



Alexandra Hartmann, BSc

**Mahlungsversuche
für die Verwendung von Enzymen
bei der Papierherstellung**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Wolfgang Bauer

Institut für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

16.11.2016

Datum

A. Hartmann

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Mein Dank gebührt Herrn Prof. Bauer, der meine Masterarbeit betreut und begutachtet hat. Für die konstruktive Kritik und die hilfreichen Anregungen bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei Frau Heidi Bakhshi und den „Mädls vom Labor“ bedanken, die mir mit viel Geduld und Hilfsbereitschaft zur Seite standen.

Ein herzliches Dankeschön gilt auch allen anderen Mitarbeitern des Institutes für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik die zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken, die mir mein Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben und stets ein offenes Ohr für meine Sorgen hatten.

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Überprüfung einer im Rahmen des Forschungsprojekts „EnzPap“ an der Universität für Bodenkultur (BOKU), Wien, entwickelten Labormethode zur Ermittlung der Wirkung von Enzymen in der Zellstoffmahlung. Bis heute gibt es noch keine Möglichkeit die Wirkung von Enzymen in der Zellstoffmahlung im Labor vorauszusagen, ohne Praxisversuche am jeweiligen Zellstoff durchzuführen. Die neue Methode soll den Vergleich der Wirksamkeit der Enzyme ermöglichen.

In dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck Labor-Mahlungsversuche, mit zwei unterschiedlichen Enzymmischungen durchgeführt.

Zuerst wurden an der BOKU mit neuen Methoden die Enzymaktivitäten der beiden Enzyme bestimmt. Die Zugabe der Enzymmengen zu drei unterschiedlichen Zellstoffen erfolgte, gemäß den gemessenen Enzymaktivitäten. Für die Beurteilung wurden danach die Faser- und Papiereigenschaften vor und nach der Mahlung bei unterschiedlichen Dosierungen der beiden Enzyme und unterschiedlicher Behandlungsdauer, bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten untersucht und die Ergebnisse mit den laut Messung der Enzymaktivitäten zu erwartenden Ergebnissen verglichen.

Während die Auswirkung der Temperatur auf die Enzymaktivität in den Mahlversuchen mit der Messung der Enzymaktivitäten sehr gut korrelierte, konnten keine Übereinstimmungen zur Auswirkung des pH-Werts bzw. der Zellstoffsorte ermittelt werden. Es zeigte sich daher, dass die neu entwickelte Methode in dieser Form nicht für die Beurteilung der Wirksamkeit der Enzyme bei der enzymatischen Mahlung geeignet ist. Die Methode sollte in Hinblick auf die Wirksamkeit der einzelnen Enzymkomponenten in den Mischungen weiterentwickelt werden, um eine bessere Beurteilung der Enzyme und ihrer Wirksamkeit zu ermöglichen.

Abstract

The objective of this work was to verify the applicability of new methods for evaluating the effects of enzymes during enzymatic refining of chemical pulps. A new method to predict enzyme activity was developed at BOKU (University of Natural Resources and Life Science, Vienna) in the “EnzPap” project, because presently there is no laboratory method available which allows a detailed prediction of the effects of enzyme treatment in pulp refining.

In this work two enzyme mixtures were tested in laboratory refining trials.

First the enzymatic activity of the two enzyme mixtures using the new method was determined. The addition of the enzyme mixtures to three different chemical pulps was carried out according to the predicted enzyme activities. In the evaluation fiber and paper properties before and after laboratory refining at different dosages of the two enzyme mixtures and different treatment times at varying pH values and temperatures were evaluated and compared to the predicted enzyme activities under those conditions.

While the effect of temperature on the measured enzyme activity correlated well to the results of the refining trials, the effect of pH value and chemical pulp type on the refining results could not be predicted with the novel enzyme activity method. The method therefore should be improved by taking into account the activities and effects of the different components in the enzyme mixtures.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Mahlung.....	2
1.2 Enzyme in der Mahlung.....	11
1.3 Anwendungsbeispiele	15
2. Materialien und Methoden.....	21
2.1 Vorbereitung der Zellstoffe	22
2.2 Aktivitätsmessung	22
2.3 Enzymbehandlung	26
2.4 Herstellung der Blätter	27
2.5 Faser- und Papieruntersuchungen	27
2.6 Versuchsplan	28
3. Ergebnisse	32
3.1 Nullmahlungen	32
3.1.1 Faseruntersuchungen	32
3.1.2 Papieruntersuchungen	35
3.2 Mahlungsversuche mit Enzym STR 6.....	37
3.2.1 Faseruntersuchungen STR 6	37
3.2 Papieruntersuchungen STR 6.....	44
3.3 Mahlungsversuch mit Enzym ECOPULP	52
3.3.1 Faseruntersuchungen ECOPULP	53
3.3.2 Papieruntersuchungen ECOPULP	61
3.4 Vergleich der Enzyme	68
3.4.1 Vergleich über Mahlgrad.....	68
3.4.1.1 LF-Sulfit Sappi	68
3.4.1.2 LF-Sulfat Pöls.....	72
3.4.1.3 KF-Sulfat Ruzomberok	74
3.4.2 Vergleich mit Modellbildung MiniTab.....	77
3.4.2.1 LF-Sulfit Sappi	77
3.4.2.2 LF-Sulfat Pöls.....	79
3.4.2.3 KF-Sulfat Ruzomberok	82

3.5 Weitere Versuche	85
3.5.1 Faseruntersuchungen	85
3.5.2 Papieruntersuchungen	90
4. Schlussfolgerungen	96
Literaturverzeichnis.....	98
Abbildungsverzeichnis	100
Tabellenverzeichnis.....	103
Formelverzeichnis	103
Anhang.....	104

1. Einleitung

Papier ist ein Alltagsgegenstand. Es begegnet uns überall, ob wir ein Buch lesen, etwas kopieren oder beim Einkaufen eine Rechnung erhalten. Papier ist ein wichtiger Bestandteil unseres Lebens. Papier ist allerdings auch ein Gebrauchsgegenstand, der möglichst günstig in Massenproduktion hergestellt wird. Wie andere Industriezweige auch versucht die Papierindustrie immer wieder Möglichkeiten der Kostenreduktion zu finden. Der Prozessschritt der Mahlung ist dabei von besonderem Interesse, da er innerhalb der Papierherstellung einen großen Teil der benötigten elektrischen Energie ausmacht [1].

Seit einiger Zeit beschäftigen sich verschiedene Institute, Firmen und Wissenschaftler mit der Möglichkeit der enzymatischen Mahlung in Hinblick auf ihr mögliches Energieeinsparungspotential. Dabei kommen verschiedene Enzyme zum Einsatz, deren Wirksamkeit im Prozess aber nicht nach einheitlichen Kriterien beurteilt werden können, da es für die derartige Charakterisierung von Enzymen bis jetzt noch keine geeignete Methode gab.

Im Rahmen des Projektes „EnzPap“ der Austropapier sollen deshalb Methoden für eine einheitliche Charakterisierung der Enzyme entwickelt werden, die eine Voraussage des Ergebnisses des Einsatzes dieser Enzyme erlauben. Dafür wurden verschiedene Vorschriften und Methoden für die Bestimmung von Aktivitäten der verschiedenen Enzymgruppen (Cellulasen, Xylanasen,...) entwickelt und auf ihre Tauglichkeit hin untersucht.

Im Rahmen dieses Projektes hat die BOKU (Institut für Bodenkultur) Wien, in Zusammenarbeit mit verschiedenen Firmen eine Methode entwickelt mit der die Enzymaktivitäten von Cellulasen an Zellstoffen bestimmt werden können.

Der Hauptzweck dieser Masterarbeit bestand darin, anhand zweier ausgewählter Enzyme zu verifizieren, ob durch die Messung der Enzymaktivität eine Charakterisierung der Enzyme und damit ein Rückschluss auf ihr Verhalten in der Praxis möglich ist.

Durch die Mahlungsversuche sollte außerdem getestet werden ob und wie die verwendeten Enzyme bei den für die Versuche gewählten Prozessbedingungen und Zellstoffen reagieren.

Weiters sollten die Ergebnisse miteinander verglichen und die verwendeten Enzymmengen und Enzymbehandlungszeiten im Hinblick auf die Größe des Einflusses und eine mögliche Optimierung der beiden Parameter betrachtet werden.

1.1 Mahlung

Das Papier muss bestimmte Eigenschaften aufweisen, um den Anforderungen bei den unterschiedlichen Druck- und Verarbeitungsprozessen gewachsen zu sein. Eine der wichtigsten Eigenschaften dabei ist die Papierfestigkeit und der Zusammenhalt der Fasern im Papier. Die Festigkeit wird vor allem durch die Wahl des verwendeten Zellstoffes und die Mahlung generiert. Daher ist die Mahlung einer der wichtigsten Schritte im Prozess der Papierherstellung [1].

Während der Mahlung ändert sich allerdings nicht nur die Papierfestigkeit, sondern auch andere Papier- und Fasereigenschaften. So zum Beispiel ändern sich auch Dichte, optische Eigenschaften, Glätte, Formation und Entwässerungseigenschaften auf der Papiermaschine.

Bei der Mahlung gibt es zwei charakteristische Arten der Faserveränderung, die externe und die interne Fibrillierung. Bei der externen Fibrillierung entstehen Fibrillen an der Faseroberfläche, die die mögliche Bindefläche der Faser erhöhen, während bei der internen Fibrillierung die einzelnen Faserschichten delaminiert werden. Dabei gilt es zu beachten, dass gequollene Fasern leichter zu mahlen sind, da sie leichter „aufbrechen“. Die Faserquellung wird unter anderem dadurch beeinflusst, ob der verwendete Zellstoff vor der Mahlung schon einmal getrocknet wurde oder nicht.

Bei der Mahlung werden die Fasern flexibilisiert, dadurch können sich die Fasern enger aneinander legen und bilden stärkere Bindungen aus. Allerdings kommt es auch zur Bildung von Feinstoffen, die zwar die Papierglätte erhöhen, allerdings auch die Entwässerbarkeit des Stoffes erniedrigen. Auch die externen Fibrillen führen zu einer Verschlechterung der Entwässerbarkeit.

Bei der externen Fibrillierung werden laut Nanko et al. [2] zu Beginn die S1 und die S2 Schichten der Faser delaminiert.

Danach kommt es durch weitere Einbringung von Energie bei der Mahlung zu einer Feinstoffproduktion und zur Bildung externer Fibrillen, wobei die externen Fibrillen nicht ganz von der Faser abgelösten „Feinstoff“ darstellen. Im Moment gibt es allerdings nur beschränkt Methoden, mit denen man die externe Fibrillierung genau genug und auch schnell bestimmen kann. Daher kann nicht genau beziffert werden wie groß der Einfluss ist, den die externe Fibrillierung auf die Bindekraft hat. Es gibt allerdings schon erste vielversprechende Versuche in diese Richtung, so hat Kurhila laut [1], eine Methode entwickelt, die mit Hilfe von Phasenkontrastmikroskopie und Bildanalyseverfahren die Menge an externer Fibrillierung bei nordischem Nadelholz messen kann. Im Moment funktioniert diese Art der Messmethode allerdings nur für gut fibrillierte Fasern.

Bei der internen Fibrillierung erfolgt die Messung indirekt über die Messung des Ausmaßes der Faserquellung. Dabei wird der Sättigungspunkt der Faser (FSP) zur Beurteilung herangezogen, da er den Anteil des Wassers in der Zellwand berücksichtigt. Dieses Laborverfahren wurde von Stone und Scallan entwickelt [3].

Kerekes und Senger [4] stellten bei Versuchen mit feinen und groben (fine and coarse) Fasern fest, dass die interne Fibrillierung hauptsächlich abhängig von den über die Messer im Refiner eingebrachten Kompressions- und Dehnungskräften ist. Diese sind neben der Mahlgarnitur wiederum von der Länge und Steifigkeit der Faser abhängig. Eine Faser mit einem geringen Durchmesser benötigt eine andere Kraftanwendung als eine große Faser, da sie der Veränderung andere Widerstände entgegenwirken lässt. Der Widerstand gegen eine Kompression wird größer, während sich die Widerstandsfähigkeit gegen eine Dehnung verringert. Daher ändert sich die Mahlbarkeit nicht nur aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Zellstoffsorten, sondern auch z.B. je nachdem zu welchem Zeitpunkt die Bäume für die Fasern geschlagen worden sind.

Laut Kerekes und Senger [4] wird die maximale interne Fibrillierung erreicht, wenn die Kompressionskraft der Größenordnung des Faserkollapses entspricht. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Effektivität und das Ausmaß der Mahlung von der eingebrachten spezifischen Arbeit des Refiners und der Messergeometrie, aber auch von der Art des eingesetzten Zellstoffes und der Faserquellung abhängig sind.

Fasern bilden ohne Mahlung und der damit einhergehenden Flexibilisierung keine gut bindenden Fasermatten und damit auch kein festes Papier. Daher ist die Papierindustrie darum bemüht die Refiner in denen die Mahlung heutzutage stattfindet in Richtung einer optimalen Faserflexibilisierung bei möglichst geringer Faserkürzung und niedrigem Energieverbrauch zu optimieren. Dazu wurden im Laufe der Jahre die Refinertypen und die Garnituren immer weiter optimiert.

Der Einsatz der Ausrüstung für die Mahlung orientierte und orientiert sich immer noch am vorhandenen Material. Als eines der ersten Mahlaggregate kam der so genannte Holländer zum Einsatz [1]. Der hierbei verwendete Stoff hatte eine variable Zusammensetzung aus Leinen, Baumwolle, Lumpen und Sulfit-Zellstoffsorten. Dabei gab es noch einen so genannten „Beaterman“, dessen einzige Aufgabe es war zu bestimmen, wann der geforderte Mahlgrad erreicht war, wobei die letztlich zu erreichende Qualität von der Fähigkeit des „Beaterman“ abhängig war.

Die Mahldauer im Holländer war lang, was garantierte, dass alle Fasern gemahlen wurden und außerdem, dass die Fasern auch sehr gleichmäßig gemahlen wurden.

Der Batch-Betrieb des Holländers wurde durch die Erfindung der kontinuierlichen Refiner abgelöst, da immer größere Durchsatzmengen erforderlich wurden. Die ersten Refiner waren der konische Jordan-Refiner und der Scheibenrefiner von Kingsland. Im Vergleich zu den Scheibenrefinern waren die ersten konischen Refiner sehr große Aggregate, bei denen ein Garniturenwechsel mit einem großen Aufwand verbunden war. Mittlerweile kommen Steilkegelrefiner wie der Valmet Conflo Refiner aufgrund der längeren Standzeiten der Messer und der leichteren Garniturenwechsel zum Einsatz [1, 5]. Andere Varianten eines Kegelrefiners wären unter anderem auch noch der OptiFiner von Metso mit einem Winkel von 20° oder der TriConic-Refiner von Andritz mit seinen zwei Mahlzonen.

Bei den Scheibenrefinern gibt es hingegen zwei Varianten. Die Scheibenrefiner mit nur einer Scheibe und die Doppelscheiben-Refiner mit zwei stationären Scheiben. Einscheibenrefiner haben eine geringere Durchsatzmenge und werden deshalb im Hochkonsistenzbereich oder bei modernen Labor-Refinern eingesetzt.

Doppelscheiben-Refiner werden hingegen im Niedrigkonsistenzbereich eingesetzt. Diese Refiner werden hauptsächlich im Parallelfluss mit gleichen Mahlpaltweiten betrieben.

Des Weiteren gibt es noch den Papillon-Refiner. Dieser Refiner ist ein konischer Refiner mit einem Winkel von 0° und damit ein zylindrischer Refiner. Die Zentrifugalkraft wird aufgrund der Refiner-Form mehr in Richtung der Nuten und Messer ausgerichtet was zu einer homogeneren Mahlung der Fasern führt. Insgesamt lässt sich aber sagen, dass die höhere Homogenität der Mahlung, die beim Holländer zu finden war, der größeren Durchsatzleistung der modernen Refiner zum Opfer gefallen ist.

Die Wahrscheinlichkeit in einem modernen Refiner, dass eine Faser gemahlen wird, hängt von dem Fließverhalten der Suspension im Refiner und der Faserflockung ab. In der Praxis verlässt ein Teil der Fasern ungemahlen den Refiner. Grund hierfür ist das komplexe Fließverhalten. Vereinfacht nimmt man an, dass die Faser beim Einlauf eintritt, die Mahlzone durchquert, dort beansprucht wird und dann den Refiner wieder verlässt. Diese Annahme entspricht allerdings nicht der Realität. Der Rotor verursacht eine Wirbelströmung, während die Garnitur der Statoren einen Rückstrom in den Rillen erzeugt. Dadurch ist die Verweilzeit der einzelnen Faser im Refiner nicht konstant und es kommt zu einer inhomogenen Mahlung der Fasern.

Bisher ist es noch nicht gelungen genau zu definieren, wie eine Faser in einem Refiner dazu gezwungen werden kann, über eines der Messer zu laufen, wie es früher beim Holländer der Fall gewesen ist (Zwangsdurchlauf). Das Ziel hierbei wäre es, eine Mahlung jeder einzelnen Faser garantieren zu können, um eine homogene Mahlung der Fasern zu gewährleisten.

Beim Refining wird durch die Größe des Spaltes zwischen dem Stator und dem Rotor die Leistungsaufnahme des Refiners verändert. Wie oben erwähnt ist die kontrollierte Mahlung schwierig, da manche Fasern einmal oder mehrere Male gemahlen werden, während andere Fasern überhaupt nicht behandelt werden. Die Möglichkeiten den Refiner in diese Richtung zu steuern sind begrenzt, da es keine schnelle und verlässliche Antwortvariable gibt, die uns dabei weiterhilft.

Es wurden zwar on-line Messungen für Canadian Standard Freeness oder Mahlgrad und für Fasermorphologie eingeführt, da aber der Entwässerungswiderstand des Stoffes von verschiedenen, voneinander teils unabhängigen, Änderungen der Faser beeinflusst wird, sind diese Messungen auch nur ein zusätzliches Hilfsmittel und die Steuerung erfolgt nach Erfahrungswerten bzw. nach der Entwässerung auf der PM oder den Papierfestigkeiten. Außerdem ist der Zusammenhang zwischen der Leistungsaufnahme und der Änderung des Spaltes nicht linear, was die Regelung des Refiners noch weiter erschwert.

Trotz dieser Probleme gibt es zwei Theorien zur theoretischen Beurteilung des Mahlvorganges mit denen sich der Mahlvorgang im Refiner hinreichend steuern lässt. Die SEL (Specific edge load theory) und die SSL (Specific surface load theory) Theorie.

Brecht und Siewert führten diese Theorie zur Beurteilung der Intensität des Refining ein [6 zitiert nach 1, 5]. Der Grundgedanke hinter dieser Theorie ist die Theorie von Smith über die „fibrage“ [7 zitiert nach 1]. Dabei übernimmt die Kante der Garnitur die Mahlung, da die Fasern dort einen „Bart“ bilden. Die Menge an „fibrage“ wird höher, je länger die Gesamtlänge des Messers ist und dementsprechend kann der Refiner auch höher belastet werden.

Bei der SEL gilt:

$$SEL = \frac{P_{eff}}{L_S} \tag{1}$$

P_e effektive Refinerleistung [kW]
L_S sekundlich überstrichene Kantenlänge [km/s]
SEL spezifische Kantenbelastung [Ws/m]

Mit

$$L_S = z_r * z_s * \frac{l}{1000} * \frac{n}{60} \tag{2}$$

z_r Anzahl der Rotormesser [-]
z_s Anzahl der Statormesser [-]
l Messerlänge [m]
n Drehzahl [1/min]
L_S sekundliche Kantenlänge [km/s]

Die in der Berechnung benötigte Länge L_S kann über die Rotationsgeschwindigkeit und die Geometrie der Garnitur berechnet werden.

L_S ist dabei die Gesamtlänge an Mahlpalt, die in einer Sekunde erzeugt wird, beziehungsweise die Messerlänge der sich überschneidenden Messer, die sich sekundlich überstreichen.

