eine totale Kapazität von ca. 0.37 kg/h. Mit dem Äquivalent aus der Slowakei ist nur eine Kapazität von 0.23 kg/h möglich. Der Einfluss der Trocknung auf das WRV kann am Muster HKP-CH-TB-1000 im Gegensatz zum Muster HKP-SK-TB-1000 deutlich erkannt werden.

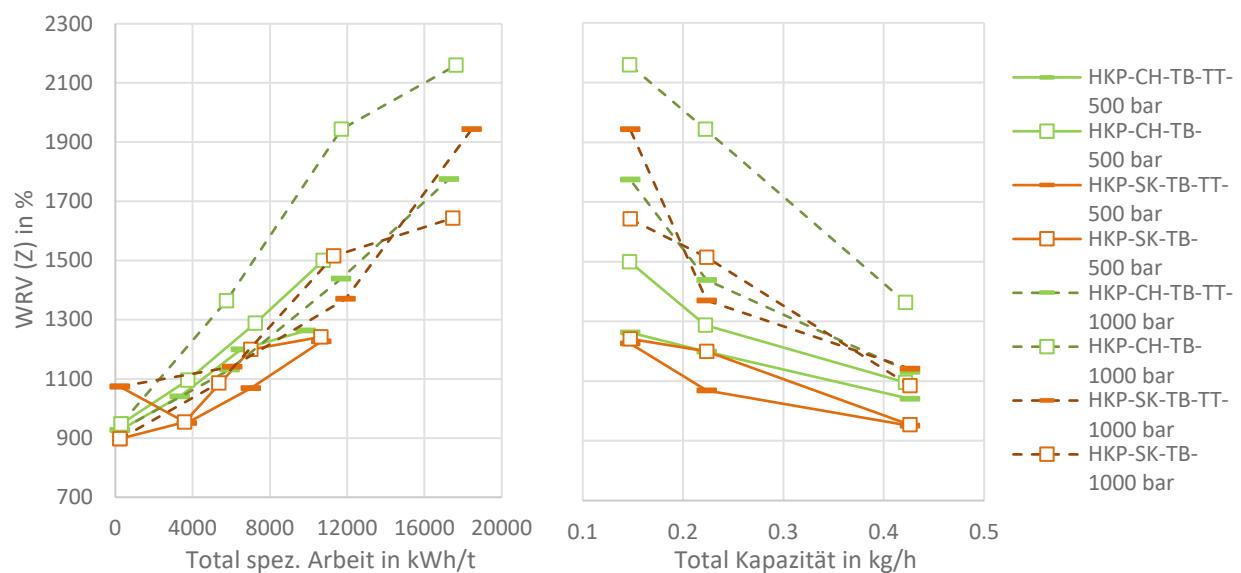


Abbildung 44: Entwicklung des WRV von MFC aus getrocknetem und nicht getrocknetem Zellstoff

Bei der Oberflächenentwicklung in Abhängigkeit der eingetragenen totalen spez. Arbeit scheint mit nur 500 bar für alle Faserstoffe eine Grenze erreicht worden zu sein, welche nur mit einem Betriebsdruck von 1000 bar noch etwas nach oben verschoben werden konnte. Die Steigung der Kurve flacht hingegen ab ca. 10'000 kWh/t stark ab. Einen Unterschied zwischen unverhorntem und verhorntem Zellstoff gibt es hier nicht. Betrachtet man die Kapazität der Anlage hinsichtlich der Oberflächenentwicklung ist ebenfalls ein Betriebsdruck von 1000 bar im Vorteil. Alle Ergebnisse zwischen den zu vergleichenden Proben liegen sehr eng beieinander.

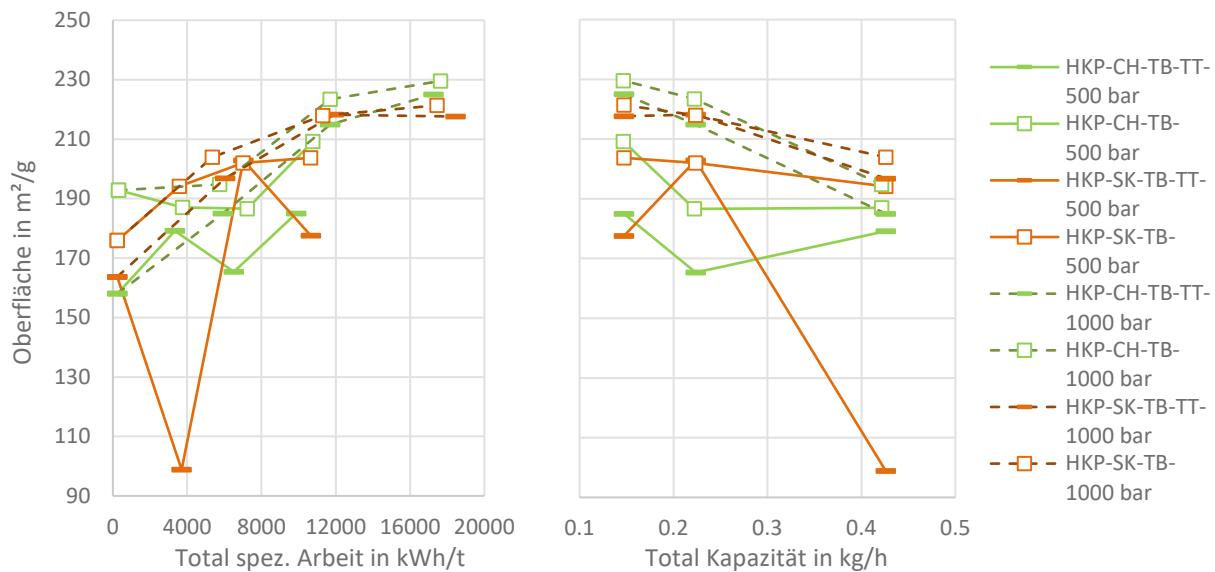


Abbildung 45: Entwicklung der Oberfläche von MFC aus getrocknetem und nicht getrocknetem Zellstoff

Der Einfluss des Betriebsdrucks spiegelt sich auch bei der Viskosität wieder. Mit 1000 bar sind deutlich höhere Werte zu erreichen. Mit dem Muster HKP-CH-TB-1000 wurde bei jedem Energieeintrag eine höhere Viskosität erreicht als das vergleichbare Muster aus der Slowakei (HKP-SK-TB-1000) und auch, hinsichtlich der Verhorngungsneigung, höhere Werte als das entsprechend getrocknete Zellstoffmuster (HKP-CH-TB-TT-1000). Eine möglichst hohe Anlagenkapazität für die Erreichung einer definierten Viskosität konnte ebenfalls mit dem Muster HKP-CH-TB-1000 nachgewiesen werden. Alle anderen Muster sind diesbezüglich weniger effizient verarbeitbar, insbesondere bei nur 500 bar. Der Unterschied durch die Trocknung konnte erneut nur bei HKP-CH-TB-1000 festgestellt werden.

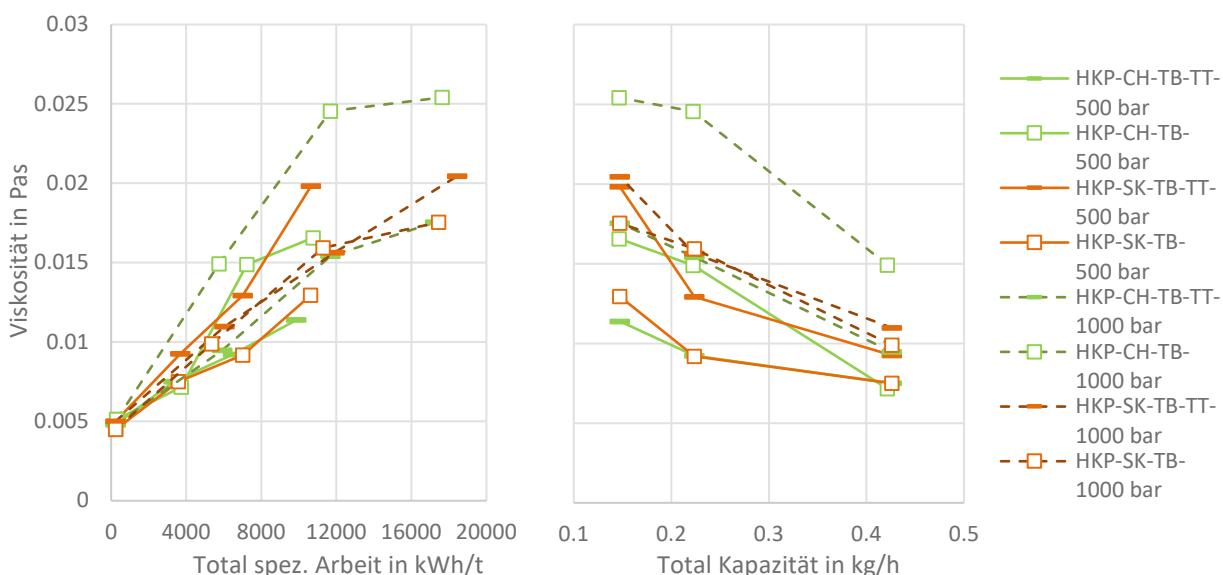


Abbildung 46: Entwicklung der Viskosität von MFC aus getrocknetem und nicht getrocknetem Zellstoff

Wird die Defibrillierung mit 500 bar durchgeführt, ergibt sich eine höhere Ladung mit dem Muster HKP-CH-TB-500 gegenüber dem getrockneten Zellstoffmuster HKP-CH-TB-TT-500. Auch bei einem Betriebsdruck von 1000 bar ist der Ladungsunterschied zwischen diesen beiden Zellstoffproben erkennbar. Anhand der Muster auf der Basis von Zellstoff, deren Buchenholz aus der Slowakei entnommen wurde, lässt sich dieser Unterschied nicht so deutlich zeigen. Bezieht man die Anlagendiskussion in die Erkenntnis mit ein, zeigen beide schon zuvor genannten Zellstoffproben bei gleicher Anlagenkapazität ein zunehmendes Ladungsniveau. Es muss aber auch angemerkt werden, dass der Einfluss der Ladung nach Abbildung 47 offensichtlich mehr durch die richtige Auswahl des Rohstoffs definiert werden kann als dies durch den Prozess einzustellen wäre, wie der sehr flache Kurvenverlauf zeigt. Einen Einfluss auf die Anlagenkapazität bei der Veränderung der MFC-Ladung hat die Trocknung nur geringfügig.

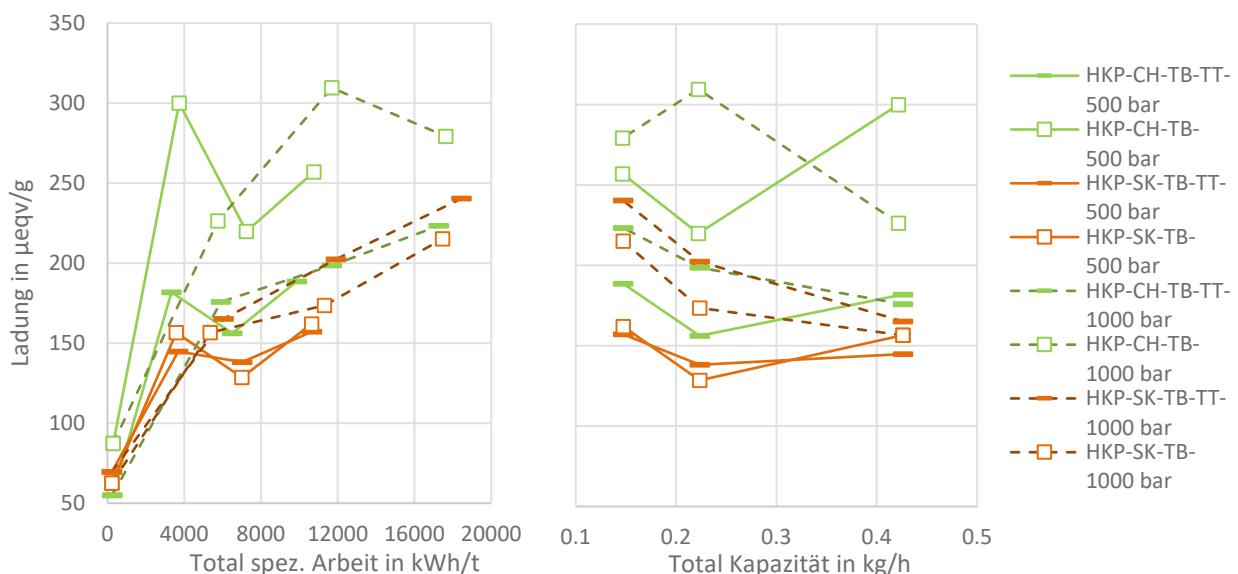


Abbildung 47: Entwicklung der Ladung von MFC aus getrocknetem und nicht getrocknetem Zellstoff

Der gemessene Aspekt Ratio sinkt bei diesen Proben erneut unabhängig vom Betriebsdruck ab. Bei 1000 bar können lediglich geringfügig tiefere Werte erwartet werden. Ein deutlicher Unterschied in Abhängigkeit mit der zur stattgefundenen Trocknungsgeschichte des Zellstoffes konnte bei beiden Zellstoffproben nicht nachgewiesen werden.