Die Berechnung der spezifischen Arbeit (SRE) stellt dann das Ausmaß der aufgebrauchten Mahlenergie bezogen auf den Faserdurchsatz dar.

$$SRE = \frac{P_{eff}}{F} \quad (3)$$

P_{eff} Mahlleistung [kW]
F Faserdurchsatz [t/h]
SRE spezifische Arbeit [kWh/t]

Dabei wird die Mahlleistung P_{eff} nicht direkt gemessen, sondern über die Gesamtleistung des Refiners berechnet.

$$P_{eff} = P_{ges} - P_{leer} \quad (4)$$

P_{ges} Gesamtleistung [kW]
P_{leer} Leerlaufleistung mit Wasser [kW]
P_{eff} Mahlleistung [kW]

Bei der Berechnung von P_{eff} wird für P_{leer} als Medium Wasser und keine Suspension verwendet, da die Ergebnisse bei Wasser leichter reproduzierbar und akkurat genug sind. Dabei ist darauf zu achten, dass das Wasser die gewünschte Einsatztemperatur im Refiner haben sollte, damit die Viskosität sich beim späteren Betrieb nicht ändert. Auch sollte mit der im Prozess verwendeten Drehzahl, Garnitur und Durchsatzvolumen gemessen werden, da auch diese Faktoren die Leerlaufleistung beeinflussen. Mit Hilfe der SEL Theorie kann die Mahlung gesteuert werden.

Eine Mahlung, bei der höhere Festigkeit das Ziel ist, wird mit einer niedrigeren SEL durchgeführt, als eine Mahlung, bei der es hauptsächlich um die Reduzierung der Energiekosten für den Refiner geht.

Die SEL Theorie stellt den Mahlprozess sehr vereinfacht dar, Faktoren wie Konsistenz, die Größe des Spaltes, die Breite der Rillen und die Abnutzung der Messerkanten werden nicht berücksichtigt. Trotzdem wird sie eben aufgrund dieser Einfachheit häufig in der Praxis angewandt.

Gerade wegen der Einfachheit der SEL entwickelte Lumiainen die SSL (Specific surface load) Theorie [8 zitiert nach 1, 5]. Bei dieser werden zusätzlich noch die Messerbreite und der Schnittwinkel berücksichtigt, da es für unterschiedliche Faserlängen, unterschiedliche optimale Messerbreiten gibt.

SSL berücksichtigt allerdings auch nicht die Messerkantenabnutzung und die Rauigkeit der Oberfläche der Messer. Dabei hatte Lumiainen diese Faktoren als wichtige Einflussparameter für die Beanspruchung der Faserflocke zwischen den beiden Messerkanten benannt. Bei glatten Messerkanten kommt es bei der Faserflocke zu einer höheren Kompression und einer niedrigeren Scherbeanspruchung, während raue Oberflächen zu einer starken Verformung führen. Auch die Messerkantenabnutzung führt mit der Zeit zu einer Änderung der Wirkungslänge IL .

$$IL = \frac{W_r + W_s}{2} * \frac{1}{\cos \frac{\gamma}{2}} \quad (5)$$

W_r Breite der Rotormesser [m]
W_s Breite der Statormesser [m]
γ Schnittwinkel [°]
IL Wirkungslänge [m]

Auf die Faser wirken während der Beanspruchung Normalkraft, Austriebskraft, Reibungskraft und Schnittkraft. Daraus ergibt sich als Bedingung für eine fibrillierende und nicht schneidende Mahlung, dass der Schnittwinkel größer als der Haftreibungskoeffizient der Werkstoff-Faserstoffpaarung sein muss. Es gilt:

$$\tan (\gamma/2) \geq \mu \quad (6)$$

γ Schnittwinkel [°]
μ Haftreibungskoeffizient der Paarung Werkstoff-Faserstoff

Der Schnittwinkel muss also groß genug gewählt werden, um diese Bedingung zu erfüllen.

Er sollte allerdings auch nicht zu groß werden, da dies zu einem Faserstau in den Nuten führt, was wiederum eine starke Beanspruchung der Faser und eine hohe Feinstoffproduktion zur Folge hat. Bei der SSL ist die tatsächliche Intensität des Aufpralls der beiden Messerkanten beim Refining abhängig von der Wirkungslänge und der Energie, mit der dieser Aufprall erfolgt.

Damit gilt:

$$SSL = \frac{SEL * 1000}{IL} = \frac{1000 * P_{eff}}{L_s * IL} \quad (7)$$

SEL spezifische Kantenbelastung [Ws/m]
IL Wirkungslänge [mm]
L_s sekundliche Kantenlänge [km/s]
SSL spezifische Flächenbelastung [Ws/m^2]

Ein hoher Wert für die spezifische Oberflächenbelastung SSL bedeutet eine hohe Intensität der Mahlung und damit auch eine starke Beanspruchung der Faseroberfläche. Die Messerbreite sollte daher größer als die Faserlänge gewählt werden, da die Wirkungslänge bei breiteren Messern und höheren Schnittwinkeln steigt. Das führt zu Abnahme der SSL bei gleicher spezifischer Kantenbelastung SEL und damit zu einer schonenderen Mahlung.

Eine andere Methode für die Beurteilung der Mahlung ist der C-Faktor. Dieses Konzept beruht auf der Aussage von Lewis und Danforth, nach der die Gesamtmahlenergie der Mahlung im Refiner eine Kombination der Aufschläge der Messerkanten und der Intensität eben dieser Aufschläge („impacts“) ist [9]. Dabei begünstigt eine hohe Intensität der Aufschläge eine schneidende Mahlung und die Anzahl der Aufschläge bestimmt die Menge an Beanspruchung.

Mit dem C-Faktor können unterschiedliche Refinerarten besser miteinander verglichen werden [1, 5], da der C-Faktor Parameter der Faser und Suspension berücksichtigt, die die Wahrscheinlichkeit, dass eine Beanspruchung der Faser erfolgt, beschreiben. Beim C-Faktor wird die Intensität dahingehend definiert, dass sie die Energie ist, die beim Auftreffen der Messer auf die Faser aufgewendet wird. Der C-Faktor berücksichtigt allerdings weder das Messermaterial, noch die Abnutzung der Kanten oder die Dauer des Aufpralls. Die allgemeinen Gleichungen sind:

$$E = N * I \quad (8)$$

N Anzahl der Aufschläge („impacts“) pro Masseneinheit [$1/t$]
I Intensität oder Energie je „impact“ [kWh]
E Mahlenergie [kWh/t]

Dabei gilt für die Anzahl der „impacts“ N :

$$N = \frac{C}{F} \quad (9)$$

C C-Faktor [1/h]
F Massendurchfluss [t/h]
N Anzahl der Aufschläge pro Masseneinheit [1/t]

Und für die Intensität I :

$$I = \frac{P}{C} \quad (10)$$

C C-Faktor [1/h]
P Refinerleistung [kW]
I Intensität oder Energie je „impact“ [kWh]

Der C- Faktor kann über eine Gleichung für einen Kegel- oder Scheibenrefiner analytisch berechnet werden. Darin berücksichtigt werden die Geometrie der verwendeten Garnitur, Rotationsgeschwindigkeit, Faserlänge, Coarseness der Faser und die Stoffdichte. Zur Veranschaulichung ist hier nur die Gleichung für einen Scheibenfilter angegeben.

$$C = 8\pi^2 G D \rho C_f l n^3 \omega (1 + 2 \tan \varphi) (R_2^3 - R_1^3) / 3w (l + D) \quad (11)$$

G Breite der Nuten [m]	D Tiefe der Nuten [m]
ρ Dichte des Wassers [kg/m ³]	C_f Stoffdichte
l Faserlänge [m]	n Anzahl der Messer Rotor oder Stator pro Sektor [1/m]
ω Rotationsgeschwindigkeit [U/s]	φ Messerwinkel [°]
R_1 Radius innen der Mahlzone [m]	R_2 Radius außen der Mahlzone [m]
w Coarseness der Faser [kg/m]	

Mit Hilfe des C-Faktors kann also beispielsweise bei einer festgelegten Intensität die Anzahl der Aufschläge auf die Faser für verschiedene Refinerarten verglichen werden. Allgemein gilt: bei einer geringen Anzahl N von Aufschlägen bei einer hohen Intensität I kommt es zu einer schneidenden Mahlung, wohingegen eine hohe Anzahl von Aufschlägen N mit geringer Intensität I eher zu einer fibrillierenden Mahlung führt.

Daher bedeutet ein hoher C-Faktor auch eine fibrillierende Mahlung. Bei Lewis und Danforth wird die Homogenität der Faserbehandlung vorausgesetzt [9].

Da diese in der Praxis aber nicht gewährleistet ist, haben Leider und Nissan [10] das Konzept erweitert, in dem sie zusätzlich noch die Wahrscheinlichkeit, mit der die Faser an einer Stelle ist, bei der ein Aufschlag erfolgt und die Verweilzeit der Faser im Refiner in ihrer Gleichung mit einbeziehen. Dabei nahmen sie an, dass diese Wahrscheinlichkeit über das Verhältnis der projizierten Fläche der Faser zur der Querschnittsfläche einer Nut angenähert werden kann.

Die mathematische Umsetzung wurde allerdings kritisiert, da sie sich laut Kartovaara auf Intuition und nicht auf Fakten stützt [11]. Trotz der höheren Genauigkeit der Darstellung der tatsächlichen Zustände kommt das C-Faktor Konzept in der Praxis seltener zur Anwendung. Diese Konzepte und Theorien werden in den nächsten Jahren sicher noch weiter optimiert werden, reichen aber zum momentanen Stand aus, um die Mahlung im Refiner beurteilen und steuern zu können.

1.2 Enzyme in der Mahlung

Durch den immer höheren Konkurrenzdruck wird in der Papierindustrie immer nach neuen Verfahren gesucht, die zu weiteren Energieeinsparungen führen. Der Umweltaspekt gewinnt durch die ständig steigenden gesetzlichen Auflagen ebenfalls immer weiter an Bedeutung. Da die Mahlung im Refiner aufgrund ihres Energiebedarfs einen nicht unbedeutenden Kostenfaktor im Papierherstellungsprozess darstellt, hat man im Zuge der immer weiter steigenden Energiepreise und der sich weiter entwickelnden Biotechnologie begonnen, eine neue Form der Mahlung zu entwickeln, die enzymatische Mahlung.

Durch die breitere Anwendung und günstigere Gewinnung von Enzymen in den letzten Jahrzehnten wurde auch die Forschung im Papierbereich vorangetrieben. Vereinfachend gesagt, wird bei der enzymatischen Mahlung durch Zugabe von Enzymen vor der Mahlung eine Schwächung der Faserwände herbeigeführt. Diese Schwächung führt zu einer leichteren Mahlbarkeit der Fasern und damit zu einer Energieeinsparung.

Die Enzyme für die Papierindustrie haben, wie alle Enzyme, einen natürlichen Ursprung und stammen beispielsweise von sogenannten Weißfäule-Pilzen [12]. Bei diesen gibt es zwei Arten, wobei nur die selektiven Weißfäule-Pilze von Bedeutung sind, da diese nur Lignin und Hemicellulosen abbauen und die Cellulose weitgehend erhalten bleibt.

Pilzenzyme besitzen allerdings den Nachteil, dass ihre Reaktionszeit mehrere Tage, teilweise sogar Wochen, beträgt und die Reaktionen unspezifisch und größtenteils unkontrolliert ablaufen. Für die direkte enzymatische Behandlung von Hackschnitzeln vor der Kochung müssen Enzyme verwendet werden, die den Prozessbedingungen wie pH-Wert und Temperatur standhalten [13]. Dies gilt auch für den Einsatz bei Zellstoffen. Die verwendeten Enzyme müssen den Prozessbedingungen angepasst werden, nicht der Prozess dem Enzym. Möglichkeiten für die Anpassung von Enzymen stellen beispielsweise die Selektion oder das Protein Engineering dar. Die in der Papierindustrie verwendeten Enzyme stammen von Bakterien oder Pilzen.

Allgemein gesagt sind Enzyme Proteine, die aufgrund ihrer räumlichen Struktur ein oder mehrere Moleküle binden können [12]. Sie wirken als Katalysatoren für spezifische biochemische Reaktionen und katalysieren meist nur eine Reaktion. Außerdem sind sie meist genau auf ein Substrat angepasst, sodass sie hochgradig selektiv wirken. Bei einer enzymatischen Reaktion kommt es zu einer Anbindung des Substrates an ein Enzym, es bildet sich der Enzym-Substrat-Komplex (ES-Komplex). Das Substrat wird umgesetzt zum Produkt, das nicht mehr die gleiche räumliche Struktur besitzt wie das Substrat und sich deswegen vom Enzym löst. Dieser Vorgang stellt das Ende der Enzymkatalyse dar.

Die Inaktivierung eines Enzyms erfolgt entweder durch Zugabe von Metall-Ionen, das Endprodukt selbst, oder dem Substrat ähnliche Verbindungen, die sich anlagern aber nicht umgesetzt und wieder abgelöst werden können. Bei zu hohen Temperaturen kommt es zu einer Zerstörung der räumlichen Struktur des Enzymes, das Enzym bricht auseinander, es denaturiert. Durch spezielle Selektion und Protein Engineering können manche Enzyme auch bei höheren Temperaturen eingesetzt werden. Diese temperaturstabilisierten Sorten sind allerdings teurer und für die Papierproduktion meist weniger interessant.

Die für den Einsatz in der Papierindustrie interessantesten Enzyme sind der Cellulasen-Komplex, die Hemicellulasen und die Lignin abbauenden Enzyme. Die bis jetzt am häufigsten untersuchten Einsatzmethoden waren Verbesserung der Mahlung und Entwässerbarkeit durch Einsatz von Cellulasen oder Hemicellulasen, durch Xylanase unterstützte Bleiche, Pitch Kontrolle mit Lipase und enzymatisches Deinking.

Der Cellulasen-Komplex wird im Allgemeinen nur Cellulase genannt. Er besteht aus einer Endoglucanase, einer Cellobiohydrolase und einer Glykosidase [12, 13].

Diese drei Enzyme können die Zellulose nicht einzeln aufbrechen und abbauen, sondern verarbeiten das Produkt des jeweiligen anderen Enzymes. Dabei bedeutet Endo am Anfang des Namens des Enzymes, dass dieses Enzym am reduzierenden Teil der Zellulosekette angreift, während der Zusatz Exo angefügt wird, wenn das Enzym am nicht-reduzierenden Teil angreift.

Cellulasen (Endo β -1,4 Glukanasen) spalten in den amorphen Bereichen der Zellulose die Zelluloseketten beliebig, die dabei entstehenden Zelluloseketten (Cello-Oligosaccharide) besitzen unterschiedliche Längen. Die Anzahl an nicht-reduzierenden Enden im Zellstoff steigt. An diesen nicht-reduzierenden Enden greift dann das zweite Enzym die Cellobiohydrolase (Exo β -1,4 Glukanasen) an und spaltet Cellobiose-Einheiten von den Polymerketten ab.

Diese Reaktion würde sich aber ohne den dritten Bestandteil, die Exo- β -1,4 Glukosidase, selbst hemmen. Diese spaltet die Cellobiose in die Glukose-Einheiten auf. Cellulase bedeutet also nicht, dass nur ein Enzym vorliegt, sondern eine Mischung von verschiedenen Enzymen, ein Cellulase-Komplex.

Organismen wie Pilze umfassen zum Beispiel eine Zusammensetzung aus 4-8 Cellulasen, 1-3 Cellobiohydrolasen, 1-2 β -Glukosidasen und 3-4 Xylanasen [12]. Die Zusammensetzung der Cellulasen ist demnach vom Hersteller abhängig und direkte Vergleiche sollten nur unter Berücksichtigung dieser Tatsache erfolgen. Die Cellulasen stellen die am häufigsten im Bereich der Mahlung verwendeten Enzyme dar.

Die zweite Art von Enzymen, die in der Papierindustrie Verwendung finden, sind die Hemicellulasen. Dabei sind die wichtigsten Vertreter die Xylanasen. Bei den Xylanasen wird, wie der Name schon erkennen lässt, Xylan abgebaut.

Die Xylanasen bilden einen ähnlichen Komplex wie die Cellulasen. Endo 1,4- β Xylanase spaltet die Hauptkette des Xylans, die aus Xylopyranose besteht an nicht-substituierten Regionen ab [12].

Die Exo-Xylanase spaltet dann Xyloseeinheiten von Xylo-Oligosacchariden und Xylanketten ab und die β -Xylosidasen spalten Xylose von Xylobiose und Xylo-Oligosacchariden ab. Im Gegensatz zum Cellulase-Komplex benötigt man bei der vollständigen Zerlegung wegen der substituierten Nebenketten auch noch andere Enzyme. Beispiele hierfür sind die Acetylxylan-Esterase für die Acetylreste oder die α -Arabinosidase für substituierte Arabinosylreste.

Bei den Xylanasen, wie bei den Cellulasen, gilt, dass die Enzyme auch bei Anwendung im optimalen Aktivitätsbereich bei Änderung der Faserstoffe unterschiedlich stark wirken. Dies ist auf die unterschiedliche Zusammensetzung der Enzymmischungen der Hersteller und die verschiedenen Eigenschaften der Faserstoffe zurückzuführen.

Die wichtigsten Enzyme für den Ligninabbau sind die Laccase und die Mangan-Peroxidase. Auf die Mangan-Peroxidase wird hier allerdings nicht weiter eingegangen.

Die Laccasen erhalten ihre Reaktionsfähigkeit von den im Protein eingebauten vier Kupfer-Ionen, diese bilden das aktive Zentrum des Enzyms [12]. Sie kommen nicht nur in Pilzen und Bakterien vor, sondern sind aufgrund ihrer vielfältigen Aufgabengebiete (z.B. Fruchtkörperbildung, Synthese von Lignin, Pigmenten, Melanin) auch in Pflanzen und Insekten zu finden.

Eine Besonderheit der Laccasen ist, dass sie nicht alleine die Ligninketten spalten können, da bei der Oxidation von Lignin mit Laccase zwei Probleme auftreten [12, 13]. Aufgrund ihrer Größe (Molekulargewicht 60-80 kDa) können sie nicht tief in das Holz eindringen, das heißt die Laccasen können also nur an der Oberfläche des Holzes Lignin abbauen. Außerdem können sie nicht-phenolische Lignineinheiten, die 80% des Lignins ausmachen, nicht abbauen, da ihr Redox-Potential dafür zu gering ist. Deshalb brauchen Laccasen einen Mediator. Mediatoren sind kleine Moleküle, die im aktiven Zentrum der Laccase zu einer hochoxidativen Zwischenstufe umgewandelt werden. Diese Moleküle können dann in die Zellwände penetrieren und dort das Lignin oxidieren.

1.3 Anwendungsbeispiele

Im Folgenden Kapitel sollen Anwendungsbeispiele für die einzelnen Enzymarten vorgestellt werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Cellulasen gelegt, da die in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Enzyme zu dieser Enzymgruppe gehören.

Xylanasen stellen daher eine weitere Möglichkeit bei der enzymatischen Mahlung dar. So testeten Bhardwaj et al. [14] schon 1996 fünf unterschiedliche Endo 1,4- β Xylanasen: Pulpzyme HC, Hemicellulase „Amano 90“, Cartazyme HS 10, Irgazyme 40S und Bleachzyme F. Die verwendeten Substrate waren drei verschiedene Zellstoffe: ungebleichter Nadelholzsulfat, ungebleichter Bambus-Sulfatzellstoff und eine Mischung aus 40% ungebleichtem Nadelholzsulfatzellstoff und 60% Wellpappenrandabschnitten.