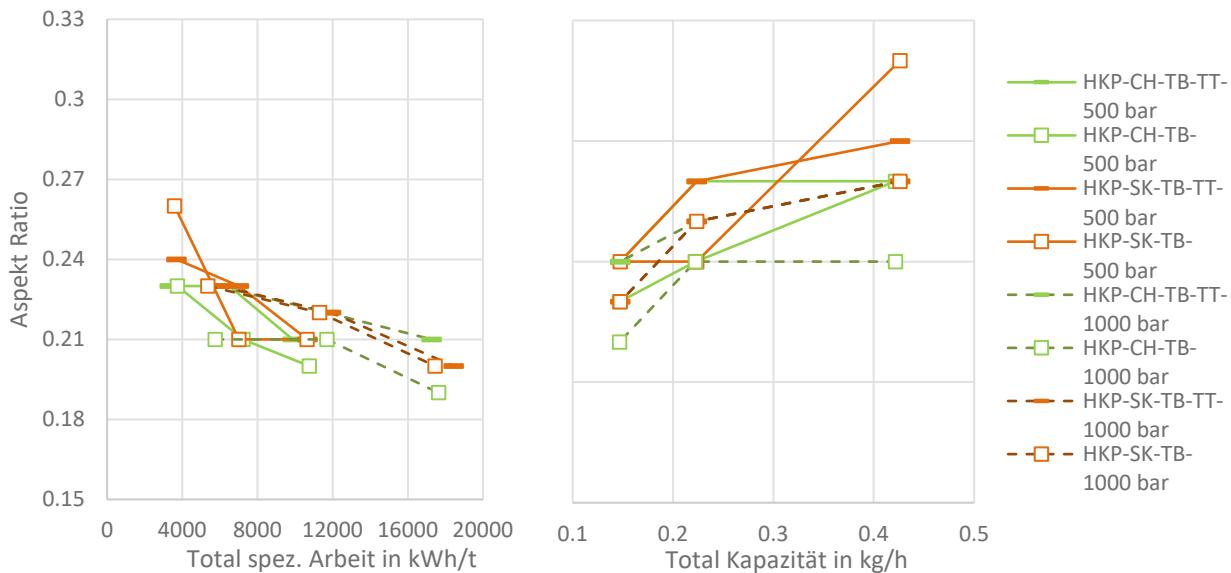


Abbildung 48: Entwicklung des Aspekt Ratio von MFC aus getrocknetem und nicht getrocknetem Zellstoff

5.7.2.3. Einfluss der Bleiche auf die Herstellung von MFC aus HKP-Zellstoff der Schweiz
Für diverse Anwendungen spielen der Weissgrad wie auch der Restligningehalt der Fasern, aus denen die MFC hergestellt wird, eine wichtige Rolle. Darum soll auch an dieser Stelle der Einfluss der Bleiche anhand des Zellstoffs aus Schweizer Buchenholz auf die MFC-Eigenschaften dargestellt werden. Der Vergleich findet zwischen Zellstoffproben statt, welche niemals zuvor getrocknet worden sind.

Das Wasserrückhaltevermögen aller Proben steigt mit zunehmendem Eintrag an totaler spez. Arbeit an. Bei 10'000 kWh/t kann bei 500 bar ein WRV-Wert mit HKP-CH-TB-500 von 1500 % und dem ungebleichten Zellstoff HKP-CH-TUB-500 von 2000 % erreicht werden. Bei einem Druck von 1000 bar beträgt der Unterschied im WRV-Wert bei ca. dem gleichen Energieeintrag von fast 18'000 kWh/t ebenfalls 500 % so dass das ungebleichte Muster bis über 2800 % erreicht. Der Kapazitätsverlust hinsichtlich der WRV-Steigerung ist bei allen Mustern, ausser dem HKP-CH-TUB-1000, ähnlich. Bei dem zuletzt genannten Zellstoff ergab sich ab ca. 0.2 kg/h resp. 4 Zyklen eine überproportionale Zunahme des WRV.

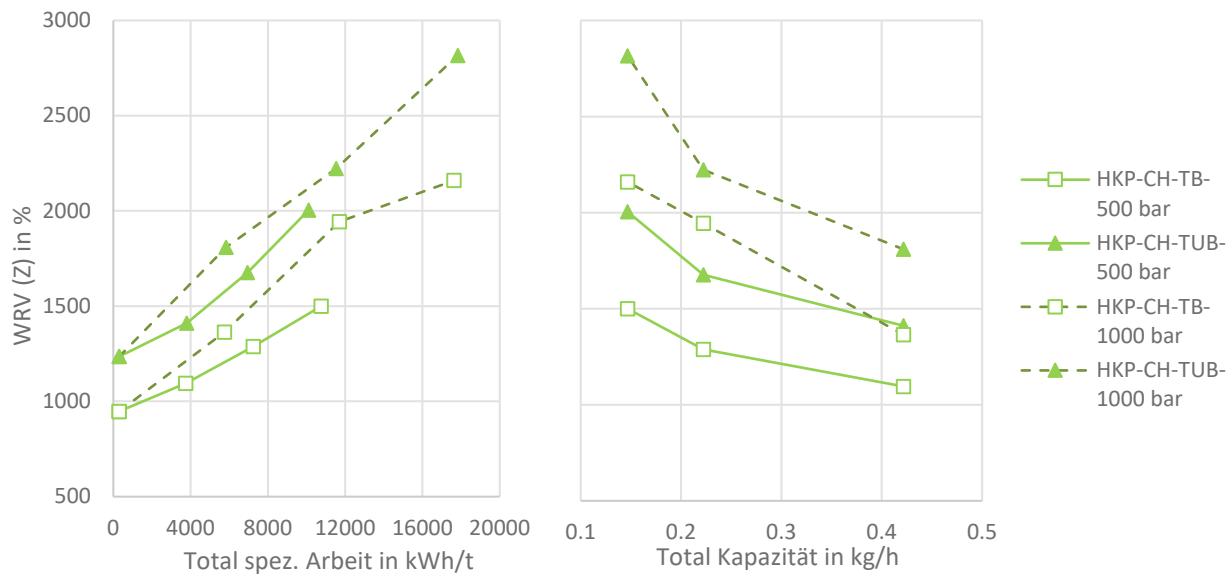


Abbildung 49: Entwicklung des WRV von MFC aus ungebleichtem und gebleichtem Buchenzellstoff

Auch bei der Entwicklung der spez. Oberfläche konnte mit dem HKP-CH-TUB-1000 hohe Werte erreicht werden. Das gebleichte Muster liegt 30 – 50 m²/g darunter. Die Werteschwankung des HKP-CH-TUB-500 bei ca. 7000 kWh/t kann nicht direkt erklärt werden und muss auf eine Messungenauigkeit zurückgeführt werden. Hinsichtlich Kapazitätsverlust scheint es unwirtschaftlich, den Zellstoff HKP-CH-TUB-1000 mehr als 2 Zyklen bei 1000 bar zu fibrillieren. Die Erhöhung der Oberfläche ist unverhältnismässig tief. Bei dem gebleichten Muster bei 1000 bar sieht die Situation leicht besser aus.

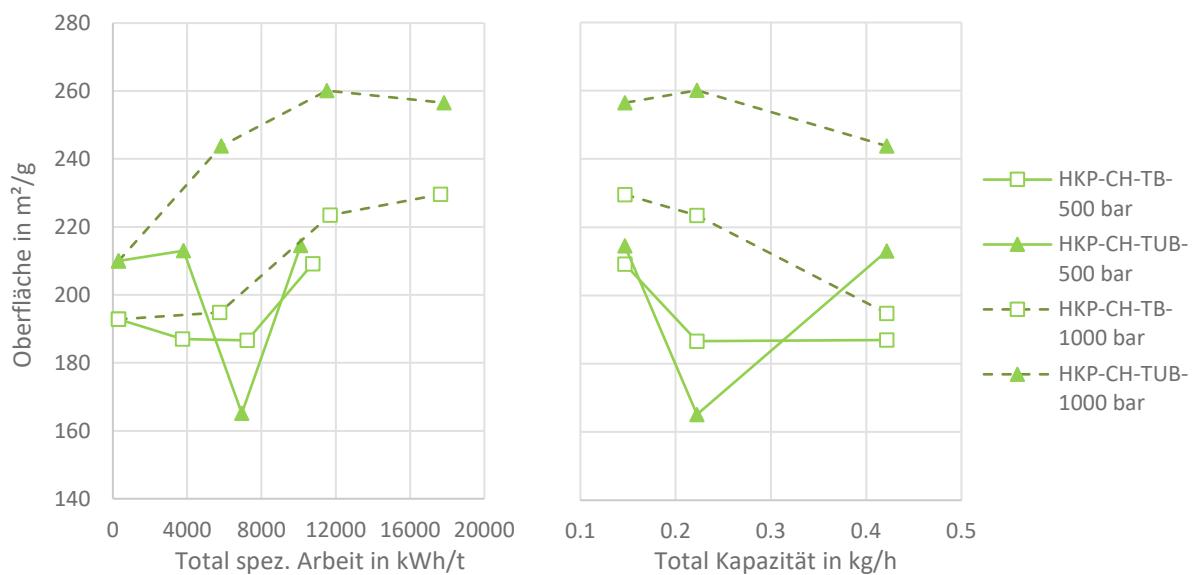


Abbildung 50: Entwicklung der spez. Oberfläche von MFC aus ungebleichtem und gebleichtem Buchenzellstoff

Durch die Defibrillierung im Hochdruckhomogenizer steigt die Viskosität aller vier Proben an. Dies geschieht bis ca. 0.02 Pas für 500 bar und 1000 bar gleichermaßen für alle Zellstoffe, wenn bei HKP-CH-TUB bei ca. 5000 kWh/t von einer Messwertschwankung ausgegangen wird. Der potentielle Unterschied relativiert sich wieder bei 0.025 Pas. Der Anstieg der Viskosität im Verhältnis zum Kapazitätsverlust ist annehmbar. Nach 4 Zyklen flacht jedoch der Verlauf für die beiden gebleichten Zellstoffmuster zu stark ab. Einzig das Muster HKP-CH-TUB-1000 zeigt, ev. aufgrund der Messwertschwankung, ein gänzlich anderes Verhalten.

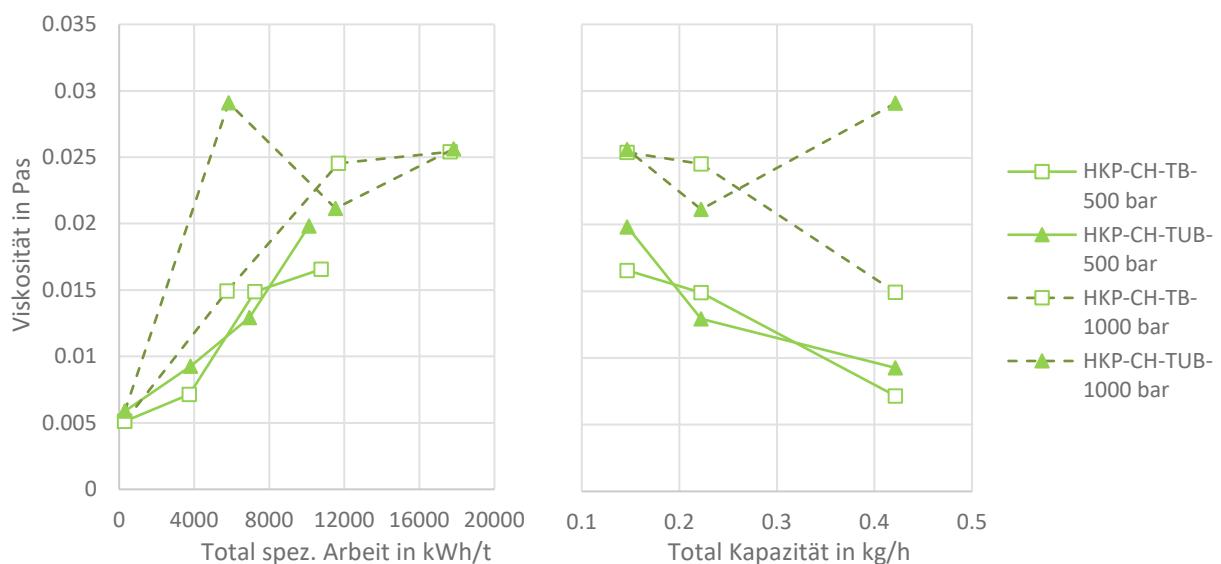


Abbildung 51: Entwicklung der Viskosität von MFC aus ungebleichtem und gebleichtem Buchenzellstoff

Bei der Ladung der MFC liegt das Maximum für den gebleichten Zellstoff bei ca. 250 – 300 µeqv/g. Bei den ungebleichten Mustern bei ca. 400 µeqv/g. Innerhalb der Messwerteschwankung gibt es keinen grossen Unterschied aufgrund des eingestellten Betriebsdrucks bei 10'000 kWh/t. Schon nach zwei Zyklen, mit einer Kapazität von 0.45 kg/h ist das Maximum der Ladung für den HKP-CH-TUB erreicht. Nur mit 500 bar zu arbeiten, lohnt sich nicht, es sei denn es soll vermieden werden, dass die MFC eine zu hohe Ladung annimmt.

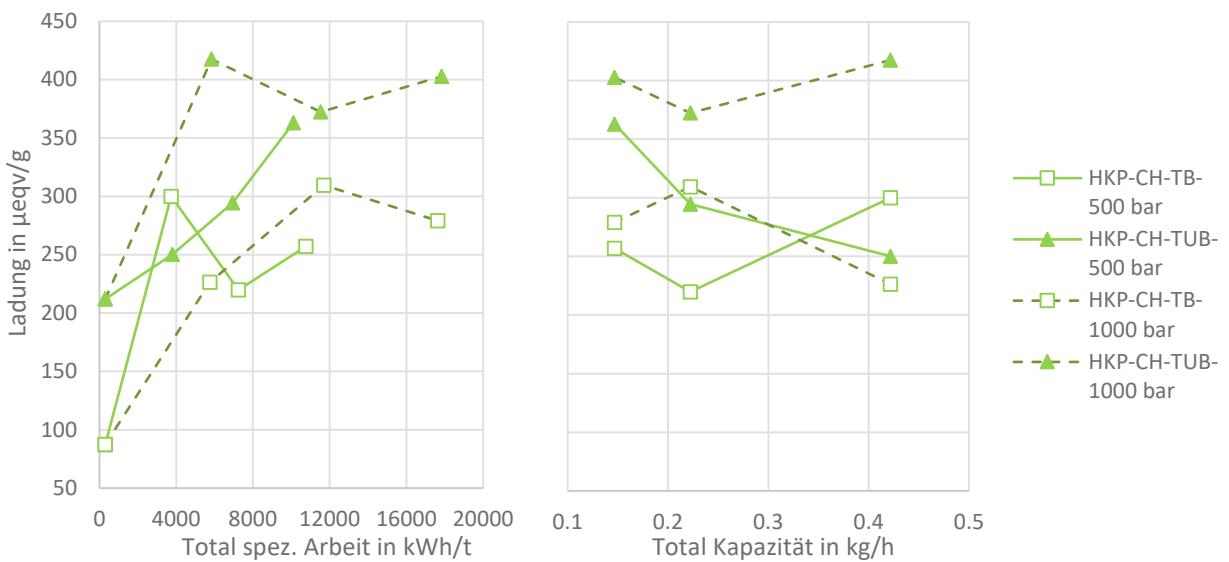


Abbildung 52: Entwicklung der Ladung von MFC aus ungebleichtem und gebleichtem Buchenzellstoff

Der Einfluss des Betriebsdruckes ist bei diesen beiden Zellstoffmustern und der Entwicklung des Aspekt Ratio deutlich. Bei 500 bar sinken beide Muster ca. 0.20 ab. Mit einem Betriebsdruck von 1000 bar wurde dieser Wert schon nach nur 2 Zyklen erreicht. Die Unterschiede zwischen den beiden Proben existieren nur bei 500 bar. Wird mit höheren Drücken (1000 bar) gearbeitet, konnte kein klarer Unterschied bei der Entwicklung des Aspekt Ratio festgestellt werden.

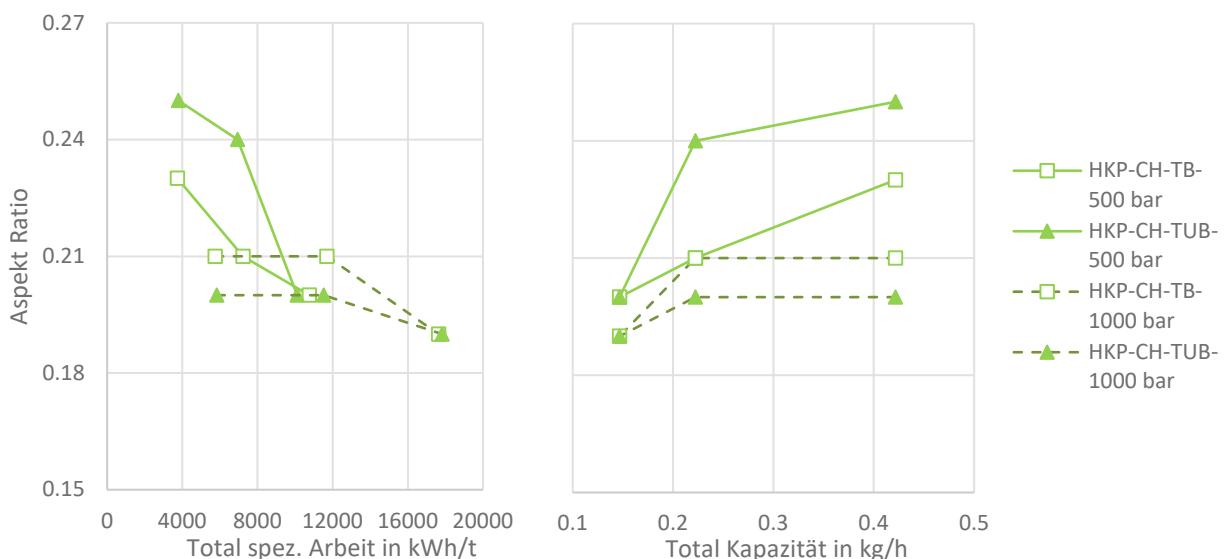


Abbildung 53: Entwicklung des Aspekt Ratio von MFC aus ungebleichtem und gebleichtem Buchenzellstoff

5.7.2.4. Vergleich der MFC aus Laubholzzellstoffen mit den Nadelholzzellstoffen

Wie schon erwähnt, wird für die Herstellung von MFC häufig auf Nadelholzzellstoff zurückgegriffen. Dieser ist dann entweder im Sulfat- oder Sulfitprozess hergestellt worden. Für eine technisch-

ökonomische Betrachtung ist darum der Vergleich der MFC aus Buchensulfatzellstoff mit den beiden, industriell hergestellten Nadelholzzellstoffen sinnvoll.

Alle MFC-Muster aus Buchenholzzellstoff entwickeln sich bezgl. WRV-Wert sowohl bei 500 als auch bei 1000 bar von ca. 1000 % auf 1500 % (bei 500 bar) und auf 2000 % (bei 1000 bar). Die MFC-Muster auf Nadelholzzellstoffbasis zeigen beide eine sehr ähnliche Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens. Bei einem Druck von 500 bar endet die Entwicklung nach 6 Zyklen resp. ca. 12000 kWh/t bei ca. 2500 %, bei 1000 bar und ca. 20000 kWh/t sogar erst bei 3000 %. Das maximal erreichbare WRV ist somit mit Nadelholzzellstoff um ein Drittel höher als mit Buchenholzzellstoff. Der spez. Arbeitsbedarf ist ebenfalls mit Nadelholzzellstoffen positiv zu bewerten. Soll z.B. eine MFC mit einem WRV-Wert von ca. 2000 % hergestellt werden, dann kann dies mit einem SKP-DE-IB-IT-1000 und einem SSP-AU-IB-IT-1000 mit einer totalen Kapazität von 0.35 kg/h erfolgen. Bei 500 bar bleibt bei diesen Zellstoffen nur noch eine totale Kapazität von 0.25 kg/h übrig. Bei den Buchenholzzellstoffen ist dieser Wert mit 500 bar nicht erreichbar und mit 1000 bar nur knapp mit einer totalen Kapazität von noch 0.15 kg/h.

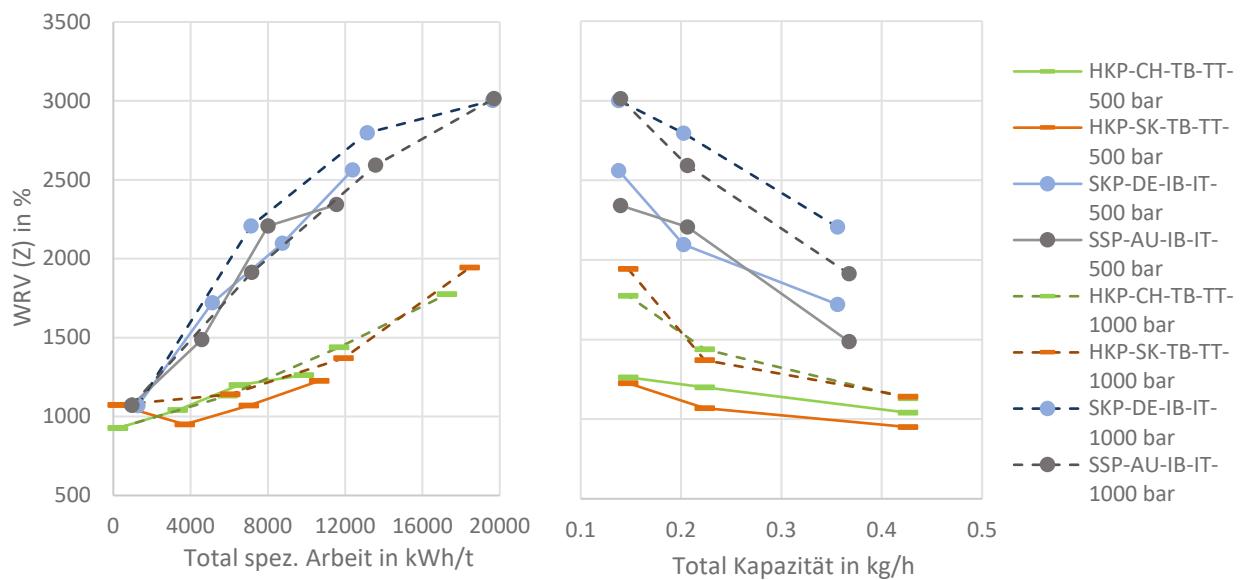


Abbildung 54: Entwicklung des WRV von MFC aus Laub- oder Nadelholzzellstoffen

Die Ausgangswerte der spez. Oberfläche für die Nadelholzproben waren schon nach der groben Vorzerkleinerung mit 200 – 240 m²/g sehr hoch. Die Laubholzzellstoffproben lagen alle im Bereich von 160 m²/g. Die schon zuvor erwähnten Schwankungen der Messwerte für die Probe HKP-SK-TB-TT-500 kann an dieser Stelle verfahrenstechnisch nicht erklärt werden. Innerhalb der Messstoleranz entwickeln sich die Proben aus Buchenholzzellstoff mit 1000 bar Betriebsdruck bis auf ebenfalls maximal ca. 220 – 230 m²/g. Für diese Oberflächenentwicklung ist jedoch ein Arbeitsaufwand von ca. 20'000 kWh/t notwendig. Eine solche Entwicklung war mit den Nadelholzzellstoffen nicht mehr möglich. Die Entwicklung der Oberfläche des HKP-CH-TB-TT-1000 auf 185

m^2/g nach 2 Zyklen mit einer Kapazität von 0.43 kg/h auf 225 m^2/g mit noch einer Kapazität von 0.15 kg/h ist hinsichtlich Kapazitätsverlust, im Vergleich zu den anderen MFC-Mustern noch hinnehmbar. Allerdings liegen die MFC-Proben aus Nadelholzzellstoff schon initial über oder genau bei diesem Wert.

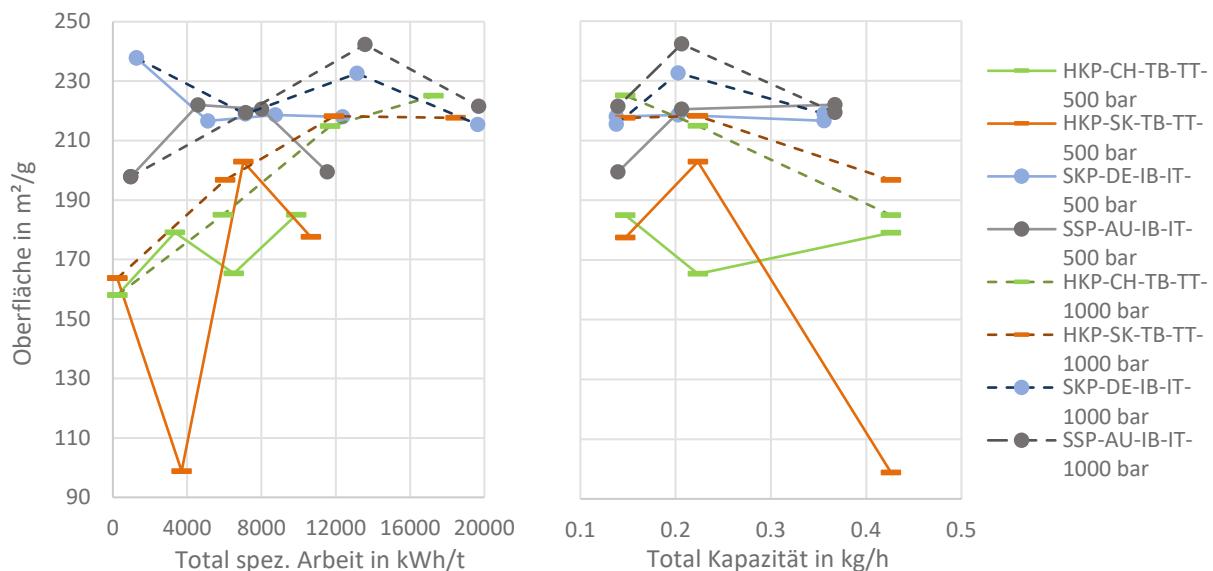


Abbildung 55: Entwicklung der spez. Oberfläche von MFC aus Laub- oder Nadelholzzellstoffen

Im Gegensatz zur spez. Oberfläche kann durch die Defibrillierung im Hochdruckhomogenizer bei allen Zellstoffen ein signifikanter Anstieg der Viskosität erreicht werden. Bei den auf Buchenholzzellstoff basierenden MFC-Proben steigt die Viskosität auf 0.01 Pas mit 500 bar und auf 0.02 Pas mit 1000 bar an. Die Nadelholzbasierten Proben verhalten sich anders. Das Ausgangsniveau ist leicht höher. Bei 500 bar verhalten sich sowohl der Sulfatzellstoff als auch der Sulfitzellstoff nahezu gleich. Die maximal erreichbare Viskosität konnte auf ca. 0.03 Pas erhöht werden. Bei 1000 bar ist der Unterschied beider Zellstoffe (SKP und SSP) leicht grösser, die maximal erreichbare Viskosität von 0.03 – 0.035 Pas, welche schon bei ca. 13'500 kWh/t erreicht wurde, kann durch einen weiteren Eintrag an spez. Arbeit nicht mehr gesteigert werden.

Dies wirkt sich auf die verfügbare Anlagenkapazität aus. Während mit dem SKP-DE-IB-IT-1000 die Viskosität von 0.03 Pas schon nach nur 2 Zyklen mit 0.36 kg/h erreicht wurde, sind mit dem SSP-AU-IB-IT-1000 nur noch 0.21 kg/h verfügbar. Wird ein Druck von 500 bar eingesetzt, dann liegt bei den MFC-Proben aus den Nadelhölzern nur noch eine Kapazität von 0.14 kg/h vor, wenn die gleiche Viskosität von 0.03 Pas erreicht werden soll. Die Viskositätsentwicklung der Buchenholzzellstoffe ist weniger effizient gegenüber den Nadelholzproben. Ein Druck von 1000 bar ist aber auch hier, von Vorteil.