Für jedes der Enzyme wurden über Enzymaktivitätsmessung der optimale pH-Wert und die optimale Einsatztemperatur bestimmt. Die Temperaturen reichten von 40°C (Bleachzyme F) bis 70°C (Pulpzyme), während die pH-Werte im Spektrum von pH 4,5 (Amano 90) bis hin zu pH 8 (Irgazyme 40 S, Pulpzyme HC) lagen. Die jeweiligen Versuche wurden für jedes Enzym bei den dafür ermittelten Optimalbedingungen und einer einheitlichen Verweilzeit von drei Stunden durchgeführt. Dabei zeigte sich für alle Enzyme außer Amano 90, dass bei Anwendung der Enzyme beim Nadelholzsulfatzellstoff die Festigkeiten kaum beeinflusst wurden. Bei Amano 90 nahmen die Festigkeiten hingegen leicht ab. Dafür zeigte sich bei Amano 90 aber auch mit 25% das größte Energieeinsparungspotential. Für die beiden anderen Faserstoffe wurden nur mehr Versuche zum Energieeinsparungspotential mit Bleachzyme F und Amano 90 durchgeführt. Dabei kam es zu keinen nennenswerten Änderungen in den Festigkeitswerten. Die mögliche Energieeinsparung betraf ungefähr 18% für den Bambussulfat und ungefähr 15% für die Faserstoffmischung.

Bhardwaj et al. [14] kamen zu dem Schluss, dass die enzymatische Mahlung noch zu teuer war, um eine richtige Alternative für die normale Mahlung darzustellen, inzwischen wird die enzymatische Mahlung aufgrund immer weiter steigender Energiekosten wieder interessant.

Bei den Versuchen von Lecourt et al. [15] (2011) über den Einsatz von Laccase vor einem Scheibenfilter vor der Mahlung wurden im Pilot-Anlagenmaßstab unterschiedliche Mediatoren für die Laccase anhand eines Kurzfaserstoffes (Eukalyptus) und eines Langfaserzellstoffes (Monterey-Kiefer) getestet. Dabei ergaben sich für die Laccase unterschiedliche Ergebnisse je nach eingesetztem Faserstoff und Mediator. Für beide Faserstoffe zeigte der Einsatz der Laccase eine Reduktion der benötigten Energie, allerdings fiel er für den Eukalyptus stärker aus und führte dort zu einer leichten Steigerung des Bruchkraftindex. Durch die Ergebnisse wurde gezeigt, dass Laccase Anwendung zu einer Reduzierung der Mahlenergie führt (bis zu 30%). Die Wahl des geeigneten Mediators und der verwendete Faserstoff bei der Auswahl spielen allerdings eine Rolle für die tatsächlich mögliche Einsparung.

In dieser Arbeit sind die Cellulasen von besonderer Bedeutung. Da diese die größten Erfolge im Bereich der Mahlung erzielt haben und auch in dieser Arbeit als Enzym verwendet werden, wird im Folgenden noch einmal näher auf den Forschungsstand im Bereich der Cellulasen eingegangen.

Viele Enzyme, so auch die Enzyme des Cellulase-Komplexes, sind aus zwei beziehungsweise mehreren Domänen aufgebaut. Dies sind die Cellulosebindungs-Domäne (CBM), mit der sich das Enzym an die Cellulosekette anbindet und die katalytische Domäne, in der die Umwandlungsreaktion von Substrat in Produkt auftritt. Der Cellulosebindungs-Domäne kommt bei der späteren Mahlung eine besondere Bedeutung zu.

So untersuchten Liu und Hu [16] die Wirkung von Cellulasen mit und ohne Cellulasebindungs-Domänen (CBM) bei einem gebleichten Nadelholz-Sulfatzellstoff. Sie ermittelten die Menge an Cellulase, die mit und ohne CBM an die Faser adsorbierte. Dabei stellten sie fest, dass die CBM es der Cellulase ermöglichen, sich auch an kristalline Bereiche in der Zellulose anzulegen und diese abzubauen, da die CBM zu einem Abbau der Kristallinität in der Zellulose führt.

Außerdem stellten sie fest, dass die Zugabe der Cellulase zu einer Erniedrigung des Bruchkraftindex und Reißkraftindex führte, allerdings die Zugabe von CBMs allein die Werte weniger stark sinken ließ. Auch die CBMs allein zeigten eine gewisse externe Fibrillierung in den SEM Bildern, was darauf schließen lässt, dass sie eine Rolle bei der Bildung der spezifischen Bindefläche und damit der späteren Bindekraft der Fasern im Papier spielen. Die Menge an vorhandenen CBM's ist also ein Faktor, der bei der enzymatischen Mahlung eine Rolle spielt.

Kamaya [17] betrachtete die unterschiedlichen Wirkungen der Cellulasen im Cellulase-Komplex in Hinsicht auf die Entwässerung und die Mahlung. Er kam dabei zu dem Erkenntnis, dass die über Fraktionierung aus dem Enzympräparat Celluclast 1.5 L™ isolierte Endoglukanase EG II für die verbesserte Entwässerbarkeit verantwortlich war. Die Fraktion der Endoglukanase wurde mit einer Fraktion der Cellobiohydrolase CBH I aus demselben Enzympräparat und mit aus anderen Pilzen gewonnenen Cellulasen verglichen. Die Endoglukanase EG II führte dabei sowohl zu einer besseren Entwässerbarkeit als auch zu einer Erhöhung der Mahlbarkeit bei dem verwendeten gebleichten Buchen-Sulfatzellstoff. Allerdings kam es bei einer übermäßigen Hydrolyse zu einer Schädigung der Faser. Laut den Erkenntnissen von Kamaya spielt EG II im Besonderen eine Rolle für die Entwässerbarkeit und die Mahlung des Faserstoffes. Eine zu große Menge an EG II führt aber letztendlich zu einer Schädigung der Faser.

Diese Erkenntnis bestätigten unter anderen Oksanen et al. [18]. Sie untersuchten die auftretenden Änderungen der Faser- und Papiereigenschaften bei Einsatz von EG I und EG II. Sie stellten dabei fest, dass die Endoglukanase Typ II eine größere Wirkung auf die Faser- und Papiereigenschaften zeigte als die EG I. Wie schon bei Kamaya [17] zeigte sie eine Erhöhung des Mahlgrades nach der Mahlung, außerdem stieg die Dichte und sank damit die Luftdurchlässigkeit des erzeugten Blattes an.

Es zeigte sich jedoch, dass die Reißfestigkeit des Blattes nicht anstieg und die Faserflexibilität sich nicht änderte.

Daraus folgerten Oksanen et al. [18], dass Endoglukanasen die Bindekraft der Faser nicht erhöhen, sondern die damit behandelten Fasern schädigen und Feinstoffe erzeugt werden. Durch die Hydrolyse der Cellulose an Schwachpunkten in der Faser, die durch den Bleichprozess oder Herstellungsprozess des Zellstoffes entstehen, kommt es zur Schädigung der Fasern. Endoglukanasen selbst eignen sich damit nicht für die Steigerung der Papierfestigkeit. Sie sind allerdings für die Verbesserung von Oberflächeneigenschaften des Papiers geeignet, wenn es gelingt die durch das Brechen erzeugten Feinstoffe in der Papierbahn zu binden. Die Ergebnisse zeigen, dass die einzelnen Teile aus denen der Cellulase-Komplex besteht unterschiedlich ausgeprägte Auswirkungen auf die Fasereigenschaften haben. Die Wirkung einzelner Cellulasen ist damit abhängig von ihrem Aufbau und der Zusammensetzung des Cellulase-Komplexes.

Gil et al. [19] verglichen 2009 die Wirkung von Cellulasen und Hemicellulasen auf die Mahlung bei einem elementarchlorfrei gebleichten Eukalyptus-Sulfatstoff. Die dabei verwendeten Enzym-Mischungen waren Vyscozyme L[®] (Hemicellulasen + β -Glukosidase) und Celluclast 1.5 L[®] (Cellulasen). Der Faserstoff wurde bei unterschiedlichen Enzymaktivitätsmengen (1, 2 und 4 IU) und für Vyscozyme L[®] auch für unterschiedliche Enzymierungsdauern (zwei und vier Stunden zusätzlich zu einer Stunde für beide) untersucht. Die Mahlung erfolgte außerdem bei verschiedenen Umdrehungszahlen der PFI Mühle (500 bis 3000 U).

In den Versuchen zeigte sich, dass die Dosierung des Enzyms eine große Rolle spielt. So zeigten die Cellulasen eine Verbesserung der Festigkeitswerte (Bruchkraftindex 15%, Spaltfestigkeit 91% bis zu einer Dosierung von zwei IU und einer Umdrehungszahl der PFI von 1500). Höhere Enzymdosierungen und Umdrehungszahlen ließen im Vergleich zum unbehandelten Stoff eine Verringerung der Festigkeit erkennen. Bei den Hemicellulasen war auch eine Steigerung in den Festigkeitswerten zu erkennen, die allerdings geringer ausfiel (Bruchkraftindex 9,7% und Spaltfestigkeit 43,4%) bei einer Enzymzugabe von vier IU. Es zeigte sich außerdem, dass die Reaktion der Hemicellulasen langsamer als die der Cellulasen war, weshalb die Reaktionszeit angepasst werden musste.

Gil et al. bewiesen damit, dass sowohl der Einsatz von Hemicellulasen, als auch von Cellulasen zu einer Steigerung der Festigkeitswerte führte und diese sich für eine enzymatische Mahlung eignen. Die Cellulasen (Celluclast 1.5 L[®]) zeigen allerdings eine größere Wirkung als die Hemicellulasen (im Vyscozyme L[®]). Dabei muss auf eine mögliche Überdosierung der Cellulase geachtet werden, da diese sonst einen unerwünschten Festigkeitsverlust zur Folge hat. Die Gruppe der Cellulasen stellt damit die effektivste Enzymgruppe für die enzymatische Mahlung dar.

Lecourt et al. [20] untersuchten 2010 den Zusammenhang der Änderungen der Faser- und Papiereigenschaften bei Enzymbehandlung und ihren Zusammenhang mit der Enzymzugabemenge genauer. Dabei wurden vier unterschiedliche Zugabemengen (100 bis 2000 g/t) einer Cellulase (5000 ECU/g) auf einen gebleichten Nadelholzsulfatzellstoff angewandt. Für das Wasserrückhaltevermögen zeigte sich, dass erst bei Enzymdosierungen von 400 g/t Änderungen auftraten.

LeCourt et al. [20] stellten fest, dass die Faserquellung nach der Enzymbehandlung größer war (größere Faserbreite) als ohne diese, obwohl sich dieses Phänomen nicht im Wasserrückhaltevermögen wiederfand. Bei der Faserlänge konnte durch die Enzymbehandlung eine Reduktion festgestellt werden, die sich mit zunehmender Enzymzugabemenge erhöhte (bis zu 12%). Der Bruchkraftindex wurde hingegen drastischer reduziert als die Faserlängenreduktion allein erklären würde, so dass Lecourt et al. daraus schlossen, dass die Enzymbehandlung die Faserstruktur auf der Ultrastrukturebene schwächt. Es ergab sich eine optimale Enzymzugabemenge von 200 g/t bei der ein Kompromiss zwischen Energieeinsparung, Enzymkosten und Faser- und Papiereigenschaften gefunden wurde. Dabei konnte die spezifische Kantenbelastung (SEL) des Refiners um 33% reduziert werden. Durch diese Versuche schufen Lecourt et al. eine Basis für den Vergleich von Cellulasen hinsichtlich ihres Energieeinsparungspotentiales.

Durch ihre Versuche kamen Lecourt et al. zu dem Schluss, dass es für die Anwendung von Cellulase bei der Mahlung zwei Möglichkeiten gibt. Entweder Einsatz der Cellulasen bei hoher SEL, was zu einer schnellen Entwicklung der Eigenschaften und damit Energieeinsparung führt, bei gleichzeitiger Inkaufnahme von Verlusten der Einzelfaserfestigkeit und damit im Bruchkraftindex. Die Reduzierung der SEL bei gleichzeitiger Enzymbehandlung führt langfristig zu längeren Standzeiten der Messer, aber kurzfristig zu einem geringeren Einsparungspotential.

Die zuvor erklärte Methode dient Lecourt et al. [21], um Cellulasen hinsichtlich ihres Energieeinsparungspotentiales zu vergleichen.

Sie stellten die Ergebnisse für den Vergleich des Energieeinsparungspotentiales von drei verschiedene Cellulasen vor: Cellulase A (4200 ECU 1/ml, B (3800 ECU 1/ml) und C (3800 ECU 1/ml), die bei Prozessbedingungen (Verweilzeit 30 min, neutraler pH, Temperatur von 40°C) eingesetzt wurden. Für die Mahlungsversuche wurde ein gebleichter Nadelholzsulfatzellstoff verwendet. Die Enzymzugabemenge entsprach 200 ml/t. Das Energieeinsparungspotential wurde mittels eines Pilotanlagen-Scheibenrefiners anhand der Verminderung des Energieverbrauches bestimmt. Sämtliche Faser- und Papiereigenschaften wurden als Funktion des Energieverbrauches dargestellt. Cellulase C zeigte keine Wirkung auf die Faser- und Papiereigenschaften. Bei Einsatz von Cellulase A und B konnte jedoch eine Energieeinsparung von 30% bei einem vorgegebenen spezifischen Volumen erreicht werden.

Die Versuche zeigten allerdings auch eine Verschlechterung der Reißfestigkeit, sowie eine Faserkürzung und Verringerung der Faserfestigkeit für die beiden wirksamen Cellulasen. Diese Änderungen sind die Folgen der durch die Enzyme intensiveren Mahlung und damit auf den Angriff der Enzyme an Schwachstellen der Fasern zurückzuführen, siehe Kayama [17], Oksanen [18], Gil [19].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl viel über Mahlung, als auch über Enzyme geforscht wird, allerdings immer noch viele Vorgänge aufgrund ihrer Komplexität und Variabilität nicht optimal beschrieben und verstanden werden können.

Die enzymatische Mahlung unterliegt, wie die Mahlung selbst, vielen Einflussfaktoren. Ihre Wirkung wird durch das eingesetzte Enzym (Mischung und Aufbau), den verwendeten Faserstoff, die Enzymdosierung, die Enzymbehandlungszeit und andere Faktoren beeinflusst. Aufgrund der Selektivität der Enzymreaktionen ist es bis jetzt noch nicht gelungen eine einheitliche Beurteilungsmöglichkeit für die enzymatische Mahlung zu finden. Daher mussten bis jetzt für jedes Enzym und Substrat die optimalen Bedingungen für die zu behandelnden Zellstoffe durch direkte Versuche bestimmt werden.

2. Materialien und Methoden

Wie in Kapitel 1 dargestellt ist das Thema der enzymatischen Mahlung sehr komplex. Die Mahlung selbst ist ein Prozess der aufgrund der vielen Einflussfaktoren immer noch nicht zur Gänze beschreibbar ist. Hinzu kommen bei der enzymatischen Mahlung noch die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Enzymen und Zellstoffen, über die noch wenig bekannt ist. Ein erster Schritt in Richtung einer wissenschaftlichen Beurteilung der enzymatischen Mahlung stellt damit die Charakterisierung der Enzyme dar. Im Rahmen des „EnzPap“ Projektes der Austropapier wurde eine anwendungsorientierte Methode zur Messung der Enzymaktivitäten erstellt, die diese Charakterisierung ermöglichen soll.

In dieser Masterarbeit werden im Folgenden, die Ergebnisse zu den praktischen Mahlungsversuchen dargestellt. Diese Mahlungsversuche hatten das Ziel, die Eignung dieser Methode zur Charakterisierung von Enzymen in Hinblick auf ihre Wirksamkeit in der Mahlung zu verifizieren.

Da die enzymatische Mahlung eine Möglichkeit zur Energieeinsparung im Papierherstellungsprozess darstellt, ist sie von besonderem Interesse. Aufgrund der Selektivität der Enzymkatalase müssen die Versuche mit dem jeweiligen Enzym und Substrat durchgeführt werden.

Für diese Arbeit wurden Versuche zur Enzymbehandlung von Zellstoffen mittels der beiden Cellulasen STR 6 und ECOPULP durchgeführt. Diese beiden Enzyme kamen zur Anwendung, da ECOPULP eine große Endoglucanasen-Aktivität im Vergleich zu STR 6 besitzt, um die Eignung der Aktivitäts-Messung zur Charakterisierung der Enzyme bei zwei deutlich verschiedenen Enzymen testen zu können. Beide Enzyme wurden von im Projekt beteiligten Firmen schon in anderen Vorversuchen verwendet, so dass eine Wirkung der Enzyme auf die zur Anwendung kommenden Zellstoffe vorausgesetzt werden konnte.

2.1 Vorbereitung der Zellstoffe

Für die Versuche wurden drei Zellstoffe verwendet:

- Langfaser-Sulfit (Sappi Gratkorn)
- Kurzfaser-Sulfat (Mondi)
- Langfaser-Sulfat (Heinzel Pöls)

Von jedem Zellstoff wurden pro Versuch 90 g oetro verwendet. Die Quellung der Zellstoffe erfolgte mit einer vorgegebenen Mischung aus Wasser und Deionat. Diese Mischung entsprach ungefähr einer Wasserhärte von 10° dH. Die Wassermischung wurde einmal pro Woche angesetzt und auf ihren Härtegrad getestet. Die Zellstoffe wurden im Labor bei Raumtemperatur für 10 Minuten mit dem Mischwasser aufgeschlagen. Für die Nullmahlungsversuche des Langfaser Sulfit Sappi wurde der Zellstoff 25 Minuten aufgeschlagen. (Desintegration Chemiezellstoff 0 Mahlung DIN EN ISO 5263 Teil 1). Danach wurde der Zellstoff über einem Filtrationssieb abgesaugt und der Filterkuchen mit Mischwasser auf eine Stoffkonsistenz von 5% eingestellt. Im Behälter wurde dann unter Rühren mit einem Rührer mit Alaun ($\text{Al}(\text{SO}_4)_2$) der gewünschte pH-Wert eingestellt. Der pH-Wert wurde dabei mit einem pH-Meter gemessen.

2.2 Aktivitätsmessung

Es kamen zwei Enzyme zum Einsatz:

- STR 6
- ECOPULP 314-4093

Das „Petrozym STR 6“, kurz STR 6, wurde von Mondi Frantschach GmbH zur Verfügung gestellt und wurde von der Petrofer Chemie H.R. Fischer GmbH+Co KG. paper chemicals hergestellt.

Das „ECOPULP 314-4093“, kurz ECOPULP wurde von der Firma AB Enzymes hergestellt.

Die Enzymaktivitäten wurden an der Universität für Bodenkultur in Wien am Standort Technopol Tulln anhand chargengleicher Proben von Herrn Oskar Haske-Cornelius bestimmt.

Zuerst wurde eine Citrat-Pufferlösung für die Enzymlösung hergestellt. In einem zweiten Schritt erfolgte dann die Herstellung einer Dinitrosalicylsäure-Reagens Lösung. Die Endkonzentrationen von Rochelle-Salz, NaOH und DNS im Reagens betragen 300 g/l, 16 g/l und 10 g/l. Um die Menge der durch das Enzym auf Glucose reduzierten Cellulose zu bestimmen, musste zuerst ein Standard kalibriert werden. Dafür wurde mittels Glucose-Standardlösungen unter Zugabe des DNS-Reagens bei einer Wellenlänge von 540 nm eine Regressionsgerade erstellt.

Bei der Vorbereitung der Proben wurden jeweils 750 mg des zu bestimmenden Zellstoffes (Substrat) für ein paar Sekunden in einer Kaffeemühle gemahlen. Danach wurden 50 ml Prozesswasser, das den richtigen pH-Wert hatte, hinzugefügt. Diese Mischung wurde auf die geforderte Temperatur (45°C bzw. 75°C) gebracht und nach deren Erreichen wurden 300 µl unverdünntes Enzym hinzugefügt. Proben wurden nach 5, 10, 20, 40 und 60 min gezogen und die Menge an gelöster Glucose mittels Bestimmung der Farbintensität (Wellenlänge 540 nm) des zugegebenen DNS-Reagens bestimmt.

Die dargestellten Enzymaktivitäten entsprechen einer Reaktionszeit von 5 min und wurden aufgrund der Linearität der bis zu diesem Punkt gemessenen Enzymaktivitäten gewählt. Dabei entspricht 1 U/ml (Unit) einem Produkt oder Edukt, das in 1 min bei Zugabe von 1 ml unverdünntem Enzym gebildet wurde.

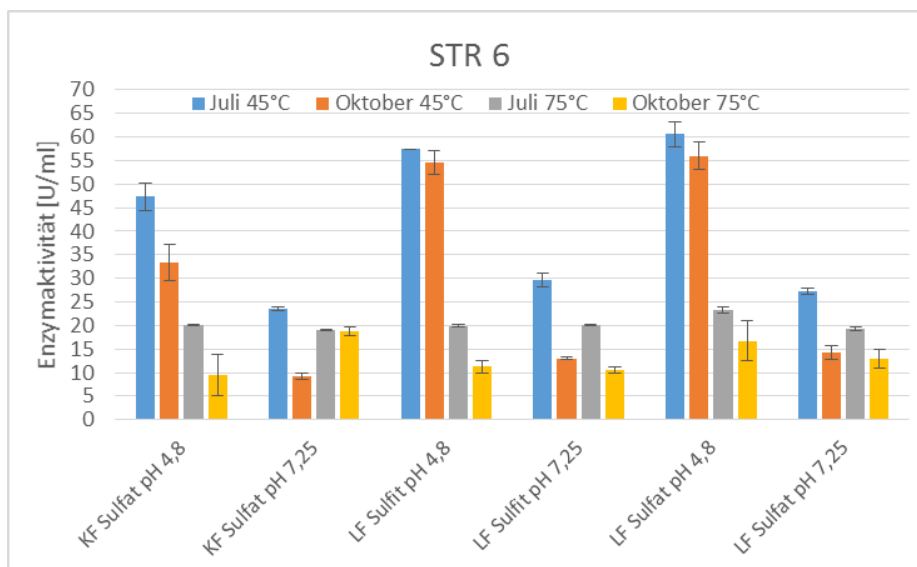


Abbildung 1: Gemessene Enzymaktivitäten STR 6

Die Messungen wurden für alle drei Zellstoffe bei zwei verschiedenen pH-Werten (pH 4,8 bzw. pH 7) und zwei unterschiedliche Temperaturen (45°C und 75°C) durchgeführt. Die Temperaturen entsprechen möglichen Enzymzugabemöglichkeiten in den Prozessen der teilnehmenden Firmen. Wie in Abbildung 1 und Abbildung 2 zu sehen, unterscheidet sich die gemessene Enzymaktivität bei pH 4,8 im Vergleich mit pH 7,25 bei allen Zellstoffen und Enzymen deutlich. Die gemessenen Enzymaktivitäten sind bei pH 4,8 höher, als bei pH 7,25. Der pH-Wert hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf die Wirkung des Enzyms.

Die gemessenen Enzymaktivitäten beider Enzyme zeigen bei einer Temperatur von 75°C niedrigere Werte, als für 45°C. Eine Temperatur von 75°C ist demzufolge nicht mehr ideal für die Enzymbehandlung, sondern führt zu einer Reduktion der gemessenen Enzymaktivität.

In Abbildung 1 und 2 sind auch die Werte für die im Labor gemessenen Enzymaktivitäten zu einem späteren Zeitpunkt in der Versuchsdurchführung dargestellt, da sich die Mahlungsvorläufe über mehrere Monate hinwegzogen und die Enzymstabilität während der Lagerung, die gemessene Enzymaktivität beeinflusst.

Die Enzymaktivitätsmessungen wurden an zwei Zeitpunkten gemessen, da die im Labor gemessene Enzymaktivität über die Zeit (trotz optimaler Aufbewahrung der Enzyme) sinkt. Die Enzymaktivität nimmt ab, sie ist nicht stabil.

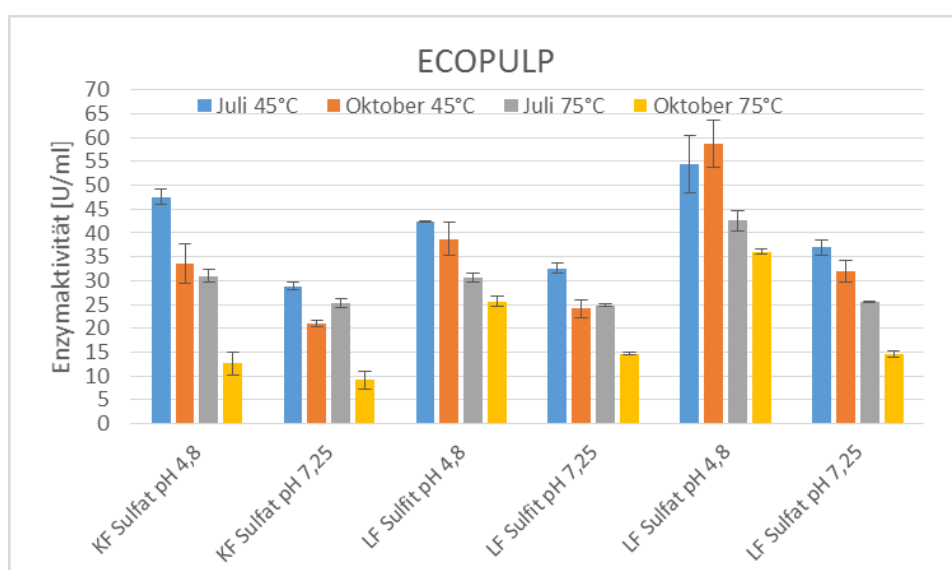


Abbildung 2: Gemessene Enzymaktivitäten ECOPULP

Wie in Abbildung 1 und 2 gut zu erkennen ist, nimmt die gemessene Enzymaktivität über die Zeit bei allen Bedingungen von pH, Substrat und Enzym ab. Dabei nehmen die Aktivitätswerte bei pH 4,8 weniger deutlich ab, als bei pH 7,25. Das Enzym ECOPULP zeigt bei diesen Messungen die höheren Enzymaktivitäten, das bedeutet die Enzymaktivität von ECOPULP nimmt weniger ab als die Aktivität von STR 6. ECOPULP ist damit über die Zeit ein stabileres Enzym als STR 6.

Bei den unterschiedlichen Substraten zeigt STR 6 bei einer Temperatur von 45°C und bei beiden pH-Werten für den LF-Sulfit und den LF-Sulfat eine höhere gemessene Enzymaktivität, als für KF-Sulfat. Wobei der Unterschied bei pH 7,25 geringer ausfällt. Die gemessene Enzymaktivität sinkt für KF-Sulfat beim Vergleich der Werte für Juli und Oktober außerdem deutlicher, als für die beiden anderen Zellstoffe.

Für die Messungen bei einer Temperatur von 75°C zeigt sich für STR 6 kaum ein Unterschied in den Messungen für Juli, lediglich beim LF-Sulfat und einem pH von 4,8 ist ein geringfügig höherer Wert feststellbar. Auch die im Oktober gemessenen Werte zeigen eine große Überlappung in den Konfidenzintervallen, allerdings zeigt sich hier bei KF-Sulfat bei pH 7,25 eine höhere gemessene Enzymaktivität, als für die beiden anderen Zellstoffe.

ECOPULP zeigt hingegen eine deutlich höhere gemessene Enzymaktivität für LF-Sulfat bei beiden pH-Werten und einer Temperatur von 45°C. Wobei der Unterschied bei pH 4,8 deutlich größer, als bei pH 7,25 ausfällt. Für pH 4,8 zeigt sich im Juli allerdings auch eine höhere gemessene Enzymaktivität für KF-Sulfat, als für LF-Sulfit, wohingegen sich die Konfidenzintervalle der beiden im Oktober überlappen und LF-Sulfit den geringfügig höheren Wert zeigt. Auch bei einer Temperatur von 75°C ist die gemessene Enzymaktivität beim LF-Sulfat und einem pH von 4,8 am höchsten. Die Werte bei pH 4,8 verhalten sich bei 75°C, wie die bei 45°C. Im Juli zeigt sich auch hier eine geringfügig höhere gemessene Enzymaktivität für KF-Sulfat, als für LF-Sulfit. Allerdings ist die gemessene Enzymaktivität des LF-Sulfites im Oktober deutlicher höher, als die des KF-Sulfates. Bei einem pH-Wert von 7,25 zeigen sich im Juli keine signifikanten Unterschiede in den gemessenen Enzymaktivitäten, wohingegen die gemessene Enzymaktivität des KF-Sulfates im Oktober etwas geringer, als die der beiden anderen Zellstoffe ist.

Über die Aktivitätsmessung wurde in weiterer Folge die jeweilige Zugabemenge für ECOPULP für die jeweiligen Zellstoffe in Abhängigkeit zur Aktivität des STR 6 berechnet. Da die Zugabe der Enzyme auf die gemessene Enzymaktivität hin kalkuliert wird, musste ab Oktober eine Anpassung der Enzymzugabemengen erfolgen, ab Versuch 24 erfolgte daher die Kalkulation der Enzymzugabemengen mit den neuen Werten. Die Lagerung der Enzyme erfolgte im Kühlschrank.

2.3 Enzymbehandlung

Die Enzymlösung wurde unter Verwendung des reinen Enzyms und deionisiertem Wasser hergestellt. Dafür wurden in ein kleines Becherglas mit Hilfe einer Pipette ein paar Tropfen Enzym eingewogen und diese dann auf eine 1% ige Lösung beziehungsweise eine 0,1% ige Lösung mit deionisiertem Wasser verdünnt. Für die Enzymzugabe von 100 ppm wurde dann die entsprechende ml-Menge an 0,1% iger Lösung zum Zellstoff hinzugegeben. Da die Menge an Lösung für 550 und 1000 ppm mit der 0,1% igen Lösung schwer dosierbar gewesen wäre, wurde für diese Enzymzugabemengen eine 1% ige Lösung angesetzt, so dass die Zugabemenge genauer abgelesen werden konnte.

Der Zellstoff im Behälter wurde unter ständigem Rühren im Wasserbad, auf die vorgesehene Temperatur (45°C für LF-Sulfit Sappi und KF Sulfat Ruzomberok und 75°C für Langfaser Sulfat Pöls) gebracht und dann über die Enzymbehandlungszeit konstant gehalten, siehe Abbildung 3.

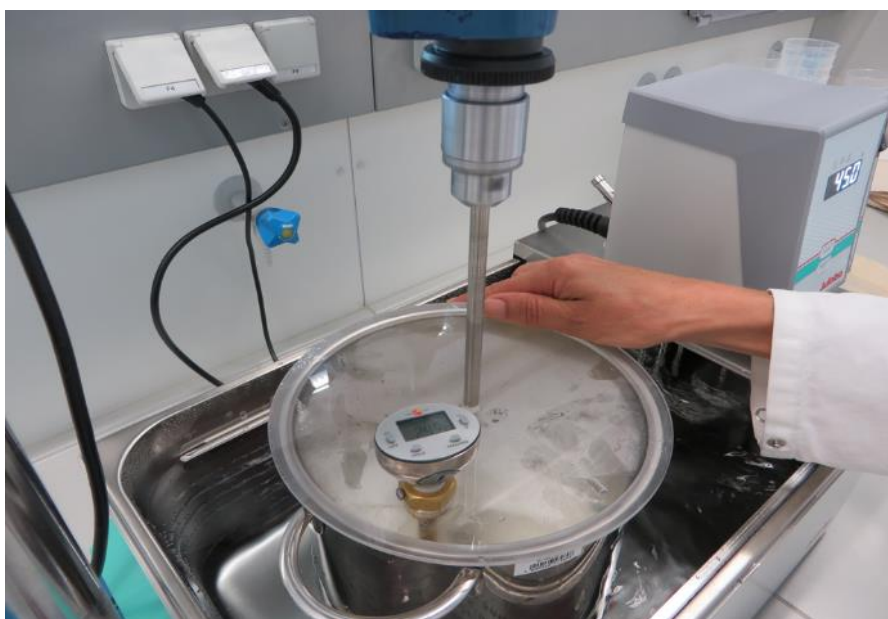


Abbildung 3: Enzymierbehandlungsanordnung

Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde die Enzymlösung zugegeben. Die Zugabe der Enzymlösung erfolgte mittels einer Pipette durch ein im Deckel des Rührbehälters dafür vorgesehenes Loch in der erforderlichen Menge. Ab diesem Zeitpunkt begann die Zeitnahme für die Enzymbehandlung.

Mit der Zugabe begann zugleich die Enzymbehandlungszeit, diese betrug 10, 35 oder 60 min. Nach Abschluss der Enzymbehandlungszeit wurde die Reaktion durch die Zugabe von 1000 ppm (bezogen auf Suspension) 30% iger H_2O_2 abgebrochen und die Enzyme damit inaktiviert.

2.4 Herstellung der Blätter

Der verwendete Zellstoff wurde auf einen Zielmahlgrad von ungefähr 23 °SR für die Langfaserzellstoffe und auf einen Zielmahlgrad von 25 °SR für den Kurzfasierzellstoff hin gemahlen. Dies entsprach einer Umdrehungszahl von 2700 Umdrehungen für den Langfaser-Sulfat Sappi, 4300 Umdrehungen für den Langfaser Sulfat Pöls und 1500 Umdrehungen für den Kurzfaser Ruzomberok in der PFI-Mühle (ÖNORM EN 25264/2 „Zellstoff-Labormahlung, PFI-Mühle- Verfahren“).

Danach wurden mit dem Zellstoff, Standard-Probefblätter 80 g/m² mit der Rapid-Köthen-Methode (DIN EN ISO 5269 „Laborblattbildung für physikalische Prüfungen, Rapid-Köthen Verfahren) hergestellt.

2.5 Faser- und Papieruntersuchungen

Die Bestimmung der Fasereigenschaften erfolgte anhand eines FiberTesters von Lorentzen und Wettre nach ISO 16065-2 (Ausg. 2014-01). Die Mahlung wurde mittels einer PFI-Mühle (Hersteller Hamjem Maskin A.G Hamaz Norwegen der Type Mark IV) nach ÖNORM EN ISO 5264/2 Zellstoff-Labormahlung, PFI-Mühle-Verfahren, mit den oben angeführten Umdrehungszahlen durchgeführt. Für die Messung der Entwässerbarkeit wurde das Schopper-Riegler-Verfahren nach ÖNORM EN ISO 5267/1 für die Mahlgradbestimmung eingesetzt. Zur Abschätzung der Faserquellung und internen Fibrillierung wurde hingegen das Wasserrückhaltevermögen nach ISO 23714 (Ausg. 2014-02) durchgeführt.

Die Messung des Zeta-Potentials erfolgte anhand der VAP Methode (nach Gerätevorschrift). Danach erfolgte die Blattbildung mit dem Rapid – Köthen-Verfahren anhand der DIN EN ISO 5269-2 mittels eines Gerätes von PTI Type DND. Für die Messung des Weißgrades und der Opazität kam ein Color Touch II von Technidyne, Type CTH-ISO, nach den Normen ISO 2470 und ISO 11476 für den Weißgrad und DIN 53146 für die Bestimmung der Opazität bzw. ISO 2471 Determination of opacity (paper backing) –Diffuse reflectance method zum Einsatz. Die Dicke-Messung erfolgte über ein Gerät des Herstellers Lehmann AG der Type LDAL-03 unter Anwendung der DIN EN ISO 534 (Bestimmung der mittleren Dicke von Einzelblättern, der Rohdichte und des spezifischen Volumens), damit und mit der FbM wurden dann die Dichte und das spezifische Volumen bestimmt. Für die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit nach Gurley kam ein Gerät von Lorentzen und Wettre, Type SE 121, zum Einsatz. Die damit durchgeführten Messungen der Luftdurchlässigkeit erfolgten nach ISO 5636/5, die angegebene Einheit war dabei allerdings [Gurleysec] und nicht [$\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$], wie in der Norm angegeben. Auch bei der Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen wurden unter Verwendung eines Gerätes des Herstellers Büchel, Type 113-M, die Werte für Bendtsen mit einer von der Norm abweichenden Einheit angegeben. Statt der in der Norm ISO 5636/3 angegebenen Einheit $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ wurden alle Werte in ml/min dargestellt. Die Bestimmung der Zugfestigkeit erfolgte mit einem Reißlängenprüfer von Lorentzen & Wettre der Type SE 062. Aus den Ergebnissen wurden die Bruchkraft, der Bruchkraftindex, die Reißlänge, die Dehnung und die Arbeitsaufnahme berechnet (ISO 1924-2 „Paper and Board-Determination of tensile properties Part 2: Constant rate of elongation method“). Für die Berechnung des Durchreißindex wurde der Durchreißwiderstand nach Elmendorf mit Hilfe eines Gerätes von L & W, Type 4-1 Elmendorf, anhand ÖNORM EN 21974 (Durchreißversuch, Elmendorfmethode) durchgeführt.

2.6 Versuchsplan

Der erste Teil des Versuchsplanes enthielt die Versuche mit LF-Sulfit Sappi, siehe Tabelle 1. Die anderen Versuchspläne für KF-Sulfat aus Ruzomberok und LF-Sulfat Pöls wurden nach Auswertung der ersten Ergebnisse des LF-Sulfit Sappi gekürzt, siehe Tabellen 2 und 3. Außerdem wurden weitere Versuche zur Beantwortung auftretender Fragen und besseren Darstellung von Zusammenhängen durchgeführt, diese sind in Tabelle 4 aufgeführt.

2. Materialien und Methoden

Der Versuchsaufbau für jeden Zellstoff besteht aus fünf enzymbehandelten Punkten für jedes Enzym, die einen möglichst großen Bereich abdecken sollten und einen Vergleichspunkt ohne Enzymbehandlung. Die enzymbehandelten Versuche setzen sich zusammen aus: 2 kurzen Enzymbehandlungszeiten mit geringer und hoher Enzymdosierung, zwei langen Enzymbehandlungszeiten mit geringer und hoher Enzymdosierung und dem Mittelpunkt. Diese Anordnung diente dazu, um spätere eine grobe Analyse der Einflussfaktoren Enzymzugabemenge und Enzymbehandlungszeit mittels einer statischen Auswertung zu ermöglichen.

Tabelle 1: Versuchsplan LF-Sulfit

Bezeichnung	Zellstoff	PFI-Mahlung	PFI Umd.	Enzymbeh.	Enzymtyp	Enzymmenge [ppm]	Dauer Enzym [min]	pH	Temperatur [°C]	Stoffdichte [%]
1) Sappi OE 0/0/60/7	LF-Sulfit Sappi	Nein	0	Nein	-	0	60	7	4,5	5
2) Sappi OE 0/0/60/4,8	LF-Sulfit Sappi	Nein	0	Nein	-	0	60	4,8	4,5	5
3) Sappi OE 2700/0/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Nein	-	0	60	7	4,5	5
4) Sappi OE 2700/0/60/4,8	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Nein	-	0	60	4,8	4,5	5
5) Sappi STR6 0/100/60/7	LF-Sulfit Sappi	Nein	0	Ja	STR6	100	60	7	4,5	5
6) Sappi STR6 0/1000/60/7	LF-Sulfit Sappi	Nein	0	Ja	STR6	1000	60	7	4,5	5
7) Sappi STR6 0/100/60/4,8	LF-Sulfit Sappi	Nein	0	Ja	STR6	100	60	4,8	4,5	5
8) Sappi ECO 0/91,1/60/7	LF-Sulfit Sappi	Nein	0	Ja	ECO PULP 314-4093	91,1	60	7	4,5	5
9) Sappi ECO 0/911/60/7	LF-Sulfit Sappi	Nein	0	Ja	ECO PULP 314-4093	911	60	7	4,5	5
10) Sappi ECO 0/91,1/60/4,8	LF-Sulfit Sappi	Nein	0	Ja	ECO PULP 314-4093	91,1	60	4,8	4,5	5
11) Sappi STR6 2700/100/10/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	100	10	7	4,5	5
12) Sappi STR6 2700/1000/10/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	1000	10	7	4,5	5
13) Sappi STR6 2700/550/35/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	550	35	7	4,5	5
14) Sappi STR6 2700/100/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	100	60	7	4,5	5
15) Sappi STR6 2700/1000/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	1000	60	7	4,5	5
16) Sappi STR6 2700/550/35/7 - 8	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	550	35	7	4,5	5
17) Sappi STR6 2700/100/60/4,8	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	100	60	4,8	4,5	5
18) Sappi STR6 2700/193/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	193	60	7	4,5	5
19) Sappi ECO 2700/91,1/10/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECO PULP 314-4093	91,1	10	7	4,5	5
20) Sappi ECO 2700/911/10/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECO PULP 314-4093	911	10	7	4,5	5
21) Sappi ECO 2700/91,1/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECO PULP 314-4093	91,1	60	7	4,5	5
22) Sappi ECO 2700/911/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECO PULP 314-4093	911	60	7	4,5	5
23) Sappi ECO 2700/545/35/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECO PULP 314-4093	545	35	7	4,5	5
24) Sappi ECO 2700/60/60/4,8	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECO PULP 314-4093	60	60	4,8	4,5	5
25) Sappi ECO 2700/96,28/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECO PULP 314-4093	96,28	60	7	4,5	5

Bei LF-Sulfit (siehe Tabelle 1) wurden zusätzlich noch pro Enzym jeweils drei Punkte (hohe und niedrige Enzymzugabemenge bei 60 min Behandlungszeit+ pH-Unterschied) für die Beurteilung der Nullmahlungen und zwei Vergleichsversuche ohne Enzymbehandlung gewählt.