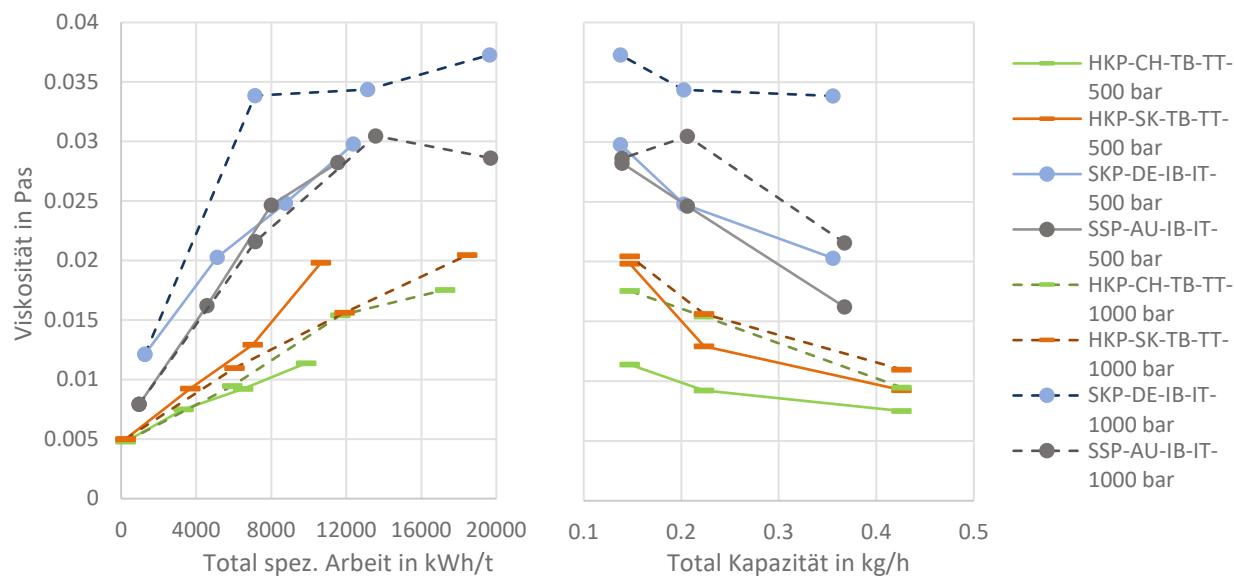


Abbildung 56: Entwicklung der Viskosität von MFC aus Laub- oder Nadelholzzellstoffen

Die Faserladung der laubholzbasierten MFC-Proben steigt von ursprünglich 50 µeqv/g auf ca. 200 µeqv/g bei 500 bar und auf ca. 220 – 250 µeqv/g bei einem Betriebsdruck von 1000 bar. Das Muster aus SSP-AU-IB-IT-1000 zeigt ein ähnliches Niveau wie die MFC-Muster aus Laubholzzellstoffen und unterscheidet sich klar von dem Vergleichsmuster mit nur 500 bar. Die MFC aus SKP entwickelt sich unabhängig vom Betriebsdruck bezgl. spez. Arbeit vergleichbar und erreicht mit fast 340 µeqv/g den höchsten Wert.

Die aus den Messpunkten interpolierten Graphen zeigen bei der Ladungsentwicklung, dass nach dem initialen Sprung vom Ausgangsmaterial nach schon 2 Zyklen der weitere Verlauf sehr flach ausgeprägt ist. Eine Ausnahme stellt das MFC-Muster SSP-AU-IB-IT-1000 dar. Dies bedeutet, dass unter Umständen der hohe Kapazitätsverlust den geringen Anstieg der MFC-Ladung wirtschaftlich nicht rechtfertigt.

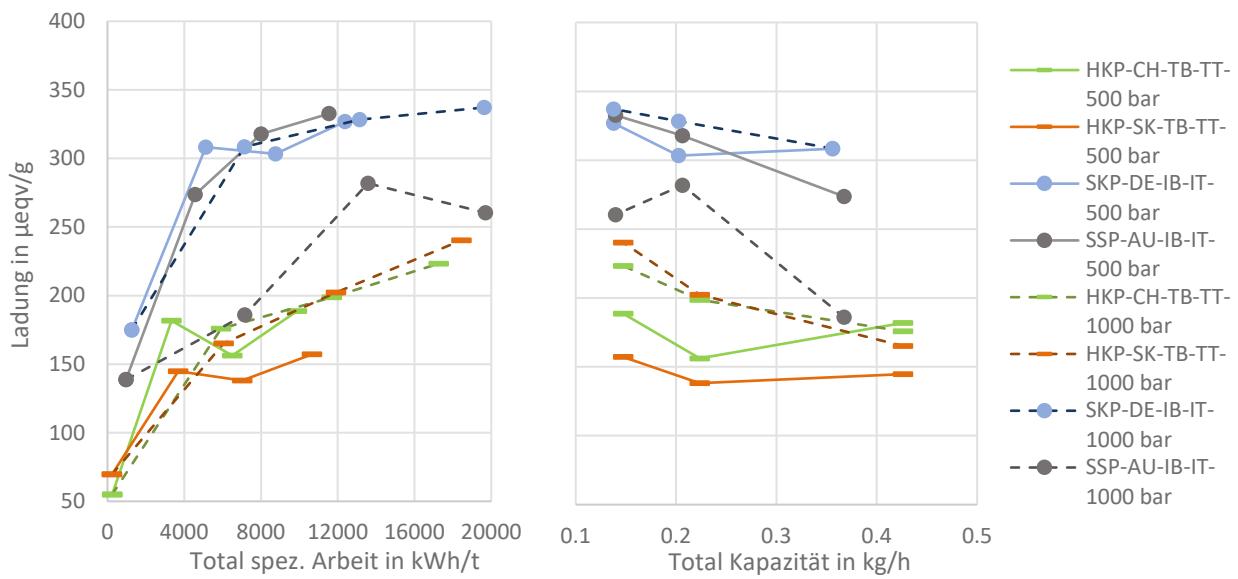


Abbildung 57: Entwicklung der Ladung von MFC aus Laub- oder Nadelholzzellstoffen

Der Aspekt Ratio der MFC Muster weist zwei Gruppen auf. Die Proben HKP-CH-TB-TT, HKP-SK-TB-TT und SSP-AU-IB-IT bewegen sich bei einem Betriebsdruck von 500 bar im Bereich von 0.25 und 0.21. Bei 1000 bar sinkt der Aspekt Ratio dieser Produkte auf bis zu 0.20 ab. Die MFC-Proben aus SKP-DE-IB-IT haben einen sehr ausgeprägten Aspekt Ratio von 0.20 bis 0.18, welcher sich nicht durch eine Änderung des Betriebsdrucks beeinflussen lässt. Abbildung 58 links zeigt, das mit sinkender Kapazität der Aspekt Ratio ebenfalls sinkt.

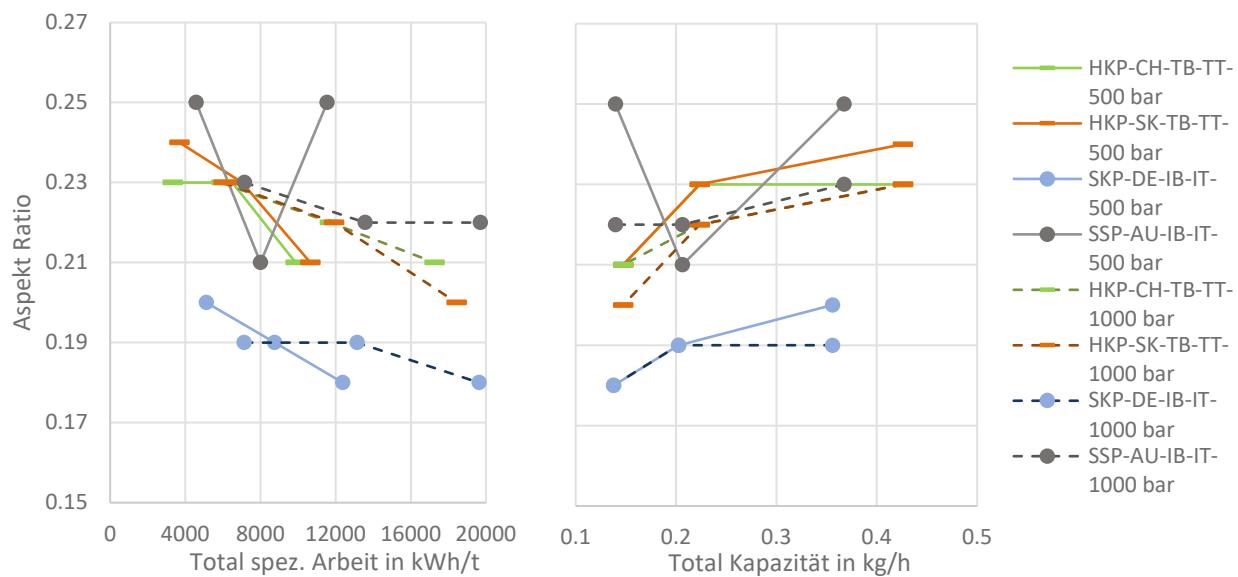


Abbildung 58: Entwicklung des Aspekt Ratio von MFC aus Laub- oder Nadelholzzellstoffen

5.7.2.5. HKP-SK aus dem Technikum im Vergleich zu HKP-SK aus der Industrie

Den Autoren ist bewusst, dass bei der Darstellung und Interpretationen von Messergebnissen, basierend auf Versuchen im Technikum die industrielle Wirklichkeit nicht exakt abgebildet werden kann. Darum ist von Interesse, eine mögliche Abweichung der Ergebnisse zwischen Technikum und Industrie zu untersuchen, um prüfen zu können, ob der potentiell vorhandene Offset willkürlich oder systematisch ist. Die dafür eingesetzten Muster stammen aus der industriellen Zellstoffproduktion der Slowakei (HKP-SK-IB-IT) und der Zellstoffherstellung aus dem Technikum mit Buchenholz aus dem gleichen Land (HKP-SK-TB-TT).

Bei der Darstellung der Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens kann gezeigt werden, dass beide MFC-Muster sowohl bei 500 bar als auch bei 1000 bar Betriebsdruck einen vergleichbaren Verlauf wie auch nahezu gleiche Endwerte erreichen. Die Entwicklung des WRV hinsichtlich verfügbarer Anlagenkapazität ist ebenfalls innerhalb der Messtoleranz als gleich anzusehen.

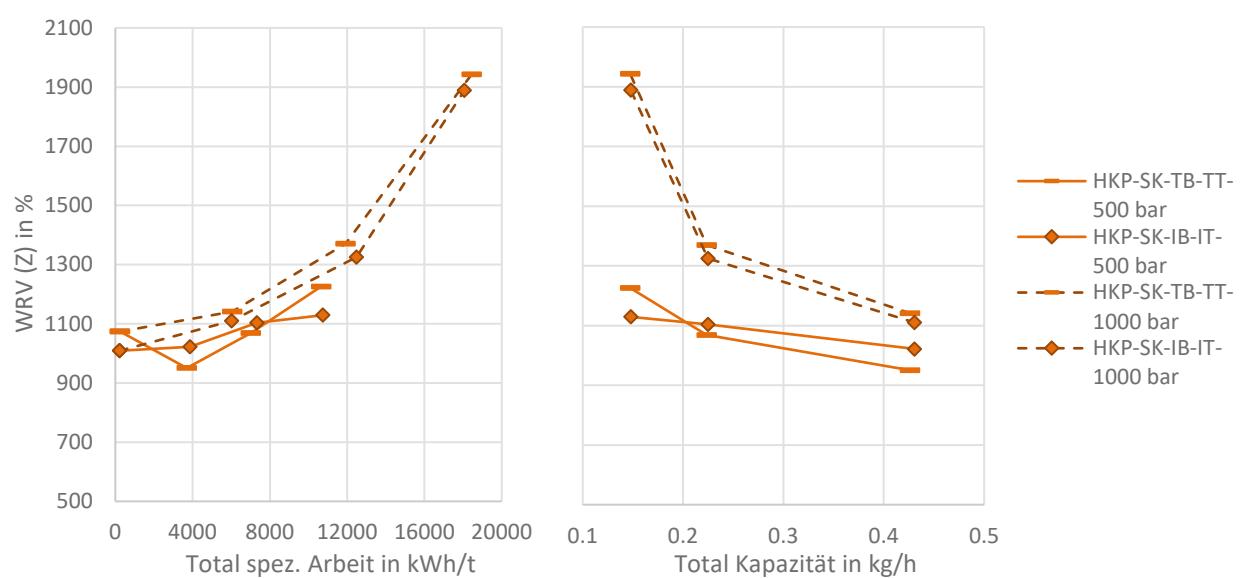


Abbildung 59: Entwicklung des WRV von MFC aus industriellem und im Technikum hergestelltem Zellstoff

Wird das Verhalten der Oberflächenentwicklung bezgl. der eingetragenen totalen spez. Arbeit betrachtet, ist das Verhalten des HKP-SK-TB-TT-500 nicht eindeutig. Bei einem Druck von 1000 bar ordnet sich das MFC-Muster, welches im Technikum produzierten Zellstoff nutzte, bei etwas höheren Werten ein. Die Differenz liegt bei ca. 20 – 40 m²/g. Die Steigung der Trendlinien zeigt leichte Unterschiede, sieht man von dem Muster HKP-SK-TB-TT-500 ab. Mit dem Zellstoff HKP-SK-TB-TT-1000 ist eine leicht bessere Kapazität erreichbar.