Außerdem sollte durch eine Wiederholung des Versuches 13 die Reproduzierbarkeit der Mahlungsversuche gezeigt werden.

2. Materialien und Methoden

Weitere Versuche sollten den Zusammenhang zwischen den großen Unterschieden der im Labor gemessenen Enzymaktivitäten bei der Veränderung der pH-Werten Rechnung tragen. Daher wurden pro Enzym jeweils zwei Versuche mit gleichen gemessenen Enzymaktivitäten einmal bei pH 4,8 und pH 7 während der Enzymbehandlung durchgeführt. Die Versuche sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Im Versuchsplan und in allen Abbildungen werden alle Versuche wie folgt gekennzeichnet: Die erste Zahl stellt die Nummer des Versuches im Versuchsplan dar, darauf folgt der verwendete Zellstoff und das Kürzel mit dem das verwendete Enzym angegeben wird (OE für kein Enzym, STR 6 für STR 6 und ECO für ECOPULP). Die Zahl danach gibt die Anzahl der Umdrehungen der PFI Mühle für den erforderlichen Mahlgrad (ohne Enzymbehandlung) an. Daraufhin folgt die Zugabemenge an Enzym in ppm und die Dauer der Enzymbehandlung. Die letzte Zahl stellt den pH-Wert da, bei dem die Enzymbehandlung durchgeführt wurde.

Für KF-Sulfat galt aufgrund der Ergebnisse des LF-Sulfites nur mehr ein gekürzter Versuchsplan, siehe Tabelle 2. Darin sind nur mehr die enzymbehandelten Versuche und der Vergleichsversuch ohne Enzymbehandlung vorhanden.

Tabelle 2: Versuchsplan KF-Sulfat

Bezeichnung	Zellstoff	PFI-Mahlung	PFI Umd.	Enzymbeh.	Enzymtyp	Enzymmenge [ppm]	Dauer Enzym [min]	pH	Temperatur [°C]	Stoffdichte [%]
26) KF Sulfat OE 1500/0/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	-	0	60	7	45	5
27) KF Sulfat STR 6 1500/100/10/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	STR6	100	10	7	45	5
28) KF Sulfat STR6 1500/1000/10/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	STR6	1000	10	7	45	5
29) KF Sulfat STR 6 1500/550/35/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	STR6	550	35	7	45	5
30) KF Sulfat STR6 1500/100/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	STR6	100	60	7	45	5
31) KF Sulfat STR6 1500/1000/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	STR6	1000	60	7	45	5
34) KF Sulfat ECO 1500/43,54/10/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	ECOPULP 314-4093	43,54	10	7	45	5
35) KF Sulfat ECO 1500/435,5/10/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	ECOPULP 314-4093	435,4	10	7	45	5
36) KF Sulfat ECO 1500/239,5/35/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	ECOPULP 314-4093	239,5	35	7	45	5
37) KF Sulfat ECO 1500/43,54/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	ECOPULP 314-4093	43,54	60	7	45	5
38) KF Sulfat ECO 1500/435,4/60/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 25*SR	Ja	ECOPULP 314-4093	435,4	60	7	45	5

Auch für LF-Sulfat galt nur mehr der gekürzte Versuchsplan, siehe Tabelle 3.

2. Materialien und Methoden

Tabelle 3: Versuchsplan LF-Sulfat

Bezeichnung	Zellstoff	PFI-Mahlung	PFI Umd.	Enzymbeh.	Enzymtyp	Enzymmenge [ppm]	Dauer Enzym [min]	pH	Temperatur [°C]	Stoffdichte [%]
39) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 75°C	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Nein	-	0	60	8	75	5
40) Sulfat Pöls STR 6 4300/100/10/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	100	10	8	75	5
41) Sulfat Pöls STR 6 4300/1000/10/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	1000	10	8	75	5
42) Sulfat Pöls STR 6 4300/550/35/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	100	35	8	75	5
43) Sulfat Pöls STR 6 4300/100/60/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	1000	60	8	75	5
44) Sulfat Pöls STR 6 4300/1000/60/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	STR6	100	60	8	75	5
47) Sulfat Pöls ECO 4300/99,29/10/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	99,29	10	8	75	5
48) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/10/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	992,9	10	8	75	5
49) Sulfat Pöls ECO 4300/546/35/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	546	35	8	75	5
50) Sulfat Pöls ECO 4300/99,29/60/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	99,29	60	8	75	5
51) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/60/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	992,9	60	8	75	5

Auf die im Versuchsplan nach dem LF-Sulfat mitaufgeführten Zusatzversuche (Versuch 52-56), Tabelle 4, wird im Kapitel 3.5 (Weitere Versuche) näher eingegangen.

Tabelle 4: Versuchsplan Ergänzende Versuche

Bezeichnung	Zellstoff	PFI-Mahlung	PFI Umd.	Enzymbeh.	Enzymtyp	Enzymmenge [ppm]	Dauer Enzym [min]	pH	Temperatur [°C]	Stoffdichte [%]
52) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 45°C	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Nein	-	0	60	8	45	5
53) LF Sulfit ECO 2700/545/35/7-A	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	545	35	7	45	5
54) LF Sulfit ECO 2700/545/35/7-B	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	545	35	7	45	5
55) LF Sulfat ECO 4300/992,9/60/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	992,9	69	8	45	5
56) LF Sulfit ECO 1500/545/35/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	545	35	7	45	5

3. Ergebnisse

In den folgenden Unterkapiteln sollen die Ergebnisse der Mahlungsversuche anhand ausgewählter Faser- und Papiereigenschaften dargestellt werden. Die in diesen Kapiteln nicht aufgeführten Eigenschaften finden sich im Anhang.

3.1 Nullmahlungen

Zuerst wurden Versuche durchgeführt, bei denen LF-Sulfit mit dem jeweiligen Enzym behandelt wurde und danach keine Mahlung erfolgte. Diese Versuche werden hier als Nullmahlungen bezeichnet. Durch die Durchführung dieser Versuche sollte ermittelt werden, ob die Effekte der Enzymbehandlung auch ohne Mahlung zu Tage treten. Es wurden bei der Enzymbehandlung des Weiteren unterschiedliche pH-Werte verwendet, da die Aktivitätsmessungen der Universität für Bodenkultur eine höhere Enzymaktivität bei einem pH von 4,8 im Vergleich zu pH 7 zeigten. Um festzustellen, ob der gemessene pH Unterschied auch im tatsächlichen Prozess zum Tragen kommt, wurden die Versuche für die Enzymmengen 100 ppm STR 6 und 91,1 ppm ECOPULP (äquivalent gemäß Enzymaktivität) bei beiden pH-Werten durchgeführt. Alle mit dem FiberTester gemessenen Fasereigenschaften werden längengewichtet (LW) dargestellt.

3.1.1 Faseruntersuchungen

Die Eigenschaften der einzelnen Faser beeinflussen die später im Papier erreichbaren Festigkeiten maßgeblich. Diese Fasereigenschaften werden durch die Mahlung beeinflusst und verändert. Im Folgenden wird deshalb zuerst auf die Ergebnisse der Faseruntersuchungen der Nullmahlungen eingegangen.

Ein wichtiger Parameter für die Beurteilung der Mahlung ist der Mahlgrad. Da hier der Zellstoff nicht gemahlen wurde, kann jede etwaige Änderung auf die Enzymbehandlung zurückgeführt werden. Die Bezeichnung „Mahlgrad vorher“ bezieht sich immer auf den Mahlgrad ohne, beziehungsweise vor der Mahlung, diese Art der Bezeichnung wird im Weiteren auch bei den anderen Fasereigenschaften angewandt.

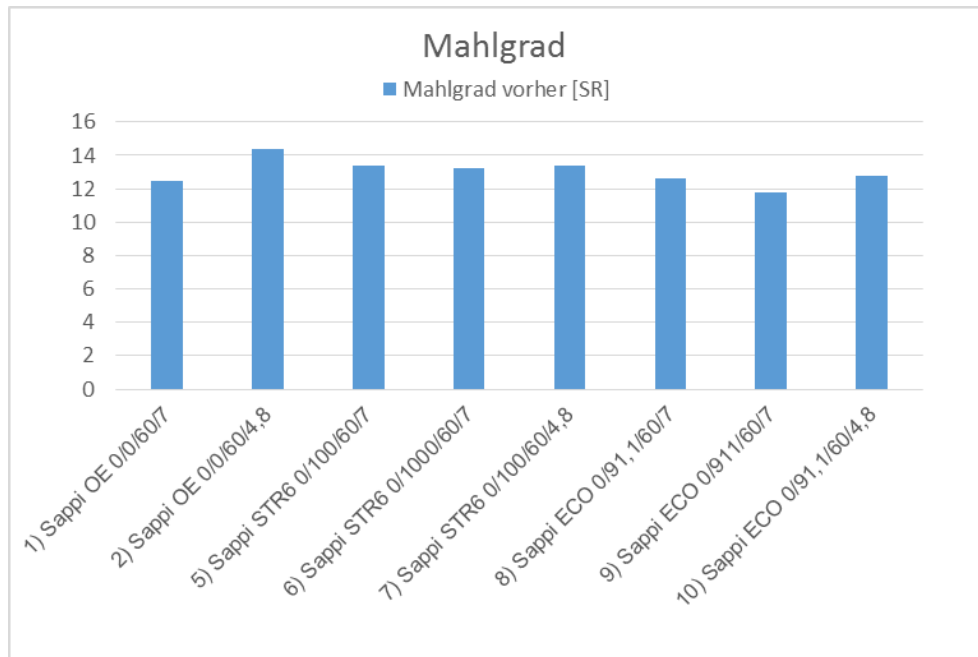


Abbildung 4: Mahlgrad Nullmahlungen LF-Sulfit

In Abbildung 4 sind die Mahlgrade für die Nullmahlungen aufgeführt. Es zeigen sich dabei keine signifikanten Änderungen im Mahlgrad für die beiden Enzyme STR 6 und ECOPULP. Sowohl für die unterschiedlichen Enzymmengen als auch die Einwirkzeiten lassen sich keine nennenswerten Änderungen im Mahlgrad feststellen. Auch der pH-Unterschied, der bei den Messungen der Universität für Bodenkultur Wien zu gravierenden Unterschieden in den Ergebnissen der Aktivitätsmessungen geführt hatte, zeigt hier keinen Einfluss.

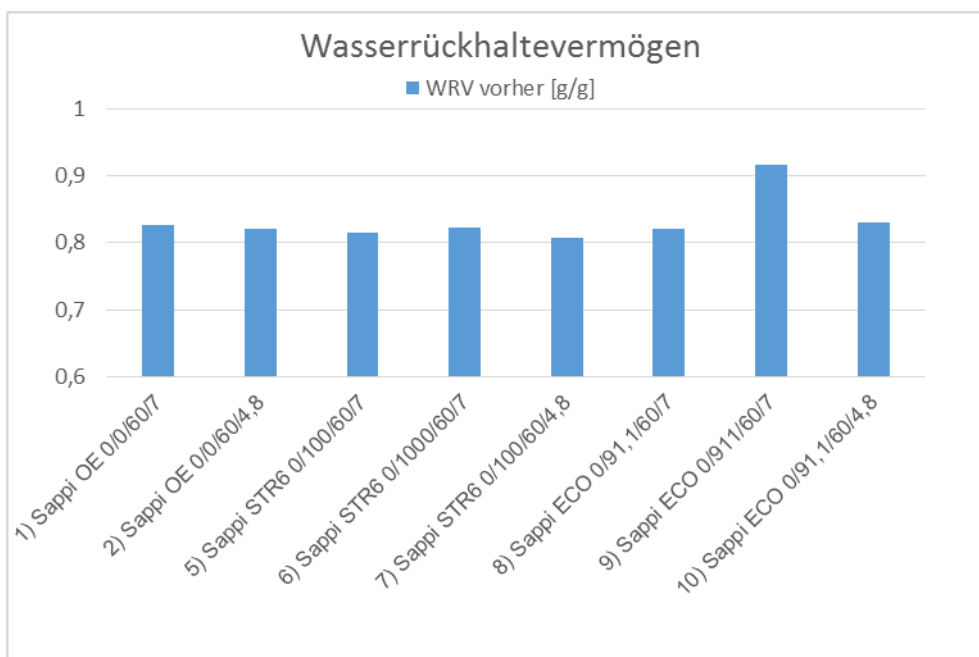


Abbildung 5: Wasserrückhaltevermögen Nullmahlungen LF-Sulfit

Abbildung 5 zeigt die Werte des Wasserrückhaltevermögens für die Nullmahlungen, auch hier zeigen sich keine signifikanten Änderungen bezüglich des pH-Wertes. Bei den Enzymmengen ist allerdings zu sehen, dass das Enzym ECOPULP bei der höchsten Dosierung zu einer deutlichen Erhöhung des Wasserrückhaltevermögens führt. Die Wasseraufnahmefähigkeit der Fasern wurde durch die Enzymbehandlung offensichtlich erhöht, was auf eine interne Fibrillierung der Faser hindeutet.

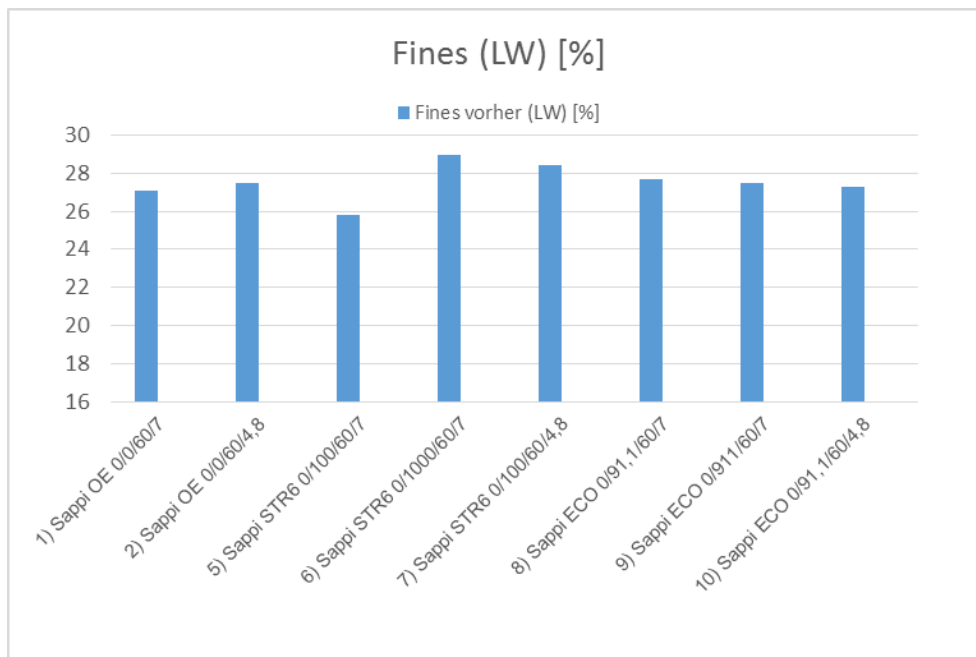


Abbildung 6: Feinstoffe (Fines) Nullmahlungen LF-Sulfit

Alle in dieser Arbeit gemessenen Fasereigenschaften werden längengewichtet (LW) dargestellt. Bei der Längengewichtung wird die Größe des Feinstoffes berücksichtigt. Je kleiner der Feinstoff, umso schlechter die Retention, deswegen sind kleine Feinstoffe im Prozess ungünstiger, als große.

Bei den Feinstoffanteilen (Fines) (siehe Abbildung 6) zeigen sich wie für den Mahlgrad keine signifikanten Änderungen. Tendenziell zeigt STR 6 eine größere Wirkung, als ECOPULP, so kommt es bei STR 6 bei beiden langen Enzymbehandlungszeiten zu einer Änderung. Bei Versuch 5 (geringe STR 6 Dosierung) zeigt sich eine geringfügigen Abnahme des Feinstoffanteiles und bei Versuch 6 (höchste STR 6 Dosierung) kommt es zu einer geringfügigen Zunahme. Allerdings sind auch diese Änderungen nicht signifikant.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Faseruntersuchungen der Nullmahlungen zeigen, dass ohne Mahlung sowohl für STR 6 als auch für ECOPULP keine signifikanten Änderungen in den Fasereigenschaften auftreten.

Einzigste Ausnahme bildet Versuch 9 mit der höchsten Dosierung von ECOPULP, bei dem es zu einer besseren Faserquellung und damit Fibrillierung der Faser kommt.

Der für die Enzyme gemessene Aktivitätsunterschied bei unterschiedlichen pH-Werten zeigt ohne Mahlung auch keine Auswirkung auf die Faser. Diese Ergebnisse zeigen sich auch in den weiteren Messergebnissen, siehe Anhang.

3.1.2 Papieruntersuchungen

Nach den Faseruntersuchungen wurden mit den behandelten Zellstoffen Blätter gebildet, um etwaige Änderungen in den Papiereigenschaften sichtbar zu machen. Die hergestellten Blätter wurden auf die in Kapitel 2.5 erwähnten Papiereigenschaften hin geprüft. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden hier anhand einiger ausgewählter Eigenschaften erläutert. Im Anhang finden sich sämtliche weiteren Werte der Versuche.

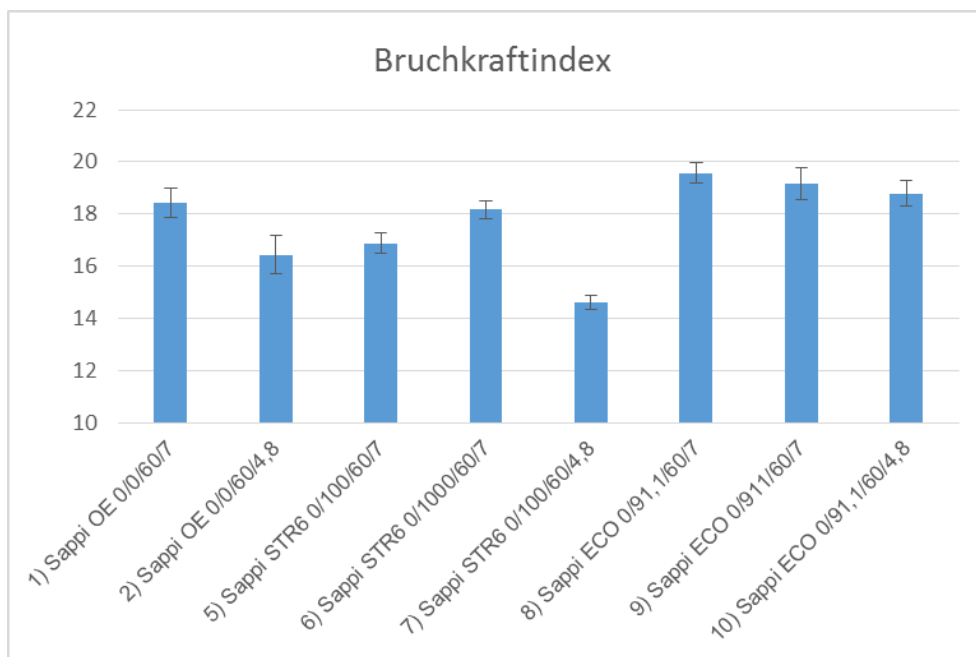


Abbildung 7: Bruchkraftindex Nullmahlung LF-Sulfit

In Abbildung 7 sind die Bruchkraftindizes der Nullmahlungen dargestellt. Bei pH 7 zeigt sich, dass selbst die höchste Zugabemenge von STR 6, sowie der Einsatz von ECOPULP kaum eine Auswirkung auf den Bruchkraftindex zeigen, die 95%igen Konfidenzintervalle überschneiden sich. Allerdings lässt sich für die Zugabe von ECOPULP tendenziell eine kleine Steigerung für den Bruchkraftindex feststellen.