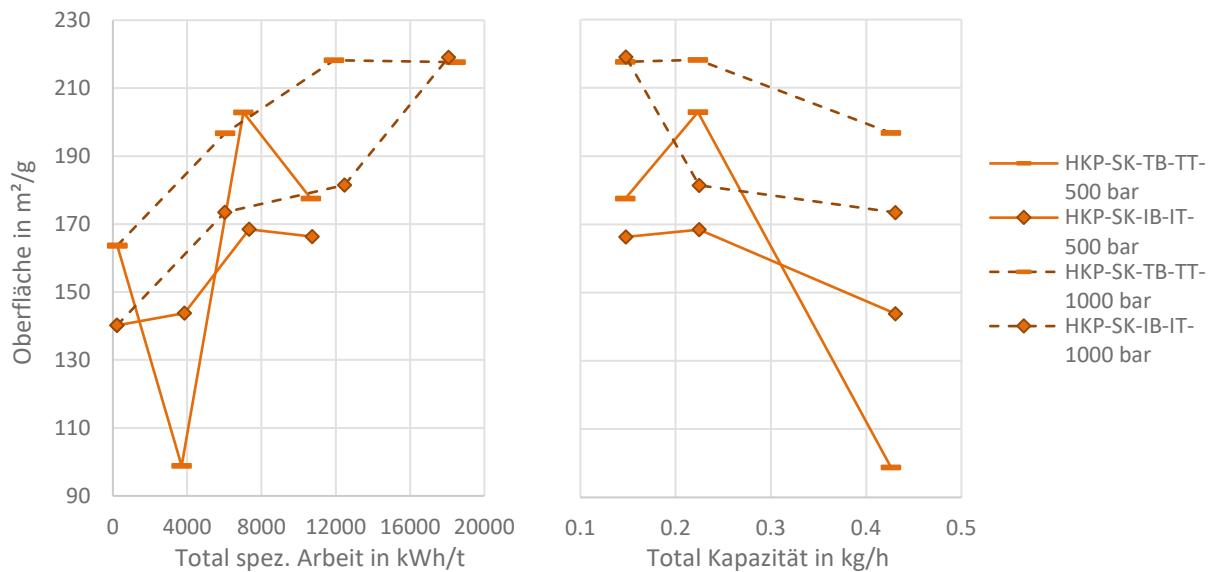


Abbildung 60: Spez. Oberfläche von MFC aus industriellem und im Technikum hergestelltem Zellstoff

Die beiden Zellstoffe zeigen bei der Viskositätsentwicklung der MFC ein unterschiedliches Niveau. Bei 500 bar weist das Muster HKP-SK-TB-TT mit 0.02 Pas den doppelten Wert zum Vergleichsprodukt (HKP-SK-IB-IT) auf. Bei 1000 bar und 18'000 kWh/t sinkt der Unterschied auf nur noch 0.005 Pas. Der Entwicklungsverlauf der Viskosität mit Bezug auf die Kapazität ist bei allen Zellstoffen ähnlich. Der Unterschied besteht im absoluten Werteniveau.

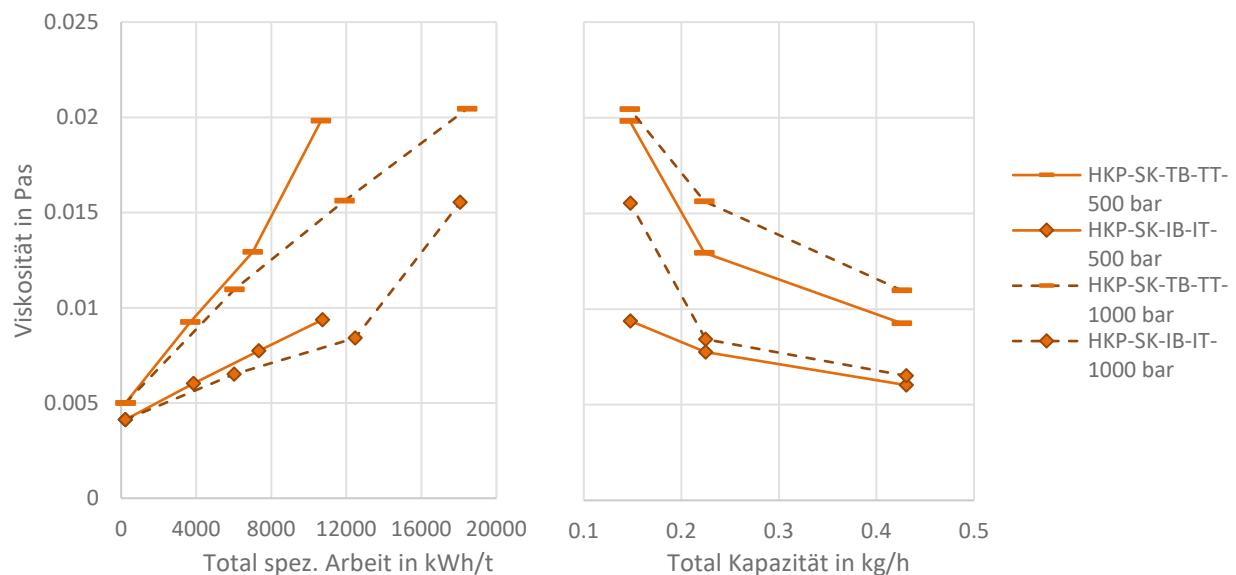


Abbildung 61: Entwicklung der Viskosität von MFC aus industriellem und im Technikum hergestelltem Zellstoff

Der Ausgangswert der MFC-Ladung ist vor der Defibrillierung für alle Muster gleich. Die Entwicklung bei 500 bar driftet dann jedoch leicht auseinander bis bei 10'000 kWh/t ein Unterschied von 100 µeqv/g erreicht wurde. Dieses Verhalten fällt bei 1000 bar nicht auf. Beide Zellstoffe verhalten

sich bei diesem Betriebsdruck innerhalb der Messschwankungen gleich. Die Entwicklung der Kapazität ist für die Muster, welche bei nur 500 bar verarbeitet wurden ebenfalls unterschiedlich. Bei 1000 bar liegen nur die Werte bei 2 Zyklen bei einer Kapazität von 0.45 kg/h auseinander.

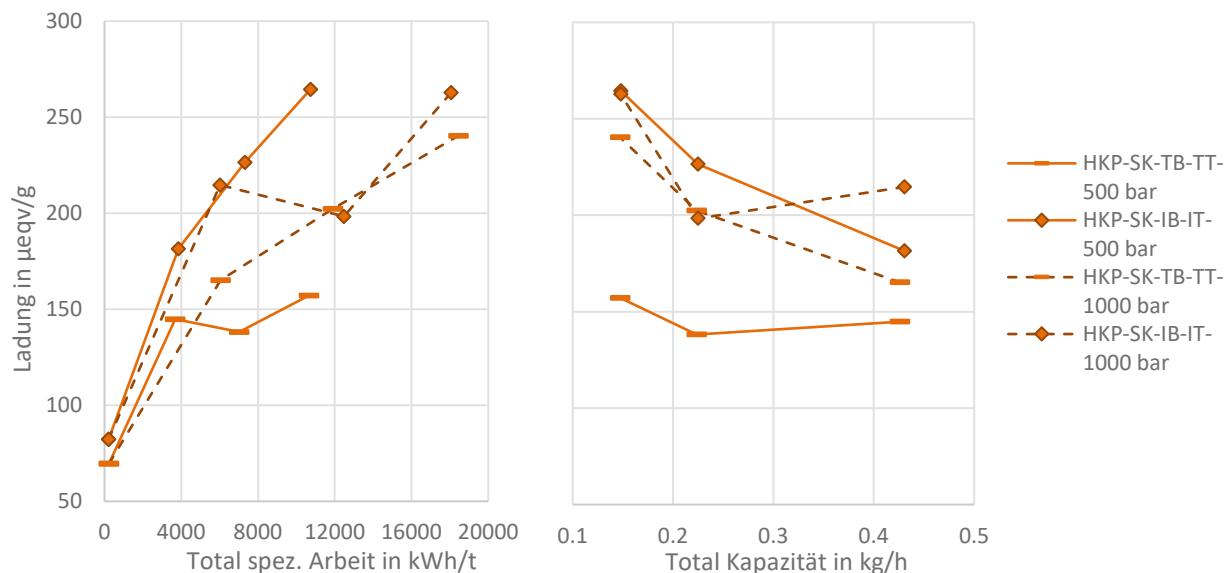


Abbildung 62: Entwicklung der Ladung von MFC aus industriellem und im Technikum hergestelltem Zellstoff

Das MFC-Muster, dessen Zellstoff industriell produziert wurde zeigt im Ausgangswert mit über 0.3 einen Aspekt Ratio, welcher ein eher partikuläres Produkt vermuten lässt. Dieser sinkt dann jedoch auf das Niveau des MFC-Musters ab, dessen Buchenholzzellstoff im Technikum produziert wurde. Die Entwicklung beider MFC Muster, welche bei einem Betriebsdruck von 1000 bar erzeugt wurden, sind bei der Entwicklung des Aspekt Ratio hingegen sehr ähnlich.

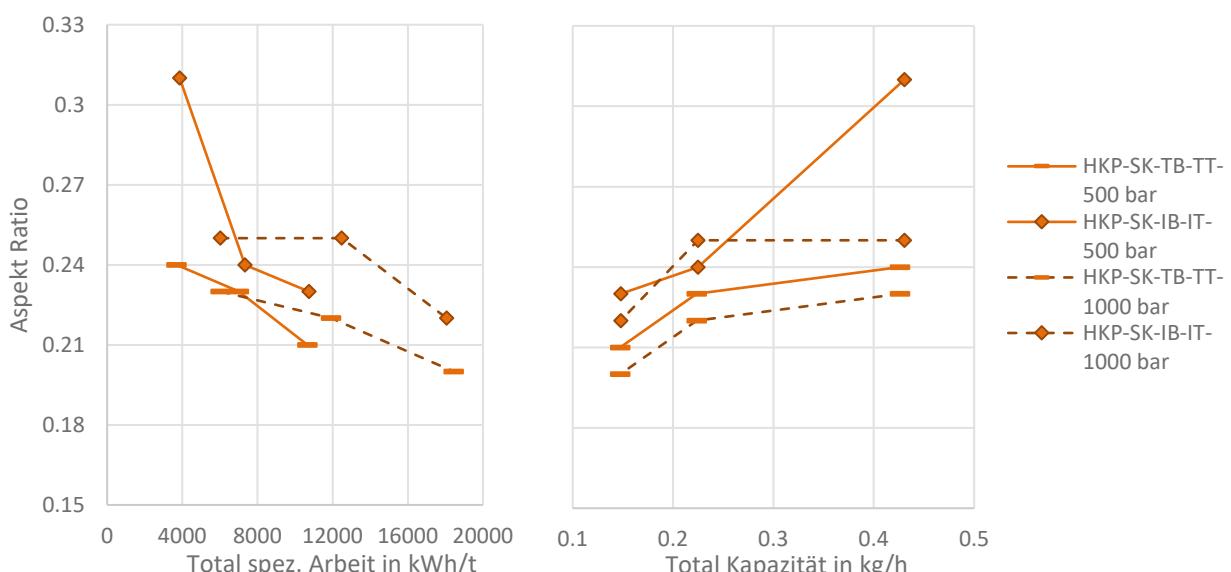


Abbildung 63: Aspekt Ratio von MFC aus industriellem und im Technikum hergestelltem Zellstoff

5.7.2.6. Einfluss der industriellen und nicht industriellen Trocknung

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Trocknung von Zellstoff zu Verhornung führt und dies die Herstellung der MFC beeinflussen kann (21). In dieser Studie wurden jedoch die im Technikum hergestellten Zellstoffe mit einem im Technikum zur Verfügung stehenden Ofen getrocknet, um die Trocknung des industriellen Prozesses zu simulieren. Mit dem Vergleich des SKP-Zellstoffs, soll nun ein möglicher Unterschied der hergestellten MFC ausgearbeitet werden, welcher möglicherweise durch die unterschiedliche Trocknung der Fasern hervorgerufen worden sein könnte.

Das Wasserrückhaltevermögen bei 500 bar und bei 1000 bar entwickelt sich bei den Mustern innerhalb der Messtoleranz. Bei der Veränderung des WRV hinsichtlich der Anlagenkapazität gibt es die schon angesprochenen Unterschiede hinsichtlich genutztem Druck, die Trocknung zeigt jedoch keinen Einfluss.

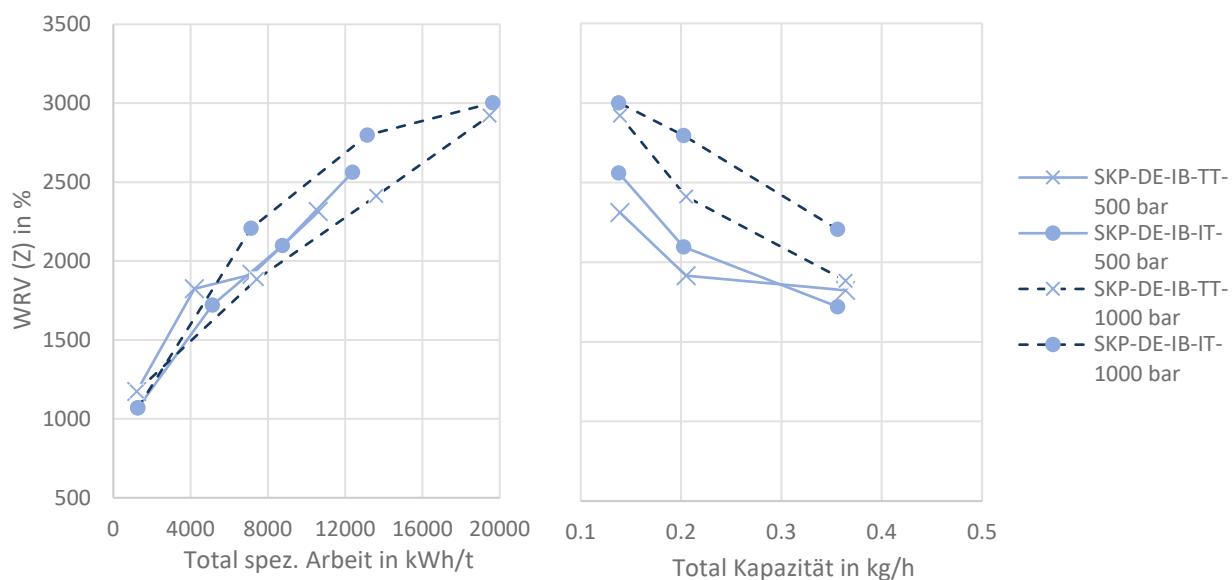


Abbildung 64: Entwicklung des WRV von MFC aus industriellem und im Technikum getrockneten Zellstoff

Die Ermittlung der Oberfläche dieser MFC-Proben zeigt ein Verhalten, welches grundsätzlich verfahrenstechnisch nicht eingeschätzt werden kann. Die Abbildung 65 zeigt, dass offensichtlich die Oberfläche nach der groben Vorzerkleinerung durch den Einsatz der totalen spez. Arbeit bei der Defibrillierung sinkt. Es muss geklärt werden, ob hier eine systematische Messungenauigkeit zu Grunde liegt. Der Effekt wirkt sich dementsprechend auch auf die Darstellung der Kapazität aus, so dass an dieser Stelle keine wissenschaftlich fundierte Aussage getroffen werden darf.

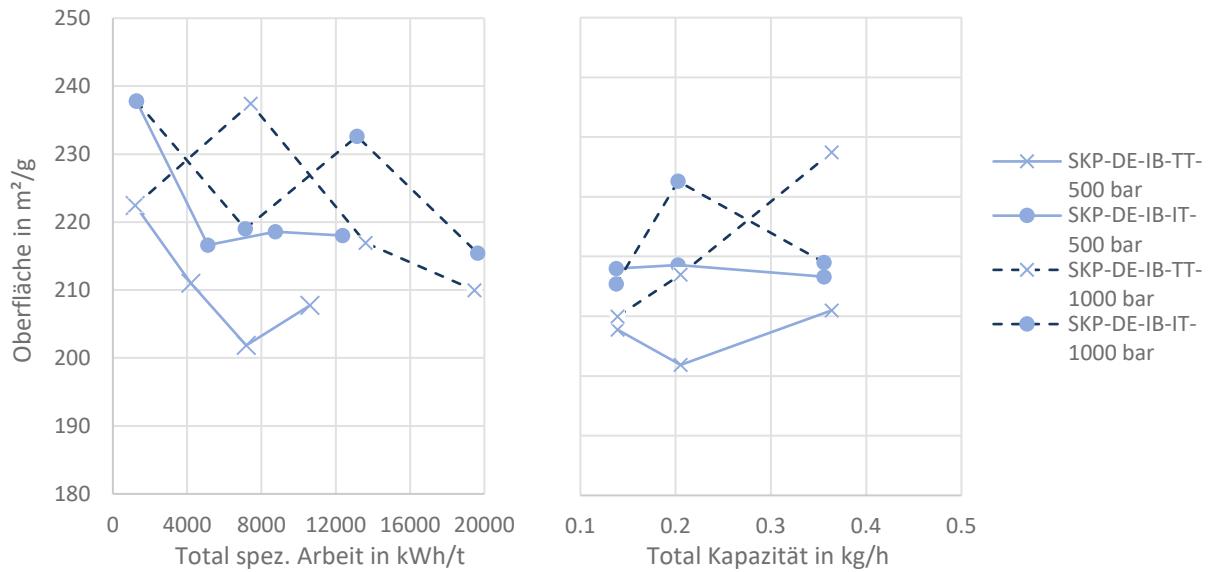


Abbildung 65: Spez. Oberfläche von MFC aus industriellem und im Technikum getrockneten Zellstoff

Die Viskosität des SKP entwickelt sich mit zunehmendem Eintrag an spez. Arbeit gut. Die Messwerte der MFC-Proben beider Zellstoffe liegen eng beieinander. Die Entwicklung der Viskosität und der damit einhergehende Rückgang der Anlagenkapazität ist bei den gemessenen Proben, mit Ausnahme des Musters bei 1000 bar und einer Kapazität von 0.45 kg/h vergleichbar.

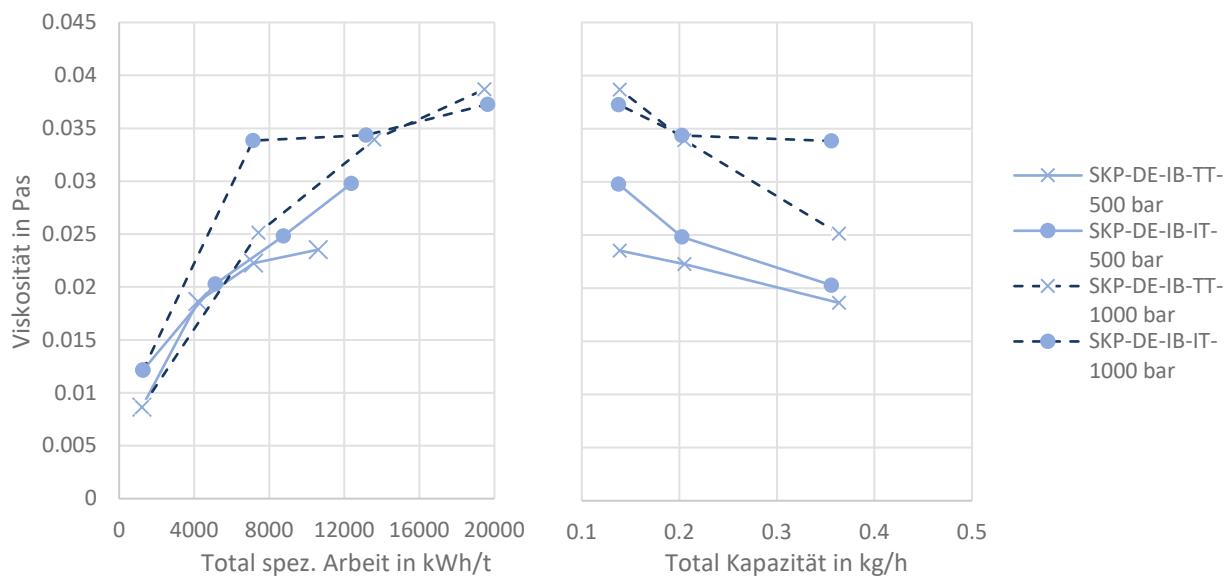


Abbildung 66: Entwicklung der Viskosität von MFC aus industriellem und im Technikum getrockneten Zellstoff

Auch die Ladung der MFC-Proben zeigt sehr ähnliche Werte bezüglich der eingetragenen spez. Arbeit. Der Endwert des Musters SKP-DE-IB-TT-500 ist etwas unter dem SKP-DE-IB-IT-500. Bei 1000 bar sind die Ergebnisse wiederum vergleichbar. Diese Aussage lässt sich auch bei der Entwicklung hinsichtlich Kapazität bestätigen. Der Anstieg der Ladung nach dem 2ten Zyklus ist nicht

nennenswert hoch, jedoch gilt das für alle MFC-Muster aus dem industriell und im Technikum getrocknetem SKP.

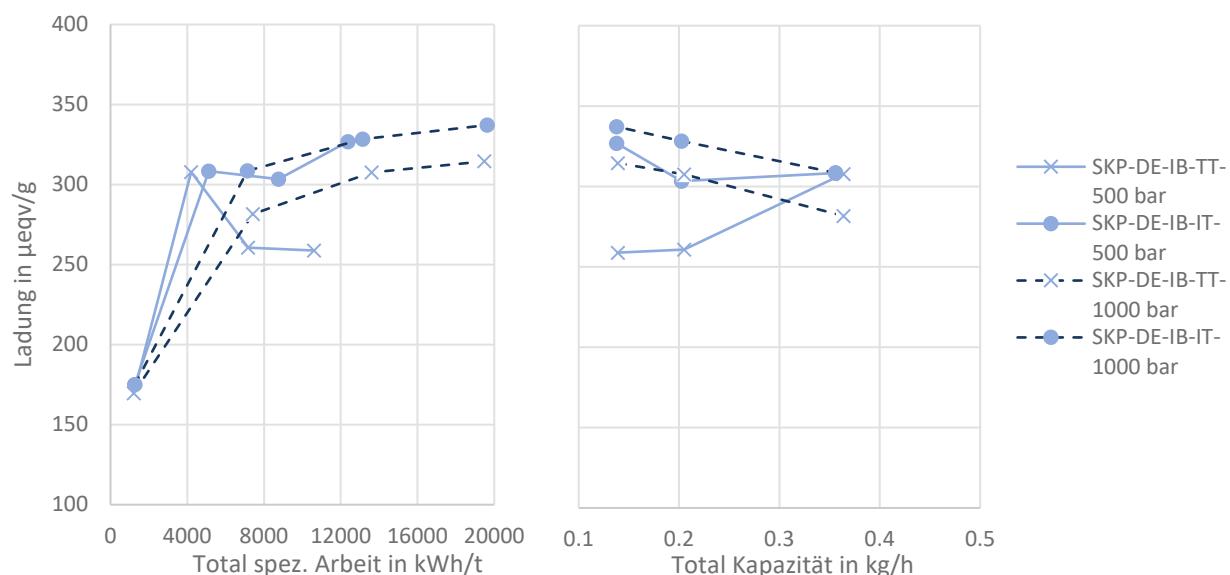


Abbildung 67: Entwicklung der Ladung von MFC aus industriellem und im Technikum getrockneten Zellstoff

Die beiden MFC-Proben zeigen für die gewählten Druckbereiche von 500 bar und 1000 bar eine sehr vergleichbare Entwicklung des Aspekt Ratio für den industriell getrockneten SKP-DE-IB-IT als auch den im Technikum getrockneten SKP-DE-IB-TT.

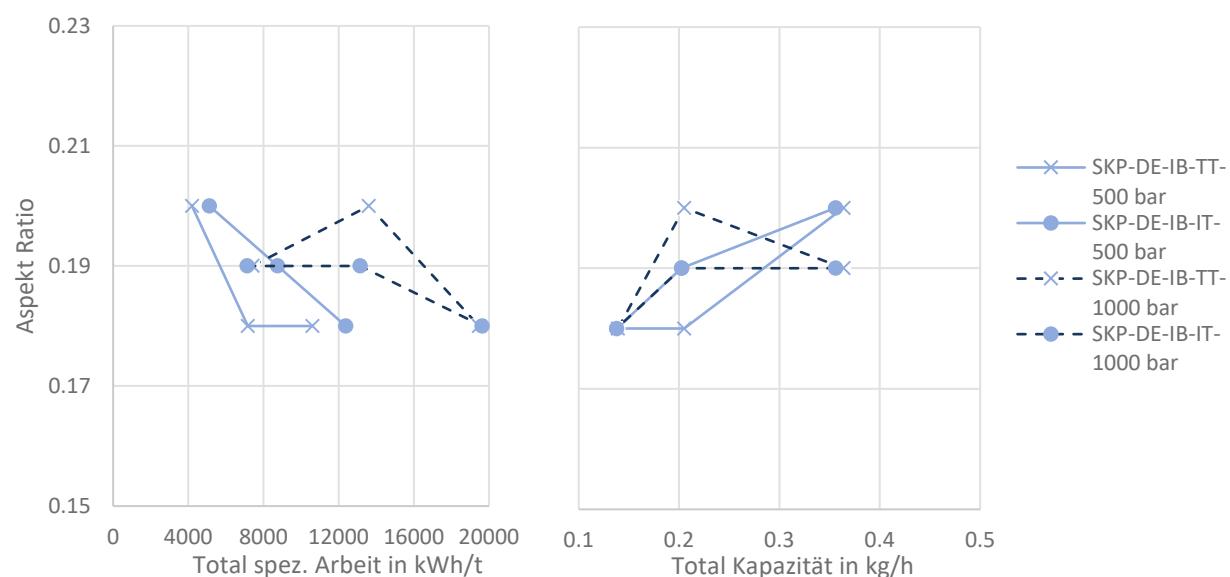


Abbildung 68: Aspekt Ratio von MFC aus industriellem und im Technikum getrockneten Zellstoff

6. Diskussion

Im vorangegangenen Kapitel sind die Ergebnisse der MFC-Eigenschaften dargestellt und erläutert worden, welche mit den genutzten Zellstoffsorten und dem hier zur Anwendung gekommenen Prozess möglich war. In der folgenden Diskussion soll erläutert werden, in wie fern Zusammenhänge zwischen den Bodeneigenschaften und der Pflanzenvegetation, den Holzbestandteilen und somit den Zellstoffeigenschaften auf die MFC-Charakteristik in Abhängigkeit der gewählten Prozessparameter bestehen.

6.1. Schweizer Buche im Vergleich zu Slowakischer Buche

Im Zentrum des Interesses galt es der Frage nachzugehen, ob es gelingt, aus Schweizer Buchenholz Mikrofibrillierte Cellulose herzustellen. Die im vorherigen Kapitel dargestellten Ergebnisse zeigen, dass dies möglich ist. Für einen Vergleich ist aus slowakischem Buchenholz ebenfalls Zellstoff und Mikrofibrillierte Cellulose hergestellt worden.

Auch wenn die Analyse der Bodenproben und Phytozoenose zwischen den beiden untersuchten Standorten klare Unterschiede gezeigt hat, ist die chemische Zusammensetzung der Hauptbestandteile der Hölzer sehr ähnlich. Der Celluloseanteil der Schweizer Buche ist um 2.2 % leicht höher, hingegen liegt der Hemicellulosengehalt der Slowakischen Buche um 1.7 % höher. In den untersuchten Buchenholzproben dominiert innerhalb dieser Gruppe die Xylose, mit einem leicht höheren Anteil beim slowakischen Buchenholz. Im Vergleich dazu entsprechen die Werte der Hemicellulose für die Nadelhölzer der Literatur (20) und bestätigen die Dominanz der Mannose (> 13 %) gegenüber der Xylose (> 6 %). Bei der Betrachtung und Interpretation der Ligninbestandteile ist sehr genau die zur Anwendung gekommene Extraktionsmethode zu beachten, was einen Vergleich der Werte mit der Literatur (16) deutlich erschwert. Zwischen den Buchenholzproben der beiden Standorte konnte kein signifikanter Unterschied in der Ligninzusammensetzung (Syringyl-Einheit und Guaiacyl-Einheit) festgestellt werden.