Bei pH 4,8 und Enzymeinsatz kommt es bei STR 6 zu einer deutlichen Reduktion des Bruchkraftindex, dies ist auf die erschwerte Faserquellung bei einem sauren pH zurückzuführen, die zu geringerer Faserflexibilität und weniger großen Faserbindungsflächen führt.

Dagegen zeigt sich beim Einsatz von ECOPULP bei pH 4,8 im Bruchkraftindex ein Anstieg im Vergleich zum unbehandelten Faserstoff. Die hohe ECOPULP Dosierung führt offenbar zu einer erleichterten Faserquellung aufgrund der Wirkung des Enzyms.

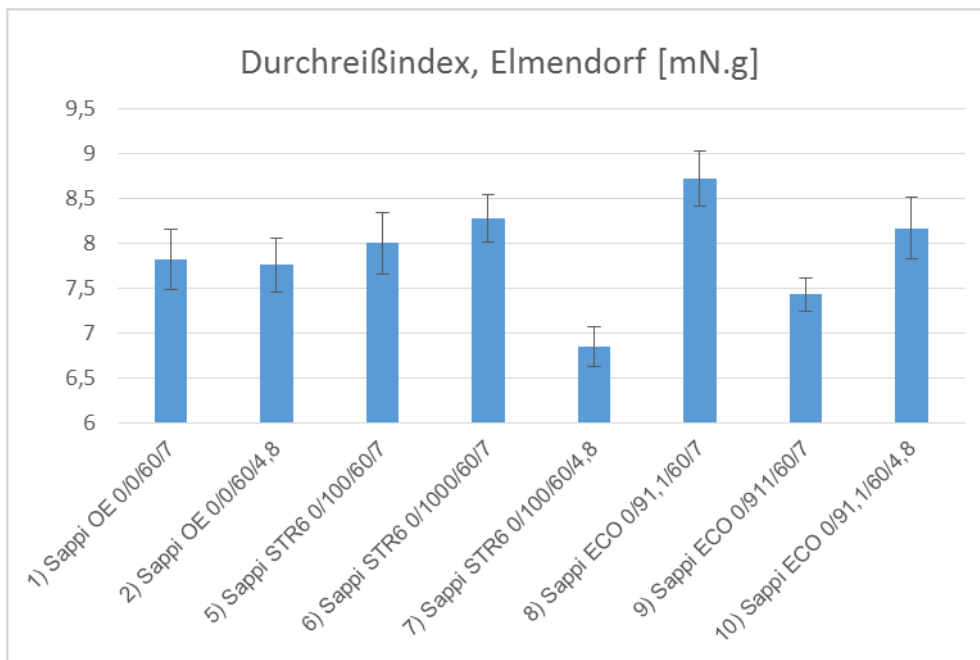


Abbildung 8: Durchreißindex Nullmahlungen LF-Sulfit

Die Durchreißindizes, Abbildung 8, zeigen, dass es beim Einsatz von STR 6 bei pH 7 und bei der geringeren ECOPULP Menge zu einer geringfügigen Steigerung des Durchreißindexes kommt. Die größere Menge an ECOPULP führt hingegen zu einer Reduzierung des Durchreißindexes. Bei dem Durchreißindex kommt es bei pH 4,8 unter Einsatz von STR 6 zu einer deutlichen Reduktion, während es bei ECOPULP zu keiner Veränderung kommt.

Auch bei den Papieruntersuchungen zeigen sich nur geringe Unterschiede in den Werten der Versuche mit und ohne Enzymbehandlung. Tendenziell kann gesagt werden, dass ECOPULP einen größeren Effekt zeigt als das STR 6. Die gemessenen Aktivitätsunterschiede für die beiden pH-Werte zeigen keinen nachvollziehbaren Zusammenhang mit den tatsächlich auftretenden Werten.

Nach den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Enzymbehandlung ohne darauffolgende Mahlung nicht sinnvoll ist. Nullmahlungsversuche für die anderen Zellstoffe wurden daher nicht durchgeführt.

3.2 Mahlungsversuche mit Enzym STR 6

In diesem Kapitel wird auf den Einsatz von STR 6 im Vergleich zu ECOPULP für die Enzymbehandlung eingegangen. STR 6 ist eine Cellulase und zeigte in den Messungen der Universität für Bodenkultur tendenziell die geringeren Enzymaktivitäten bei pH 7.

Bei STR 6 wurde die Enzymlösung bezogen auf die 90 g otro Faserstoff so zugegeben, dass sich für die Versuche die Enzymmengen von 100 ppm, 550 ppm und 1000 ppm ergaben. Die Enzymzugabe erfolgte wie in Kapitel 2.1.3 erwähnt nach Erreichen der vorgegebenen Temperatur des Faserstoffes.

3.2.1 Faseruntersuchungen STR 6

Wie schon für die Nullmahlungen wurden für die Versuche mit STR 6 der Mahlgrad, das Wasserrückhaltevermögen und das Zeta-Potential, sowie mittels Fibertester Faserlänge, Faserbreite, Curl und Feinstoffanteil bestimmt. Alle Werte siehe Anhang.

3.2.1.1 LF-Sulfit-Sappi

Wie im Kapitel 2.5 beschrieben, wurde der LF-Sulfatzellstoff mit 2700 Umdrehungen in der PFI-Mühle gemahlen, um einen ungefähren Mahlgrad von 23° SR zu erreichen. Für diesen Stoff wurden auch noch Versuche mit einem unterschiedlichen pH-Wert durchgeführt, um festzustellen, ob die Mahlung einen Unterschied in den Enzymaktivitäten sichtbar macht, da die Ergebnisse für alle Nullmahlungen keine großen Änderungen ergaben.

Die Zudosierung erfolgte gemäß Enzymaktivität (siehe Messung Universität für Bodenkultur Kapitel 2.2), das hat zur Folge, dass bei pH 7 dementsprechend eine höhere Enzymmenge zugegeben wurde.

Für Versuch 18 bei STR 6 wurde daher eine Enzymzugabemenge von 193 ppm bei einem pH-Wert von 7 im Vergleich zu 100 ppm STR 6 bei einem pH-Wert von 4,8 bei Versuch 17 zugegeben. Bei Versuch 25 wurde diese Anpassung für ECOPULP ebenfalls durchgeführt, so dass eine Zugabe von 60 ppm bei einem pH-Wert von 4,8 angepasst eine Zugabemenge von 96,28 ppm ECOPULP entsprach.

Die Werte von ECOPULP wurden dabei nach den im Oktober gemessenen Enzymaktivitäten bestimmt, da sie im Oktober durchgeführt wurden.

Die Bezeichnung „Mahlgrad nachher“ bezieht sich auf den Mahlgrad nach der Mahlung, diese Art der Bezeichnung wird im Weiteren, wie schon bei „Mahlgrad vorher“, der sich auf den Mahlgrad nach der Enzymbehandlung, aber vor der Mahlung bezieht, auch bei den anderen Fasereigenschaften angewandt. Die Versuche 13 und 16 stellen Wiederholungsversuche zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit dar.

Bei Versuch 16 trat bei der Einstellung des pH-Wertes vor der Enzymbehandlung ein Problem auf, so dass dieser Versuch im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr für die Beurteilung herangezogen wird. Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal nachgeholt, siehe Kapitel 3.5.

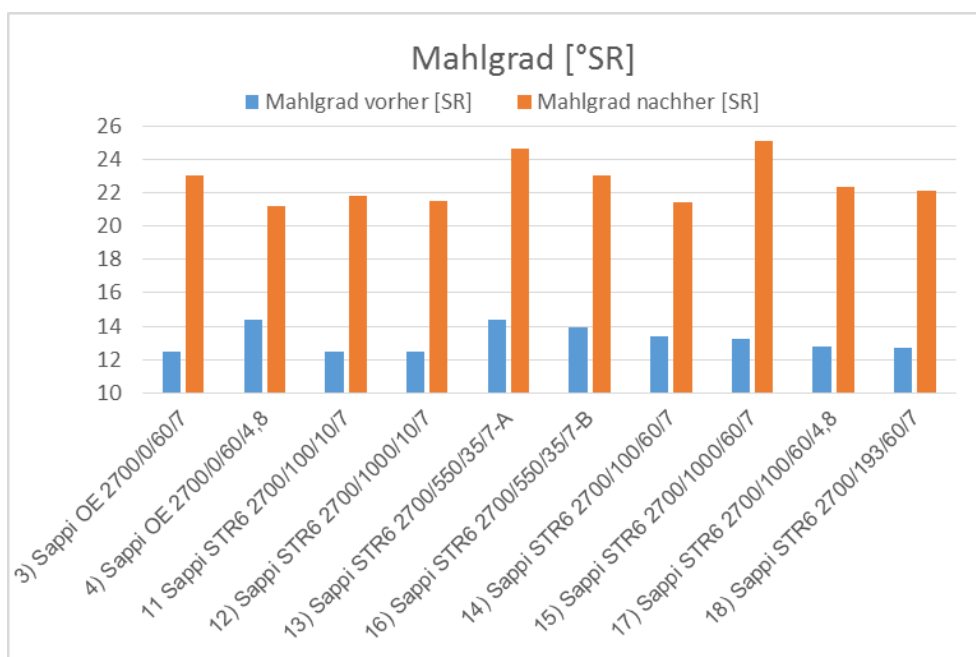


Abbildung 9: Mahlgrad STR 6 LF-Sulft

Für LF-Sulfit lassen sich bei dem Enzym STR 6 kaum Änderungen im Mahlgrad, sowohl vor als auch nach der Mahlung erkennen, siehe Abbildung 9. Das Enzym zeigt nur bei Versuch 15 und 13 eine leichte Steigerung. Die längere Einwirkzeit gepaart mit einer höheren und Enzymdosierung führen zu einer Änderung der Faseroberfläche und besseren externen Fibrillierung.

Für die pH Unterschiede lässt sich feststellen, dass der Mahlgrad tendenziell bei Versuch 17 mit Enzymbehandlung gegenüber Versuch 4 ohne Enzymbehandlung steigt. Das Enzym erleichtert die Faserquellung bei saurem pH-Wert.

Die schlechtere Faserquellung bei sauren pH-Werten liegt daran, dass bei einem niedrigen pH, die Faser geringer negativ geladen ist und das Wasser aufgrund des geringeren osmotischen Druckes nicht so stark in die Faser penetriert. Dieser Zusammenhang ist gut sichtbar vergleicht man die Ergebnisse des Mahlgrades von Versuch 3 bei pH 7 mit Versuch 4 bei pH 4,8.

Vergleicht man Versuch 14 und 17 zeigt sich außerdem eine tendenzielle Steigerung des Mahlgrades für die Enzymzugabe bei einem pH von 4,8 im Vergleich zu pH 7. Diese Tendenz entspricht den Erwartungen, sie fällt aber im Vergleich zu dem großen Unterschied in den gemessenen Enzymaktivitäten (29,7 U/ml bei pH 7 und 57,4 U/ml bei pH 4,8) sehr gering aus. Die erschwerte Faserquellung bei saurem pH wirkt dem Effekt der höheren Wirkung des Enzyms bei niedrigem pH entgegen. Der Mahlgrad von Versuch 17 und 18 ist hingegen erwartungsgemäß fast gleich groß, der Unterschied ist nicht signifikant. Auch für die anderen Fasereigenschaften ergeben sich die gleichen Zusammenhänge (siehe Werte im Anhang).

Die in Abbildung 10 dargestellten Feinstoffanteile (Fines) der enzymbehandelten Versuche bei pH 7 sind nicht signifikant, aber tendenziell geringer, als die unbehandelten Zellstoffe. Für Versuch 17 bei pH 4,8 gilt, dass der Feinstoffanteil im Vergleich zu Versuch 4 leicht steigt, was wiederum auf eine geringfügige Wirkung des Enzyms hinweist. Auch für die Versuche 14 und 17 zeigt sich kongruent zu den Mahlgraden ein höherer Anstieg des Feinstoffanteiles bei pH 4,8. Der Anstieg fällt allerdings auch hier deutlich geringer aus, als nach den gemessenen Enzymaktivitäten zu erwarten war, da die Faserquellung bei dem niedrigen pH erschwert ist.

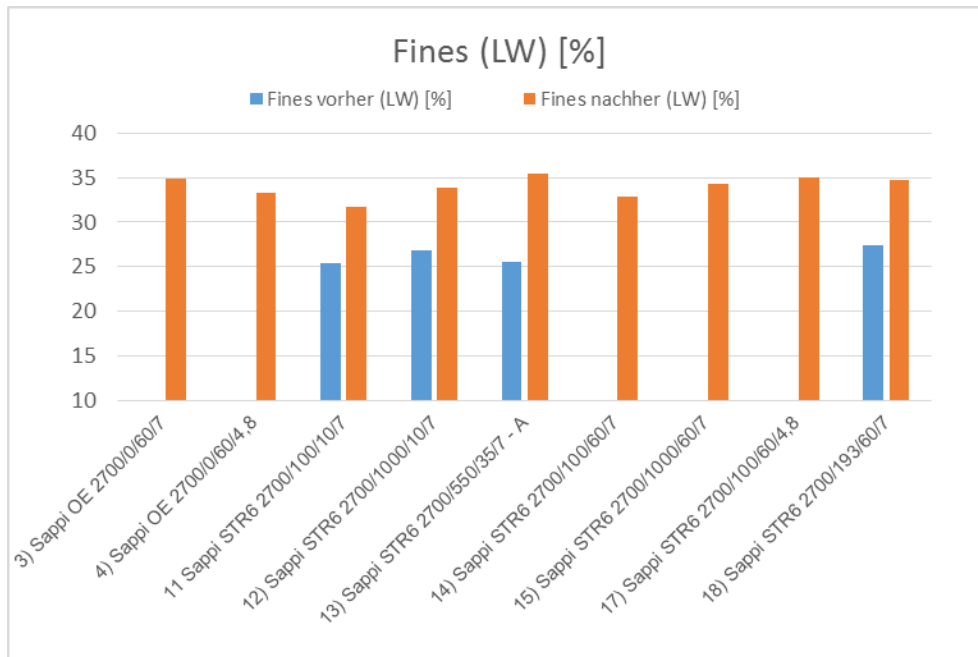


Abbildung 10: Fines STR 6 LF-Sulfit

Die Versuche 17 und 18 zeigen auch hier, dass der Feinstoffanteil des bei pH 7 enzymbehandelten Zellstoffes sich nicht signifikant von dem Feinstoffanteil bei 4,8 pH unterscheidet. Die im Labor gemessene höhere Wirksamkeit des Enzyms bei pH 4,8 wird dabei durch die höhere Zugabemenge an STR 6 bei pH 7 kompensiert.

Allgemein lässt sich für die Faseruntersuchungen nach Enzymbehandlung mit STR 6 für LF-Sulfit sagen, dass es zu keiner signifikanten Beeinflussung der Fasereigenschaften kommt. Für die Versuche mit den unterschiedlichen pH-Werten konnte festgestellt werden, dass die im Labor gemessene höhere Enzymaktivität nur teilweise mit den Beobachtungen aus dem Mahlungsversuchen korreliert. Bei den pH-Unterschieden zeigt sich, dass die schlechtere Faserquellung im sauren Bereich durch die Enzymbehandlung verbessert wird und damit eine Wirkung des Enzyms eintritt. Die Wirkung des Enzyms bei pH 4,8 im Vergleich zu pH 7 fällt aber im Gegensatz zu den Erwartungen nicht deutlich höher aus. Die Ergebnisse der Versuche 17 und 18 entsprechen hingegen den Erwartungen. Der Zusammenhang zwischen Aktivitätsmessung und tatsächlicher Wirksamkeit ist damit unklar.

Bei den beiden anderen Zellstoffen (KF- und LF-Sulfat) wurden diese Versuche nicht mehr durchgeführt, da die im Labor gemessene höhere Wirksamkeit nicht erkennbar war und der Papierherstellungsprozess aufgrund der schlechteren Quellungseigenschaften der Faser bei sauren pH-Werten meist in einem neutralen bis leicht basischen Bereich erfolgt.

3.2.1.2 LF-Sulfat Pöls

Bei den Versuchen mit Langfaser Sulfat Pöls wurde die Temperatur während der Enzymbehandlung von 45 °C auf 75 °C und der pH von 7 auf pH 8 erhöht. Die Änderung dieser Parameter erfolgte in Absprache mit den am Projekt teilnehmenden Firmen, da diese Parameter einer Stelle der möglichen Enzymzugabe in ihrem Prozess entsprechen. Die Aktivitätsmessungen der Universität für Bodenkultur Wien ergaben, dass das Enzym bei diesen Temperaturen nur eine geringe gemessene Enzymaktivität zeigt.

Außerdem wurden keine Versuche für Nullmahlungen und bei pH 4,8 mehr durchgeführt, da diese, wie für LF-Sulfit gezeigt wurde, keine große Aussagekraft besaßen.

Der Mahlgrad für LF-Sulfat zeigt einen geringen Anstieg bei der niedrigsten der verwendeten Dosierungen (100 ppm STR 6) und der längsten Enzymbehandlungszeit von einer Stunde, siehe Abbildung 11. Dieses Ergebnis wird aber durch die anderen Werte für die Fasereigenschaften nicht bestätigt. Insgesamt zeigt sich im Mahlgrad durch den Einsatz von STR 6 keine signifikante Änderung.

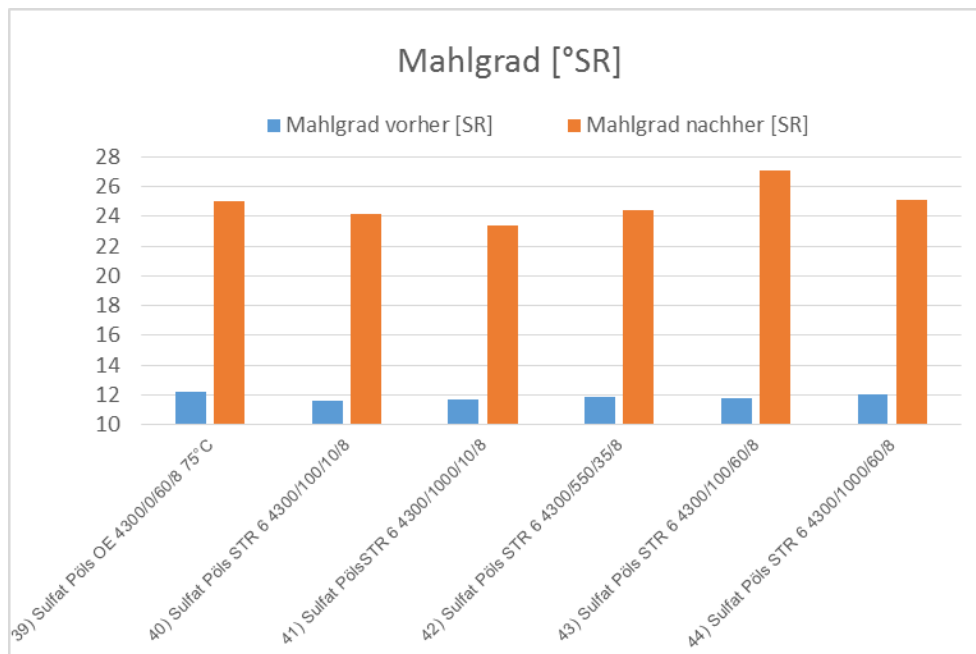


Abbildung 11: Mahlgrad STR 6 LF-Sulfat

Auch im Feinstoffanteil (siehe Abbildung 12) zeigen sich kaum Änderungen für LF-Sulfat, außer bei der längsten Enzymbehandlungszeit von 60 min und der höchsten verwendeten Enzymmenge von 1000 ppm STR 6 (Versuch 9).