Für beide Holzmuster wurde eine Zellstoffkochung an der Pilotanlage durchgeführt. Die nach der Kochung erreichte Kappa-Zahl war im Schnitt um 0.3 Kappa beim Holz aus der Schweiz etwas geringer. Dies liegt absolut innerhalb einer akzeptablen Toleranz. Es konnte zudem festgestellt werden, dass bei beiden Kochversuchen die Ausbeute mit Schweizer Buchenholz nach der Sortierung mit durchschnittlich 46.7 % um 2.3 höher ausgefallen war, zieht man den Vergleich mit dem Holz aus der Slowakei.

Insgesamt weisen die gebleichten Zellstoffe aus Buchenholz einen Celluloseanteil von 67.8 % (SK) bis 70.0 % (CH), einen Hemicelluloseanteil von 19.5 % (CH) bis 22.6 % (SK) und einen

Ligninanteil von $\leq 0.10\%$ auf und liegen somit, bezüglich ihrer Anteile der chemischen Grundbausteine eng beieinander.

Bei der groben Vorzerkleinerung der Zellstoffe musste für jede Probe (HKP-CH-TB-TT und HKP-SK-TB-TT) ähnlich viel (ca. 240 kWh/t) spez. Mahlarbeit aufgewendet werden. Die erreichbare Anlagenkapazität dieser Muster ist ebenfalls mit ca. 8 kg/h vergleichbar. Der Feinstoffanteil und das Wasserrückhaltevermögen des Musters HKP-SK-TB-TT sind leicht höher im Vergleich zum HKP-CH-TB-TT.

Die Ergebnisse der MFC-Herstellung mit Schweizer und Slowakischem Buchenholzzellstoff weisen darauf hin, dass grundsätzlich bei einem Betriebsdruck von 1000 bar sowohl bessere Materialeigenschaften erzielt werden konnten als auch eine höhere Kapazität möglich gewesen ist. Die sich bei 1000 bar einstellenden Kräfte, welche für das Aufspalten der Faserbestandteile verantwortlich sind, scheinen eine mit Bezug auf den Energiebedarf effizientere Wirkung zu zeigen. Die beiden geprüften, einmal getrockneten Faserstoffe zeigen bei allen relevanten Produkteigenschaften ein sehr ähnliches Verhalten, welches innerhalb der Herstellungs- und Prüftoleranz liegt.

6.2. Getrockneter Zellstoff im Vergleich zu nicht getrocknetem Zellstoff

Die Faserstoffmuster aus Schweizer und Slowakischer Buche (HKP-CH-TB und HKP-SK-TB) weisen nach der Trocknung (HKP-CH-TB-TT und HKP-SK-TB-TT) eine Reduktion der Faserwanddicke um ca. $1 - 2 \mu\text{m}$ auf, sowie eine dadurch hervorgerufene Reduktion der Coarseness. Beim Zellstoff aus never-dried Schweizer Buchenholz ist der Energiebedarf für die grobe Vorzerkleinerung mit 60 kWh/t leicht höher als once-dried. Bei dem Muster aus Slowakischem Buchenholzzellstoff ist kein Unterschied erkennbar. Dafür kann das Muster aus Schweizer Buchenholzzellstoff, welches niemals zuvor getrocknet wurde, einen höheren Feinstoff wie auch ein höheres Wasserrückhaltevermögen aufweisen. Der Feinstoffanteil und das Wasserrückhaltevermögen der Slowakischen Zellstoffmuster sind von der Trocknungsgeschichte unabhängig. Der positive Einfluss des Betriebsdrucks von 1000 bar auf die maximale Werteeentwicklung konnte auch in dieser Versuchsgruppe festgestellt werden. Insgesamt lagen jedoch alle Proben bei den geprüften Eigenschaften eng beieinander. Das Faserstoffmuster HKP-CH-TB-1000 zeigt hingegen eine teils effizientere Entwicklung welche sich beim WRV, der Viskosität und der Ladung bemerkbar macht. Dieses Verhalten konnte jedoch mit keiner in dieser Studie gemessenen Eigenschaften in Korrelation gebracht werden.

6.3. Einfluss der Bleiche auf die Herstellung von MFC aus HKP-Zellstoff der Schweiz

Die Kappa-Zahl des ungebleichten Zellstoffs lag mit 16.7 – 17 deutlich über dem Kappa-Wert des gebleichten Zellstoffs von 0.6 – 0.7. Der Weissgrad konnte durch die Bleiche von 65.9 – 66.8 auf 87.2 bis 87.5 erhöht werden.

Nach der Bleiche kann eine Zunahme des Kink-Index, des Curl-Index und des Feinstoffanteils festgestellt werden.

Der Celluloseanteil des ungebleichten Buchenholzzellstoffs aus Schweizer Buchenholz weist mit ca. 68 % gegenüber dem gebleichten Zellstoff mit 70.0 % (CH) einen geringfügigen Unterschied auf. Leicht höher fällt beim ungebleichten Muster (21.2 % (CH)) der Hemicellulosenanteil zum gebleichten Zellstoff (19.5 % (CH)) und natürlich auch der Restligningehalt des ungebleichten Zellstoffs (ca. 2.4 %) zum gebleichten Muster mit 0.1 % aus. Bei der groben Vorzerkleinerung des ungebleichten und gebleichten Buchenholzzellstoffs aus Schweizer Buchenholz ist kein Unterschied zwischen den Zellstoffproben hinsichtlich gesamter spez. Mahlarbeit und Kapazität erkennbar. Der Feinstoff des gebleichten Musters ist mit 38 % höher (HKP-CH-TUB ist 33 %). Unerwartet hoch, ist das Wasserrückhaltevermögen des HKP-CH-TUB mit 232 % (HKP-CH-TB1 ist 75 %). Möglicherweise überkompensiert der höhere Hemicellulosenanteil des ungebleichten Zellstoffmusters seinen doch höheren Restligningehalt, was somit zu dem deutlich höheren Wasserrückhaltevermögen führt. Wird die MFC-Herstellung bei 1000 bar betrieben, können in diesem Vergleich höhere Werte für z.B. das WRV, die Oberfläche, die Viskosität und Ladung erreicht werden oder es ist ein geringerer totaler spez. Arbeitsaufwand nötig, um einen vergleichbaren Eigenschaftswert zu entwickeln. Die Anlagenkapazität zeigt bei 1000 bar ebenfalls einen Vorteil. Das hohe Wasserrückhaltevermögen des HKP-CH-TUB gegenüber dem HKP-CH-TB bei der groben Vorzerkleinerung hat sich bei der Herstellung der MFC ebenfalls bestätigt. Auch die Entwicklung der Oberfläche und der Faserladung ist mit dem ungebleichten Zellstoff deutlich besser verlaufen. Die Viskosität ergibt leider kein klares Bild. Für das bessere Ergebnis der ungebleichten Buchenholzzellstoffmuster gibt es zwei Hypothesen. Zum einen bringt das Restlignin möglicherweise eine Ladung mit, welche bei der Defibrillierung eine bessere Separierung der Fibrillen ermöglicht. Zum anderen könnte der Restligningehalt helfen bei einer definierten Defibrillierung die Faserintegrität nicht zu schnell zu verlieren. Es konnte anhand dieses Vergleichs gezeigt werden, dass aus einem ungebleichten Zellstoff auch eine MFC mit guten bzw. teils besseren Eigenschaften hergestellt werden kann.

6.4. Vergleich MFC aus Laubholzzellstoffen mit den Nadelholzzellstoffen

Im Vergleich zu den untersuchten Nadelholzproben enthalten die Laubholzproben einen geringeren Hemicellulosenanteil als auch einen leicht höheren Ligninanteil. Bei den Nadelholzproben fällt

auf, dass diese zu über 97 % aus Guaiacyl-Einheiten aufgebaut sind. Die Anteile beim Buchenholz liegen bei nur ca. 28 %. Bei den Nadelhölzern wurden geringe Anteile der p-hydroxyphenyl-Einheit (H-Einheit) nachgewiesen. Dass der Hemicellulosenanteil der Nadelhölzer höher als der Laubhölzer ist, erschliesst sich so nicht aus der Literatur (17). Die Anteile der Hemicellulose, dargestellt in Abbildung 27 sind für Laub- und Nadelhölzer schlüssig. Der Weissgrad aller Zellstoffe lag im Bereich von 85.4 bis 87.9. Wie erwartet, ist die Faserlänge der Nadelhölzer (2243 – 2433 µm) deutlich von denen der Laubholzzellstoffe (767 – 778 µm) zu unterscheiden. Auch die Faserwanddicke und die Coarseness-Werte sind über den Werten der Buchenholzzellstoffe. Die Werte für den Kink- und den Curl-Index sind wiederum mit den Zellstoffen aus dem Technikum vergleichbar, jedoch höher, als das Buchenzellstoffmuster aus industrieller Produktion. Der Feinstoffanteil ist geringer, sieht man von der Sulfitzellstoffprobe ab. Der Celluloseanteil aller Nadelholzzellstoffe übersteigt denjenigen der Laubholzzellstoffe. Der Anteil lag für die Sulfatzellstoffproben bei ca. 73 – 75 % und für die Sulfitzellstoffprobe bei fast 80 %. Jedoch war mit nur ca. 14 % der Hemicellulosenanteil der Sulfitzellstoffprobe gegenüber den Sulfatzellstoffen mit ca. 19 % geringer. Bei allen Nadelholzzellstoffmustern war nahezu kein Restlignin mehr nachweisbar. Gegenüber den Nadelholzzellstoffen wiesen die Buchenzellstoffmuster einen leicht höheren Carboxylgruppenanteil auf.

Der Bedarf an spez. Mahlarbeit für die Nadelholzzellstoffe war in diesem Vergleich zwischen 3.2 bis 5.8-mal höher als bei den Laubholzzellstoffen. Dies kann mit der höheren Ausgangsfaserlänge erklärt werden, welche hier ein Nachteil der Nadelholzzellstoffe ist. Auch der maximal erreichbare Feinstoffanteil bleibt mit den Nadelholzzellstoffen hinter den Laubholzzellstoffproben zurück. Dies kann daran liegen, dass das gewählte Mahlgarniturdesign weniger für Nadelholzzellstoffe als für Laubholzzellstoffe geeignet ist. Im Mittel ist es aber gelungen, mit den Nadelholzzellstoffen ein Wasserrückhaltevermögen von ca. 230 % zu erreichen, was mit den gebleichten Laubholzzellstoffproben (132 % WRV im Mittel) nicht möglich war. Der Grund ist sicher nicht im Hemicelluloseanteil zu suchen, da dieser gleich oder sogar geringer gegenüber den Laubholzzellstoffen ist. Eventuell ist eine deutliche innere Defibrillierung der Nadelholzfasern durch deren dickere Faserwand möglich, was das höhere WRV zur Folge hat. Gestützt wird diese These auch durch die sehr hohe spezifische Oberfläche der Nadelholzzellstoffe schon nach der groben Vierzerkleinerung, welche auch durch eine Behandlung im Hochdruckhomogenizer bei 1000 bar nicht mehr signifikant gesteigert werden konnte. Hinsichtlich der MFC-Eigenschaften konnte mit den Nadelholzzellstoffen eine optimalere Werteeentwicklung beim Wasserrückhaltevermögen, der Viskosität, der Ladung und des Aspekt Ratio festgestellt werden. Da die chemischen Bestandteile der Zellstoffe ähnlich sind, lässt sich vermuten, dass die Faserwanddicke und/oder die Faserladung eine nicht unerhebliche Rolle bei den Defibrillierungsvorgängen spielt.

6.5. Zellstoff HKP-SK aus dem Technikum im Vergleich zu HKP-SK aus der Industrie

Bei der Betrachtung der Anteile chemischer Bestandteile der Zellstoffe in Abbildung 30 fällt auf, dass diese im Technikum gegenüber den in der Industrie produzierten Zellstoffen, auf identische Werte reproduziert werden konnte. Wird die Fasermorphologie der Zellstoffe des im Technikum hergestellten Slowakischen Buchenholzzellstoffe mit einem in der Slowakei produzierten Buchensulfatzellstoff verglichen, ist erkennbar, dass für den industriell produzierten Zellstoff der Wert für die Faserlänge höher, die Faserdicke jedoch geringer ist, was zu einer Reduzierung der Coarseness führt. Die Messwerte für den Kink- und den Curl-Index sind unter denen des Technikumszellstoffs. Dies ist auf eine z.B. schonendere Faserbehandlung, insbesondere in den Anlagenteilen im Hochkonsistenzbereich, zurückzuführen.

Bei der groben Vorzerkleinerung zeigte sich, dass eine Kürzung der Faserlänge auf ≤ 0.36 mm mit dem industriell hergestellten Buchenholzzellstoff mit nur 218 kWh/t und gleichzeitig einer Kapazität von 10 kg/h möglich gewesen ist. Der zum Vergleich herangezogene Buchenholzzellstoff aus dem Technikum benötigte bei einem Einsatz von 240 kWh/t spez. Mahlarbeit mehr Zeit, so dass die Kapazität der Anlage nur auf 8 kg/h kam. Messwerte wie z.B. der Entwässerungswiderstand und das Wasserrückhaltevermögen zeigen jedoch im Vergleich, dass die Eigenschaften des HKP-SK-IB-IT (68 SR und 84 % WRV) dem des HKP-SK-TB-TT (80 SR und 135 % WRV) unterlegen sind.

Der im Technikum und in der Industrie hergestellte Buchenholzzellstoff zeigte bei der Produktcharakterisierung während und am Ende des MFC-Herstellungsprozesses, keine nennenswerten Unterschiede. Offensichtlich sind die morphologischen Eigenschaften (Faserlänge, Faserdicke, Kink- und Curl-Index) der Muster immer noch so nahe beieinander, dass sie bei der Herstellung der MFC in dem an dieser Stelle vorgefundenen Rahmen nur eine untergeordnete Rolle einnehmen. Bei einem Betriebsdruck von 1000 bar konnten auch hier bessere Werte der Produkteigenschaften erreicht werden.