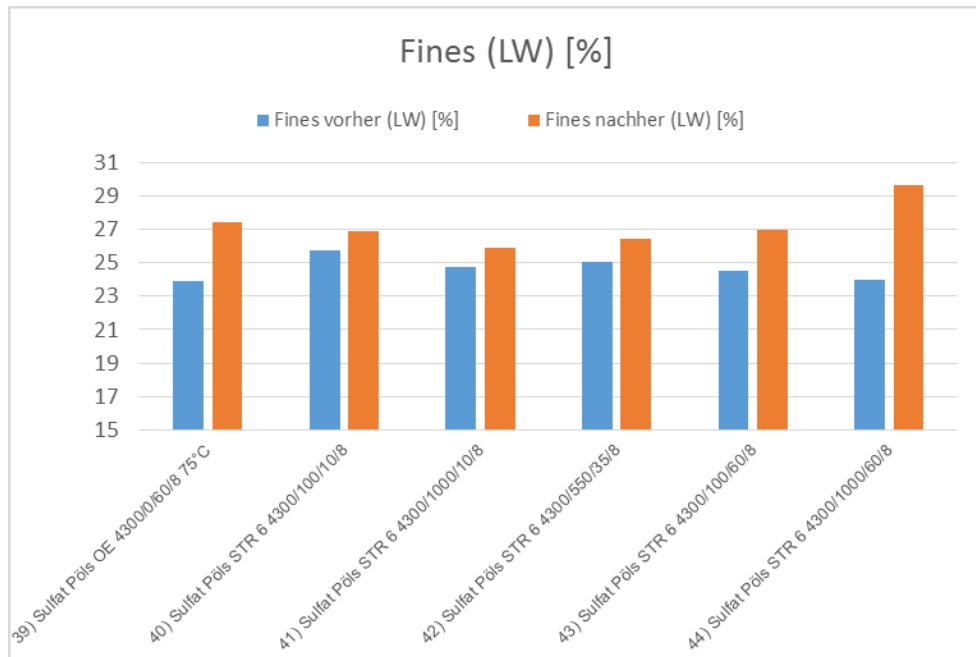


Abbildung 12: Fines STR 6 LF-Sulfat

Bei diesem Versuchspunkt lässt sich vermuten, dass das Enzym die Fasern angegriffen hat. Dagegen spricht allerdings, dass sich kein Unterschied in den Werten des Mahlgrades und des WRV bei dieser Temperatur und dem Einsatz von STR 6 feststellen lässt.

Auch für die Faserlänge, Faserbreite, Curl und das Zeta-Potential ist keine Enzymwirkung erkennbar, siehe Werte im Anhang.

In den Faseruntersuchungen des LF-Sulfates lassen sich keine Änderungen zwischen Mahlung ohne und mit Enzymbehandlung feststellen. Das Enzym STR 6 zeigt nur eine sehr geringe Wirkung. Dieses Ergebnis steht mit der hohen Temperatur während der Enzymbehandlung in Verbindung und dem höheren pH-Wert [12]. Enzyme besitzen meist ein Optimum im sauren Bereich (aus Pilzen gewonnen) bzw. im neutralen Bereich (aus Bakterien gewonnen), damit kann auch der höhere pH-Wert die Wirkung des Enzyms reduzieren. Die Erkenntnis deckt sich auch mit den Ergebnissen der Enzymaktivität für pH und Temperatur. Bei dieser Temperatur denaturiert das Enzym und kann daher keine Wirkung entfalten. Der Enzymeinsatz macht bei dieser Temperatur keinen Sinn.

3.2.1.3 KF Ruzomberok

Der KF Sulfat aus Ruzomberok ist der einzige Kurzfasierzellstoff in der Versuchsreihe. Die Enzymbehandlung wurde, wie bei LF-Sulfit, bei einer Temperatur von 45°C und einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Auch für KF-Sulfat gilt der gekürzte Versuchsplan ohne Nullmahlungen und pH-Wertvergleich.

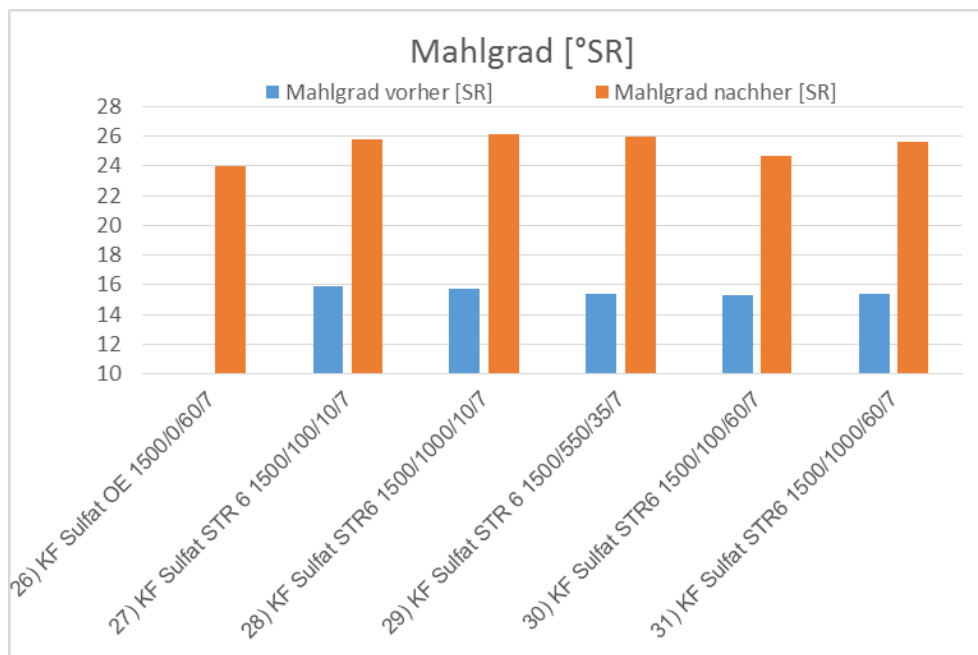


Abbildung 13: Mahlgrad STR 6 KF-Sulfat

Dabei ergeben sich für den Mahlgrad bei der Verwendung von STR 6 nur geringe Unterschiede, wie in Abbildung 13 zu sehen ist. STR 6 bewirkt eine sehr leichte Beeinflussung der Fasermorphologie. Auch bei den anderen Faserwerten zeigt sich diese Enzymwirkung bei der Verwendung von STR 6, siehe Werte Anhang.

Die in Abbildung 14 dargestellten Feinstoffanteile (Versuch 28) sind aufgrund eines Fehlers beim Abspeichern im FiberTester nicht vollständig. Bei den Feinstoffen ist die leichte Steigerung dadurch nur noch sehr schwer zu erkennen. Die durch das Enzym bewirkten Änderungen sind allerdings auch hier nicht signifikant.

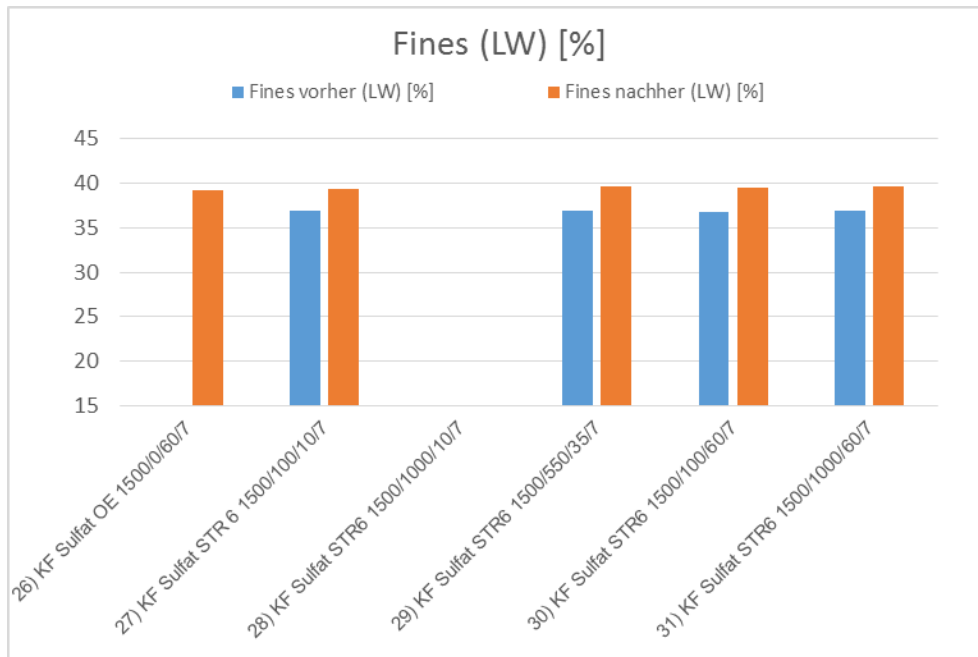


Abbildung 14: Fines STR 6 KF-Sulfat

Die Faseruntersuchungen zeigen für das Enzym STR 6 bei allen drei Zellstoffen keine großen Veränderungen in den Fasereigenschaften. Wie erwartet ist tendenziell eine Wirksamkeit bei hohen Enzymzugabemengen und langen Einwirkzeiten feststellbar, dabei zeigen sich geringe Ansätze für eine Verstärkung der Mahlung durch die Enzymzugabe. Insgesamt lässt sich aber keine signifikante Wirkung von STR 6 auf die Fasereigenschaften feststellen.

3.2 Papieruntersuchungen STR 6

Wie für die Nullmahlungen wurden auch für die mit STR 6 behandelten Blätter Untersuchungen an den gebildeten Laborblättern durchgeführt.

3.2.2.1 LF-Sulfit Sappi

Die Bruchkraftindizes zeigen, dass es bei einer STR 6 Zugabe bei LF-Sulfit durchwegs zu einer geringfügigen Reduzierung des Bruchkraftindex kommt, siehe Abbildung 15. Die Faser wurde durch die Enzymbehandlung offensichtlich geschädigt. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen von Lecourt [20]. Demnach führt die Enzymbehandlung zu einer Veränderung in der Ultrastruktur, die zu einer Faserschwächung und einer Verringerung des Bruchkraftindex führt.

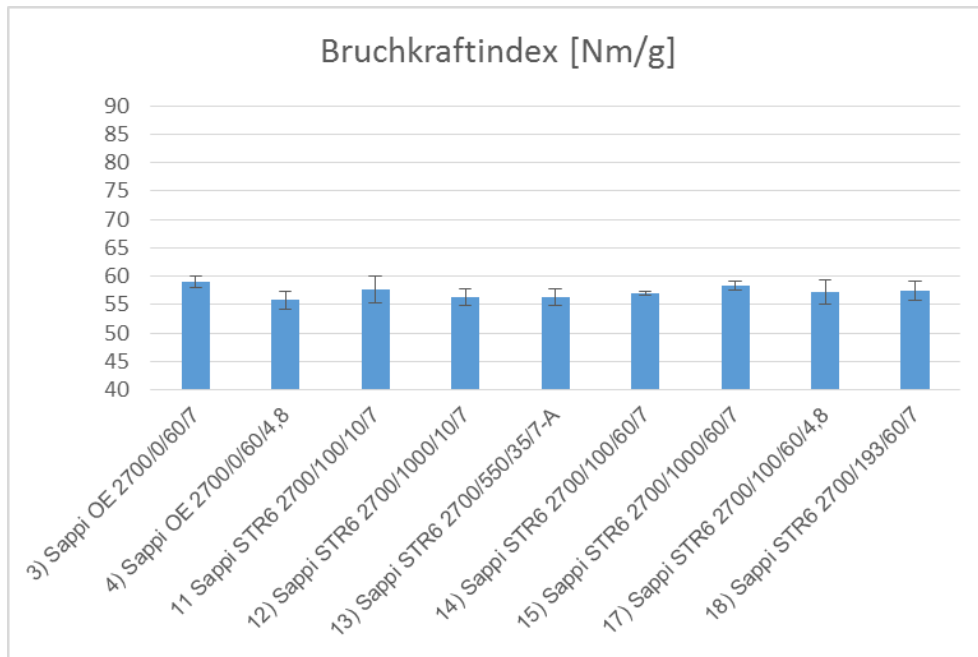


Abbildung 15: Bruchkraftindex STR 6 LF-Sulfit

Bei den unterschiedlichen pH-Werten zeigt sich auch kein signifikanter Unterschied. Die 95% igen Konfidenzintervalle überschneiden sich deutlich. Tendenziell zeigt sich, dass Versuch 17 einen etwas höheren Bruchkraftindex aufweist, als Versuch 4. Diese Tendenz bestätigt die Ergebnisse der Faseruntersuchungen bei denen eine erleichterte Faserquellung bei pH 4,8 durch die Enzymbehandlung festgestellt wurde. Im Vergleich dazu lässt sich beim Vergleich von Versuch 14 mit Versuch 17 feststellen, dass die gemessene höhere Enzymaktivität bei pH 4,8 hier nicht eindeutig sichtbar ist, da der Mittelwert fast gleich und lediglich das Konfidenzintervall bei Versuch 17 größer ist. Die Bruchkraftindizes von Versuch 17 und 18 unterscheiden sich nicht signifikant und entsprechen hingegen damit den Erwartungen.

Auch die Werte der Durchreißindizes zeigen keine signifikanten Auswirkungen der Enzymbehandlung, siehe Abbildung 16. Die 95% igen Konfidenzintervalle überlappen sich. Die hohe Behandlungsdauer und Enzymmenge führen auch hier aufgrund der Faserschädigung zu einer Reduktion des Durchreißindex.

Bei den pH-Unterschieden zeigt sich eine Reduktion bei dem enzymbehandelten Versuch 17 im Vergleich zu Versuch 4 ohne Enzym. Das lässt wie beim Bruchkraftindex auf eine geringfügige Wirkung des Enzyms schließen.

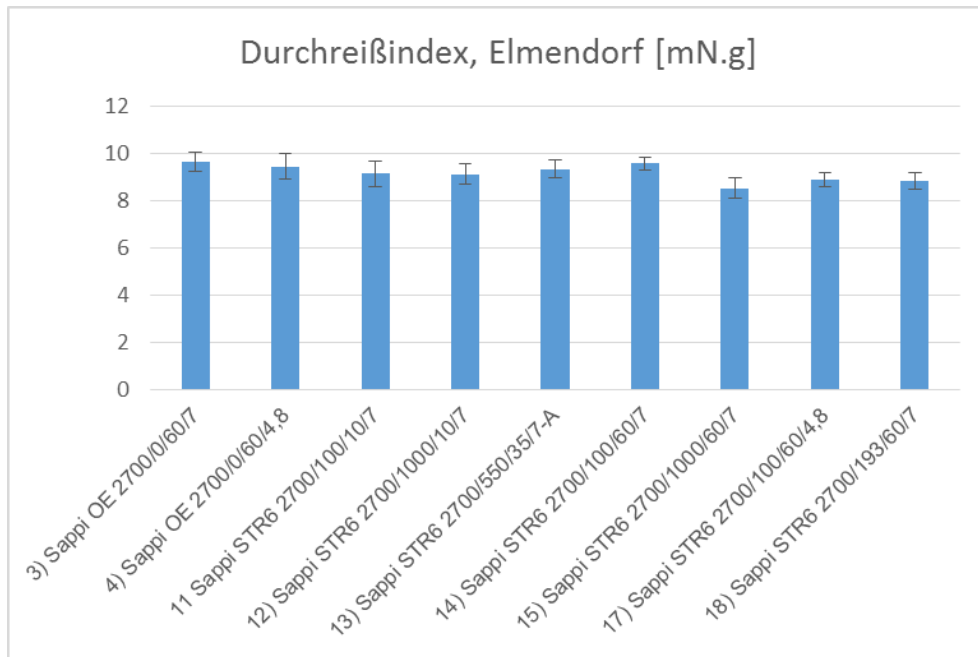


Abbildung 16: Durchreißindex STR 6 LF-Sulfit

Der Durchreißindex von Versuch 17 ist auch geringer, als der Durchreißindex von Versuch 14. Die Reduktion ist allerdings auch hier nicht signifikant. Die bei pH 4,8 gemessene, deutlich höhere Enzymaktivität, zeigt sich auch in diesen Werten nicht so deutlich wie zu erwarten war. Hingegen kommt es auch beim Durchreißindex erwartungsgemäß zu einer gleich großen Wirkung des Enzyms bei Versuch 17 verglichen mit Versuch 18, die Reduzierung ist bei beiden identisch. Die Wirkung von STR 6 auf den Durchreißwiderstand steht demnach nicht im Zusammenhang mit der im Labor gemessenen Aktivität.

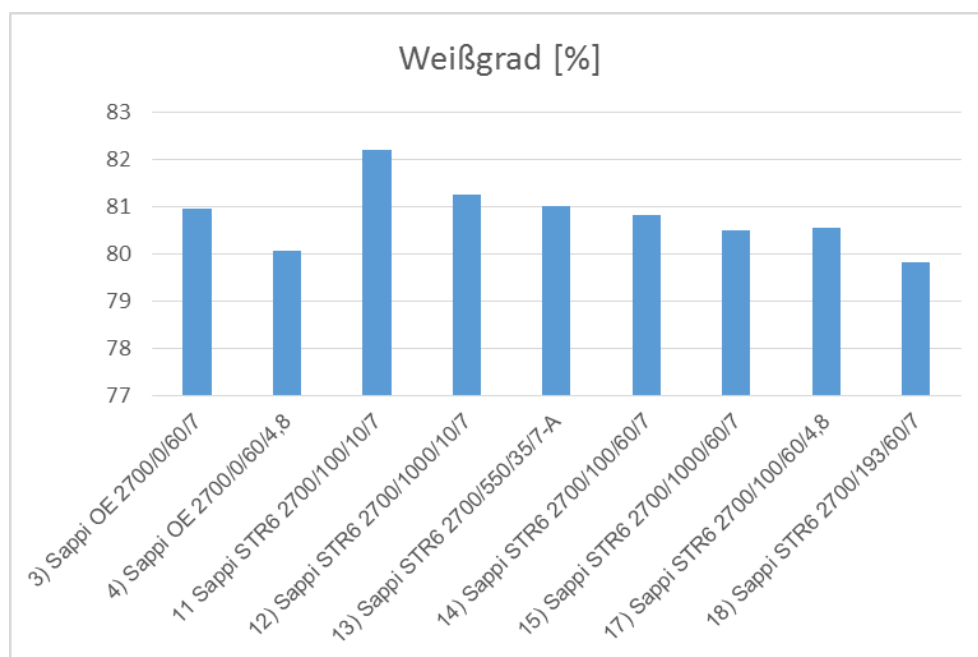


Abbildung 17: Weißgrad STR 6 LF-Sulfit

Der Weißgrad zeigt ein uneinheitliches Bild, siehe Abbildung 17, das nicht schlüssig erklärt werden kann. Bei Versuch 11 zeigt sich für die kurze Enzymbehandlungsdauer und geringe Enzymmenge eine Steigerung des Weißgrades. Die längeren Enzymbehandlungszeiten und hohen Dosierungen führen hingegen zu keiner signifikanten Änderung des Weißgrades, tendenziell aber zu einer Verschlechterung.

Bei den pH-Wert Unterschieden zeigt sich, dass der Weißgrad ohne Enzymbehandlung bei pH 4,8 (Versuch 4) kleiner ist als der Weißgrad bei pH 4,8 und Enzymbehandlung (Versuch 17). Der Weißgrad von Versuch 14 (pH 7) ist im Vergleich zu Versuch 17 (pH 4,8) geringfügig höher. Bei Versuch 18 und pH 7 ist der Weißgrad hingegen niedriger als bei Versuch 17 mit pH 4,8. Die höhere Enzymzugabemenge bei Versuch 18 führt zu einer Verschlechterung des Weißgrades. Das Verhalten lässt sich auch für die pH- Unterschiede nicht schlüssig erklären.