6.6. Industrielle Trocknung versus Technikumtrocknung bei Nadelholzsulfatzellstoff

Um der Fragen nachzugehen, inwiefern die im Technikum zur Anwendung gekommene Trocknung zu Faserstoff führt, welcher mit der in der Industrie zur Anwendung gekommenen Trocknung vergleichbar ist, wurde ein niemals getrockneter Zellstoff (SKP-DE-IB) im Technikum getrocknet (SKP-DE-IB-TT) und mit dem Faserstoff aus der Industrie (SKP-DE-IB-IT) verglichen. Bei den morphologischen Kenngrößen fällt lediglich auf, dass die Faserdicke des im Technikum getrockneten Zellstoffs mit 1 μm etwas geringer ausfällt. Zudem weist der im Technikum getrocknete Zellstoff eine höhere Fasercoarseness auf. Bei der groben Vorzerkleinerung konnte mit dem SKP

zwischen industrieller Trocknung und einer Trocknung im Technikum kein Einfluss auf die Kapazität und der spez. Mahlarbeit festgestellt werden. Auch die Faser- und Suspensionseigenschaften liegen innerhalb eines sehr engen Bereichs beieinander. Gleiches gilt bei den dargestellten Ergebnissen der geprüften MFC-Eigenschaften. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass diese Analyse auf einen Zellstoff zutrifft, welcher als Platten hergestellt wurde. Den Einfluss einer sog. Flash-Trocknung müsste in einer nachführenden Arbeit geklärt werden.

6.7. Vergleich Sulfatzellstoff (SKP-DE-IB-IT) - Sulfitzellstoff (SSP-AU-IB-IT)

Die Analyse der Fasermorphologie zeigt im Vergleich, dass die mittlere Faserlänge des Sulfitzellstoffs mit 2243 µm gegenüber dem Sulfatzellstoff mit 2383 – 2433 µm geringer ist. Die Coarseness der Sulfitzellstoffprobe ist um fast den doppelten Wert höher, als die Zellstoffmuster aus Nadelholzsulfatzellstoff. Zudem ist der Anteil gebrochener Fasern mit 36.7 % der höchste im gesamten Versuchsvergleich. Der Celluloseanteil der Sulfitzellstoffprobe war mit ca. 80 % gegenüber ca. 74 % deutliche höher als beim Sulfatzellstoff. Hingegen fiel mit ca. 14 % der Hemicelluloseanteil deutlich geringer aus (Beim Sulfatzellstoff ca. 19 %). Bei den Zellstoffmustern konnte kein Unterschied im Carboxylgruppenanteil festgestellt werden. Um die Faserlänge von ≤ 0.36 mm zu erreichen, wird mit dem Sulfitzellstoff deutlich weniger spez. Mahlarbeit benötigt. Dies wurde so erwartet und entspricht den Ergebnissen aus der Literatur. Da die Kochsäure die Faser von der Mittellamelle her angreift, ist zum Teil die Primärwand der Faser schon geschwächt oder gar nicht mehr vorhanden. Dies ist bei einem Sulfatzellstoff nicht der Fall, da die Kochlauge die Fasern vom Lumen her aufschliesst. Für die Betrachtung der Unterschiede bei der MFC-Herstellung sei auf die Abbildung 54 bis Abbildung 58 verwiesen. Die Entwicklung des WRV und der spez. Oberfläche verläuft in Abhängigkeit der gesamten spez. Arbeit vergleichbar. Bei der MFC-Viskosität konnten jedoch höhere Werte mit dem Sulfatzellstoff bei 1000 bar erreicht werden. Gleichzeitig lag die Ladung der Suspension der Sulfitzellstoffprobe mit 1000 bar Betriebsdruck deutlich unter den Werten der anderen Muster. Dasselbe auch mit dem Sulfitzellstoff, welcher bei nur 500 bar zu MFC verarbeitet wurde. Dieser Unterschied ist so nicht schlüssig. Die Entwicklung des Aspekt Ratio eines Sulfitzellstoffs ist eher mit den Buchenzellstoffen vergleichbar und zeigt höhere Werte um 0.21 bis 0.25. Mit dem Nadelholzsulfatzellstoff sind Aspekt-Ratio-Werte von nur noch 0.18 erreicht worden, also ein viel deutlicheres Längen-Dicken-Verhältnis. Die Sulfitzellstoffprobe scheint eine geringere Faserintegrität aufzuweisen, was diesen Unterschied erklären könnte.

7. Schlussfolgerung

Für diese Studie wurden Holzmuster aus dem Schweizer Wald und dem Slowakischen Wald entnommen, in einem Technikum zu Zellstoff und final zu Mikrofibrillierter Cellulose verarbeitet. Dabei sind der Waldboden und die Phytozoenose, der chemische Aufbau des Holzes und des Zellstoffs analysiert worden. In die Bewertung der Eigenschaften der Mikrofibrillierten Cellulose sind zudem ein industriell hergestellter, gebleichter Buchenholzsulfatzellstoff, ein gebleichter Nadelholzsulfatzellstoff und ein gebleichter Nadelholzsulfitzellstoff einbezogen worden. Die Produktion des Buchenholzsulfatzellstoffs aus den Holzproben der Schweiz und der Slowakei stellte kein Problem dar. Trotz der signifikant unterschiedlichen Waldbedingungen konnten vergleichbare Zellstoffe produziert werden, wie die chemische und morphologische Analyse zeigt. In der Studie kann zudem dargestellt werden, dass sich der im Technikum produzierte Zellstoff nicht von einem in der Industrie hergestellten Zellstoff unterscheidet. Gleiches gilt für die Trocknung. Die Ergebnisse der MFC-Herstellung in einem zweistufigen Prozess ohne chemische oder biologische Hilfsmittel zeigen, dass aus den Buchenholzzellstoffen sowohl der Schweiz als auch der Slowakei eine Mikrofibrillierte Cellulose produziert werden kann. Bei allen Proben ist festzustellen, dass der gewählte Betriebsdruck einen Einfluss auf die maximal zu erreichende Ergebnisausprägung hat, so dass die Einstellung auf 1000 bar zu bevorzugen ist. Unerwartet zeigen die Ergebnisse im Vergleich, dass ein ungebleichter Buchenholzzellstoff zu noch besseren Ergebnissen der MFC-Eigenschaften führen kann. Da heute vermehrt Nadelholzzellstoffe bei der MFC-Produktion eingesetzt werden, wurde an dieser Stelle ebenfalls ein Vergleich zwischen den Buchenholzzellstoffen und den Nadelholzzellstoffen angestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Nadelholzzellstoffe bei allen bewerteten MFC-Eigenschaften besser abschneiden als Buchenholz, aber zur Erzielung dieser Eigenschaften eine massive höhere spez. Mahlarbeit eingesetzt werden musste.

Stand beim Vergleich des gebleichten und ungebleichten Buchenholzzellstoffs noch das Restlignin im Verdacht, einen Einfluss auf die MFC-Qualität zu haben, kann dies bei den Nadelholzzellstoffen nicht der Fall sein. Eine mögliche Erklärung könnte eventuell die Faserwanddicke sein, welche sich deutlich von den Buchenholzzellstoffen unterscheidet. Durch eine erhöhte Faserwanddicke bleibt die Faserintegrität über eine lange Phase der Defibrillierung erhalten, so dass das Heraustrennen der Faserfibrillen kontrollierter von Statten gehen kann. Stützen würde diese These das leicht schlechtere Verhalten des Nadelholzsulfitzellstoffs, welcher aber immer noch bessere Eigenschaften liefert, als die Buchenholzzellstoffe. Bei diesem Zellstoff ist aber genau diese Integrität der Faser durch die Einwirkung der Kochsäure von der Mittellamelle respektive der Primärwand her, stärker beeinträchtigt. Ein ebenfalls nicht zu vernachlässigender Parameter ist die Faserladung. Je höher diese Ladung ist, desto stärker stoßen sich die anionisch geladenen Fibrillen ab und desto besser verläuft die Defibrillierung.

Für die Anwendung der MFC in der vom Kunden gewünschten Applikation ist schlussendlich immer die genaue Abstimmung auf die geforderten Bedürfnisse relevant. Diese könnten in Zukunft auch von einer Mikrofibrillierten Cellulose auf der Basis von Schweizer Buchenholzzellstoff befriedigt werden. Darum kann dieser Faserstoff als wertvolle Ergänzung des MFC-Produktespektrums angesehen werden.

8. Handlungsempfehlungen

Die Studie beschreibt den Einsatz von Schweizer Buche zur Herstellung von Microfibrillierter Cellulose aus gebleichtem und noch besser aus ungebleichten Buchenzellstoff als gut bis sehr gut geeignet. Je nach Anwendung zeigt die Faser der Buche bessere und gute Einsatzbereiche auf einer äußerst attraktiven Ebene der stofflichen Nutzung.

Aus den identifizierten Stärken der Buchenfaser und der daraus weiterverarbeiteten Microfibrillierten Cellulose ergeben sich mit der Vielfalt von Anwendungsmöglichkeiten von MFC interessante Entwicklungspotentiale für die Schweizer Wirtschaft. Herstellung und Verwendung von MFC in ihrer gesamten Vielfalt eröffnen der Schweizer Wirtschaft den Zugang zur biologischen Transformation der industriellen Produktion mit hohem Wertschöpfungspotential. Und das geht sehr gut mit bisher wenig wertschöpfend genutztem Buchenholz.

Damit diese Entwicklung ihren weiteren Verlauf nehmen kann, wird empfohlen, die notwendigen Schritte zur Umsetzung schnell und mutig anzupacken:

Dazu ist es dringend notwendig,

1. die Voraussetzung zur Gewinnung von Zellstoff aus Buche in der Schweiz zu schaffen
2. dazu wird die Durchführung einer Machbarkeitsprüfung zur Errichtung dezentraler, integrierter und hoch wertschöpfender Bioproduktewerke in der Schweiz empfohlen, und
3. die Einrichtung eines ausseruniversitären Design Research Instituts, das sich ausschließlich um die Umsetzung von universitären Erkenntnissen innovativer Grundlagen- und Anwendungsforschung im Bereich der Bioökonomie, der Biotechnologie und der Holzchemie kümmert. Ziel ist es, die technologische Reife einer Entwicklung massiv zu beschleunigen und neue innovative Produkte mit hoher Wertschöpfung in der Schweiz viel schneller auf den Markt zu bringen.

LITERATUR

1. **Zimmermann, N.E.; Schmatz, D.R., Gallien I.; Körner, C.; HuBer, B.; Frehner, M.; küchler, M.; PsoMas, a.**, 2016: *Baumartenverbreitung und Standorteignung*. In: Pluess, A.R.; Augusin, S.; Brang, P. (Red.), *Wald im Klimawandel. Grundlagen für Adaptationsstrategien*. Bern, Bundesamt für Umwelt BAFU; Birmensdorf, Eidg. Forschungsanstalt WSL. Bern, Stuttgart, Wien, Haupt.
2. **Bundesamt für Statistik, BFS**. Interaktive Statistikdatenbank. Holzernte in der Schweiz, in m³, Forststatistik [Online] <https://www.bfs.admin.ch/bfs/de/home/statistiken/kataloge-datenbanken/daten.html>.
3. **Lehner, L.**, .bwc, 2017: *Strategien für die Wald und Holzwirtschaft in der Schweiz*, Vortrag HAFL, Zollikofen vom 24. Oktober 2017.
4. **Cowie, J, Wegner, T.H und Bilek, E.M.** *Market projections of cellulose: nanomaterial-enabled products – Part 2: Volume estimates*. 2014. S. 57-60.
5. **Lehner, L.; .bwc** 2019: *Bioproduktewerk Schweiz, Übersicht zu Anforderungen und Voraussetzungen für eine Machbarkeitsprüfung*; Im Auftrag des Bundesamts für Umwelt, BAFU
6. **Nechyporchuk, O, Belgacem, N und Bras, J.** *Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances*. 2016. S. 2-25.
7. **Comptoir des Bois de Brive, IP.** *Chips Specifications*.
8. **Antonovic, A und Baricevic, D.** *Soil chemical composition investigation and phytocoenological research of beech forests at Switzerland and Slovakia localities*. 2019.
9. **Burnet, A.** *Test Report No 16.1176/1 - Manufacture of beech pulps at pilot scale for the production of microfibrilled cellulose*. s.l. : Centre Technique Du Papier, 2018.
10. **Méchin, V, et al.** *Impact of the Brown-Midrib bm5 Mutation on Maize Lignins*. 2014. S. 5102–5107.
11. **Sabourin, M.** *Energy savings in TMP using High Efficiency Refining*. Appleton : Tappi Forum on Energy, 2006.
12. **Homogenizers.GEA.**[Online]
<https://www.gea.com/en/productgroups/homogenizers/index.jsp>.
13. **Wolfinger, T.** *Dreidimensionale Strukturanalyse und Modellierung des Kraft-Dehnungsverhaltens von Fasergefügen*. 2016.

14. Brunauer, S, Emmett, P.H und E, Teller. *Adsorption of gases in multimolecular layers.* 1938. S. 309.
15. Issa, M, et al. *Physical characterization of multiparticulate systems.* s.l. : Braz. J. Pharm. Sci., 2017. S. 5.
16. Antonovic, A. *Influence of sampling location on content and chemical composition of the beech native lignin (Fagus sylvatica L.).* s.l. : Periodicum biologorum, 2010. S. 327-332.
17. Blechschmidt, J. *Taschenbuch der Papiertechnik.* s.l. : Hanser, 2013. S. 58.
18. Sjödström, E. *Wood Chemistry, fundamentals and Applications - Second Edition.* San Diego : Academic Press, 1993.
19. Sixta, H. *Handbook of Pulp - Volume 1.* s.l. : Wiley-VCH, 2006.
20. Fengel, D und Wegener, G. *Wood—Chemistry, Ultrastructure, Reactions - 2nd Edition.* Berlin : Walter de Gruyter, 1989.
21. Banik, G und Brückle, I. *Paper and Water: A Guide for Conservators .* s.l. : Routledge, 2011.

ANHANG

Anhang 1 – Bericht Zagreb : Soil chemical composition investigation and phytocoenological research of beech forests at Switzerland and Slovakia localities.....

Anhang 2 – Bericht CTP : Test Report No 16.1176/1 - Manufacture of beech pulps at pilot scale for the production of microfibrilled cellulose