Die Opazitäten zeigen passend zur Weiße das gleiche uneinheitliche Bild. Dieses Verhalten zeigt sich nur bei LF-Sulfit. Eine mögliche Erklärung hierfür wären Wechselwirkungen zwischen Enzym und Zellstoff, die zu einer chromophoren Reaktion führen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass STR 6 bei LF-Sulfit nur eine geringe Wirkung zeigt. Die Wirkung des Enzyms zeigt sich nur bei hoher Enzymdosierung und langer Enzymbehandlungszeit. Leider zeigt sich dabei eine Reduktion der mechanischen Festigkeiten. Dieser Effekt ist unerwünscht, da man eigentlich mit der Enzymbehandlung eine kostengünstigere Mahlung, aber keinen Festigkeitsverlust erreichen will. Die Ergebnisse für die optischen Eigenschaften sind uneinheitlich und lassen sich nur mit noch unbekanntem Wechselwirkungen zwischen Enzym und Zellstoff erklären. Die großen Unterschiede in den gemessenen Enzymaktivitäten bei pH 4,8 zeigen sich, wie schon bei den Faseruntersuchungen, nicht in den praktischen Versuchen. Es lässt sich kein klarer Zusammenhang zwischen Aktivitätsmessung und Mahlungsversuchen feststellen. Die Versuche zum pH-Wertunterschied wurden für die weiteren Zellstoffe aufgrund der geringen Unterschiede nicht mehr durchgeführt.

3.2.2.2 LF-Sulfat Pöls

Dabei muss beachtet werden, dass im Gegensatz zu LF-Sulfit die Enzymbehandlungstemperatur bei 75°C liegt und der pH-Wert für die Versuche auf 8 anstatt auf 7 eingestellt wird.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der gleichen Papiereigenschaften wie LF-Sulfit beim Einsatz von STR 6 für den LF-Sulfatzellstoff dargestellt.

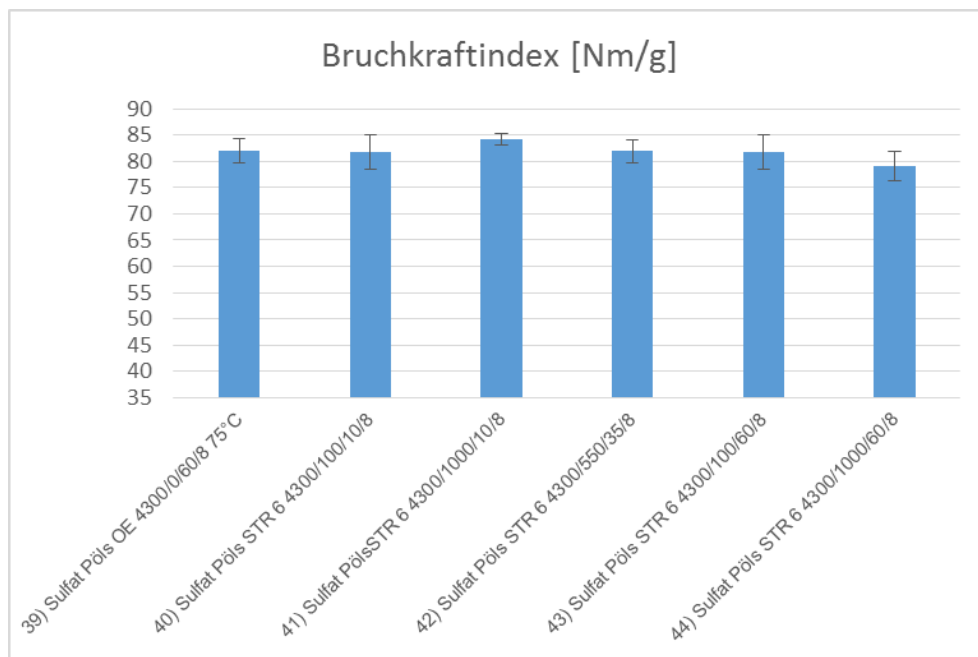


Abbildung 18: Bruchkraftindex STR 6 LF-Sulfat, pH 8, 75°C

Wie in Abbildung 18 gut zu sehen ist, kommt es bei den Bruchkraftindizes nur zu minimalen Änderungen durch die Zugabe von STR 6. Die 95% igen Konfidenzintervalle überlappen sich. Die Mittelwerte zeigen eine geringe Tendenz hin zu einer Reduzierung des Bruchkraftindex, bei einer Erhöhung der Enzymdosierung. Dieses Verhalten deckt sich auch mit den anderen Zellstoffen.

Die geringe Änderung der Bruchkraftindizes liegt an der hohen Temperatur während der Enzymbehandlung. Die Enzymstruktur wird bei hohen Temperaturen zerstört [12] das Enzym wird abgebaut, bevor es seine Wirkung entfalten kann.

Der Durchreißindex zeigt auch keine signifikanten Änderungen durch die Enzymbehandlung. In Abbildung 19 sind die dazugehörigen Werte und die sich überschneidenden Konfidenzintervalle dargestellt.

Für die anderen Papiereigenschaften zeigt sich dasselbe Bild, deshalb wird hier auf weitere Diagramme verzichtet wird, Werte siehe Anhang.

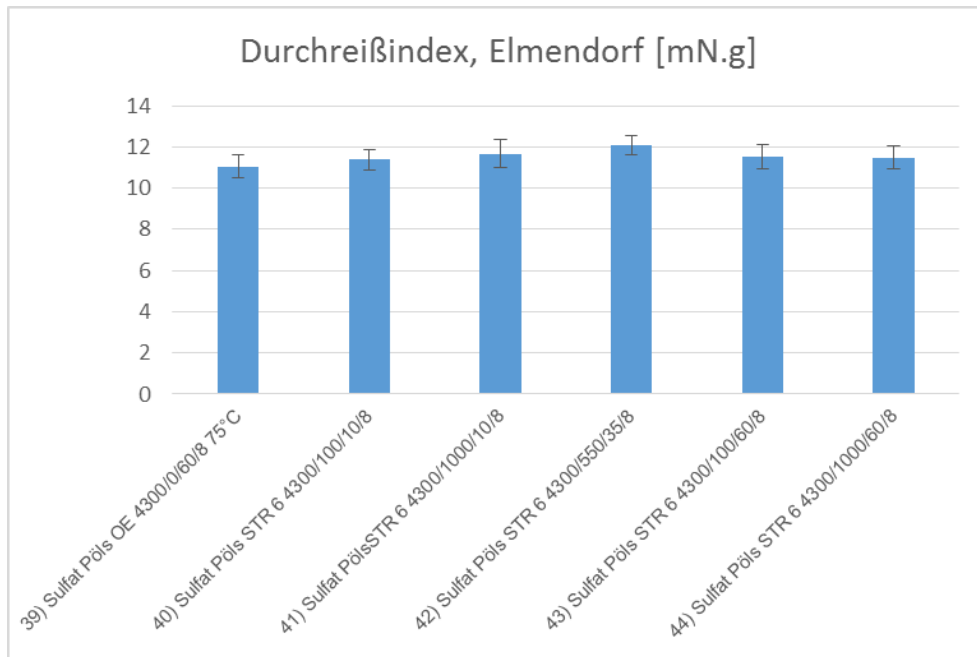


Abbildung 19: Durchreißindex STR 6 Elmendorf LF-Sulfat

Allgemein lässt sich für die Papiereigenschaften beim Einsatz von STR 6 für LF-Sulfat sagen, dass es zu keiner Beeinflussung der Fasern durch das Enzym kommt. Das liegt wahrscheinlich an der hohen Temperatur von 75°C, bei dem die Versuche durchgeführt wurden. Enzyme beginnen sich zwischen 50 – 60°C zu zersetzen [12]. Das Protein denaturiert und die für die Reaktivität nötige dreidimensionale Struktur wird zerstört. Auch der höhere pH-Wert kann sich ungünstig auf die Wirksamkeit des Enzyms auswirken, da das Optimum meist im sauren bis neutralen Bereich liegt.

In den Enzymaktivitätsmessungen bei der Universität für Bodenkultur Wien zeigte sich auch ein Rückgang von 27,3 auf 19,3 U/ml in der gemessenen Enzymaktivität (August) diese Aktivitätsmessung liegt aber nur für einen pH von 7 vor. Bei den im Oktober gemessenen Enzymaktivitäten (und für die Berechnung der Enzymzugabemengen dieser Versuche verwendeten Enzymaktivitäten), ist der Wert bei der höheren Temperatur und pH 8 sogar geringfügig höher. Bezüglich des pH-Wertes kommt es zu einem geringfügigen Rückgang (12,53 U/ml statt 12,84 U/ml) in den gemessenen Enzymaktivitäten und korreliert damit mit den Ergebnissen der Mahlungsversuche. Die Ergebnisse der Mahlungsversuche LF-Sulfat korrelieren mit den in den im Labor gemessenen Enzymaktivitäten.

Allgemein sollten, allerdings für den Einsatz bei diesen Bedingungen ein anderes thermostabilisiertes Enzym [12] und wenn möglich ein niedrigerer pH-Wert gewählt werden.

3.2.2.3 KF Ruzomberok

Die Versuche für KF-Sulfat wurden wie für LF-Sulfit bei einem pH von 7 und einer Enzymbehandlungstemperatur von 45°C durchgeführt. Verwendetes Enzym war STR 6.

Die nach der Enzymbehandlung hergestellten Laborblätter wurden dann auf ihre Papiereigenschaften untersucht.

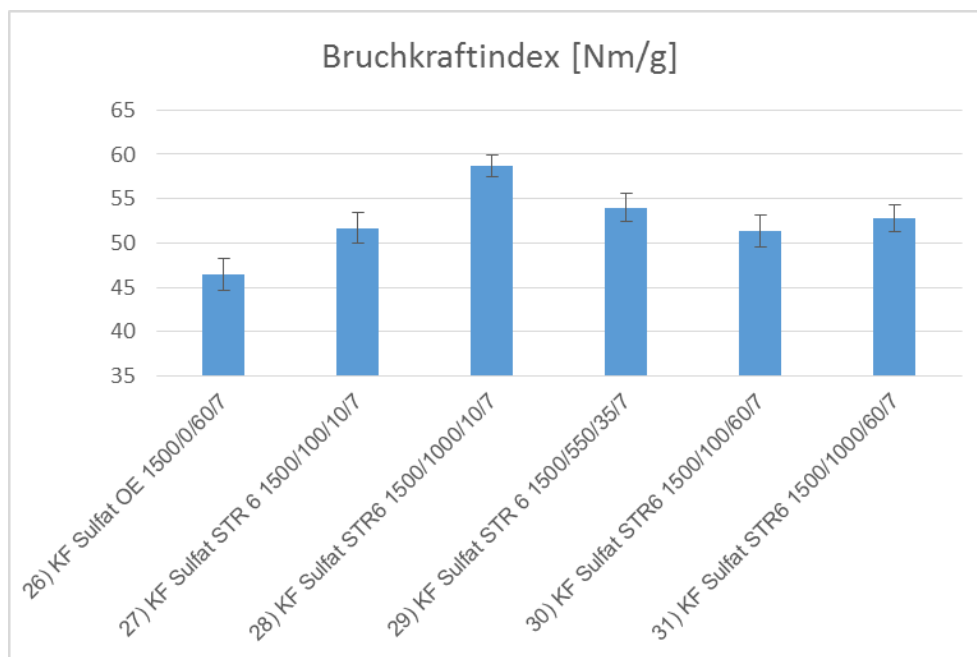


Abbildung 20: Bruchkraftindex STR 6 KF-Sulfat, pH 7, 45°C

Für KF-Sulfat zeigen sich bei dem Bruchkraftindex deutliche Unterschiede für die Versuche mit und ohne Enzymeinsatz, siehe Abbildung 20. Die Steigerung im Bruchkraftindex ist am höchsten für 1000 ppm und eine Einwirkzeit von nur 10 min, siehe Abbildung 20 (Versuch 28). Bei den längeren Einwirkzeiten zeigt sich zwar immer noch eine Steigerung, aber der Bruchkraftindex ist deutlich geringer als bei Versuch 28. Diese erneute Reduktion ist durch eine Schädigung der Faser bei längeren Enzymbehandlungszeiten zu erklären. Das Enzym hat mehr Zeit, um die Cellulose aufzuschließen. Die kurze Enzymbehandlungszeit dagegen führt nur zu einer oberflächlichen Faseränderung und erhöht die durch die Mahlung erzeugte externe Fibrillierung.

Im Durchreißindex zeigt STR 6 tendenziell steigernde Wirkung, die 95% igen Konfidenzintervalle überlappen sich allerdings, siehe Abbildung 21. Bei Versuch 31 lässt sich allerdings im Vergleich zu Versuch 30 schon wieder ein geringer Rückgang erkennen.

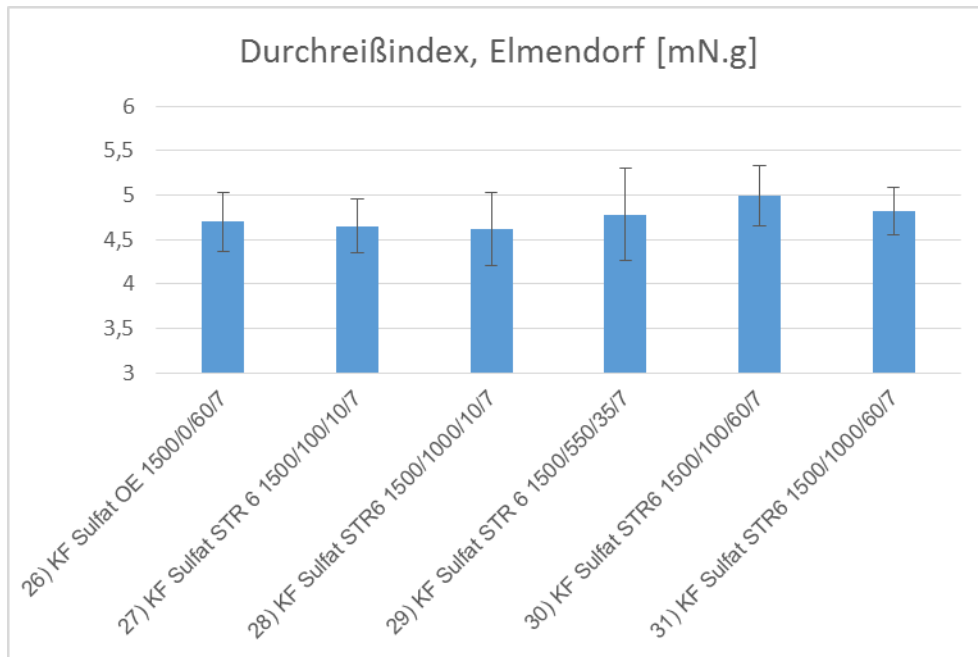


Abbildung 21: Durchreißindex Elmendorf STR 6 KF-Sulfat

Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Durchreißindex zu Beginn von den zwischen den Fasern auftretenden Kräften abhängig ist und später von der Bindefläche. Die van der Waals Kräfte erreichen ein Maximum, danach sinkt der Durchreißindex wieder, weil die Fasern nicht mehr aus dem Netzwerk herausgezogen, sondern aufgrund der besseren Bindung mit den anderen Fasern nur mehr gekürzt werden können. Die dafür nötige Energie ist geringer, der Durchreißindex sinkt wieder.

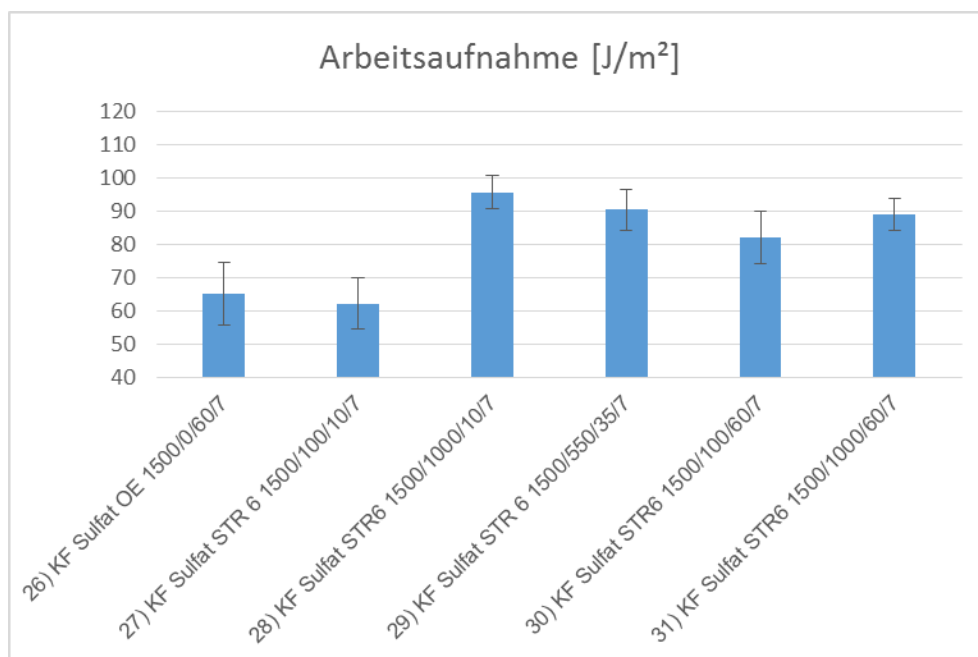


Abbildung 22: Arbeitsaufnahme STR 6 KF-Sulfat

Bei der Arbeitsaufnahme zeigt sich, wie schon beim Bruchkraftindex, dass das Enzym eine Veränderung der Mahlung bewirkt, siehe Abbildung 22. Die Zugabe des Enzyms führt bei allen Bedingungen, außer bei Versuch 27 mit der kürzesten Einwirkzeit und der geringsten Enzymmenge, zu einem deutlichen Anstieg der Arbeitsaufnahme. Dieses Verhalten beruht darauf, dass das Enzym noch nicht genug Zeit hatte, um die Faser genügend anzugreifen. Die höchste Steigerung wird, wie schon im Bruchkraftindex, bei Versuch 28 erreicht, die höhere Enzymmenge sorgt dafür, dass die kurze Einwirkzeit ausreicht, um die Faserbindefähigkeit zu erhöhen. Die längeren Einwirkzeiten sorgen wieder eher für einen Rückgang der Werte, die Faser wird durch die längere Einwirkzeit stärker geschädigt und die positive Wirkung der Enzymbehandlung nimmt wieder etwas ab.

Zusammenfassend lässt sich für KF-Sulfat sagen, dass die Enzymbehandlung zu einer positiven Entwicklung der Festigkeiten führt. Besonders bei kurzen Behandlungszeiten kann eine deutliche Steigerung der Festigkeitswerte erreicht werden.

STR 6 zeigt hier eine größere Wirkung, als bei LF-Sulfit, obwohl die gemessene Enzymaktivität im Oktober mit 9,16 U/ml im Vergleich zu 12,98 U/ml bei LF-Sulfit keine deutlich größere Wirkung für den KF Sulfat erwarten ließ. Auch die Werte für August mit 23,6 U/ml für KF-Sulfat und 29,7 U/ml bieten keine Erklärung für die höhere Wirksamkeit von STR 6 bei KF-Sulfat. Die Ergebnisse der Mahlungsversuche für KF-Sulfat korrelieren damit nicht mit den in den im Labor gemessenen Enzymaktivitäten.

3.3 Mahlungsversuch mit Enzym ECOPULP

In diesem Kapitel wird auf die Verwendung von ECOPULP als Enzym für die Enzymbehandlung eingegangen. Für ECOPULP wurden die Enzymmengen wirkungsgleich zu den Mengen von STR 6 aufgrund der Laborbestimmung der Enzymaktivität berechnet. Damit ergaben sich für LF-Sulfit Enzymmengen von 99,1, 545 und 911 ppm. Für LF-Sulfat 99,29, 546 und 992,9 und für den KF- Sulfat 43,54, 239,5 und 435,4 ppm.

Die Versuche für LF-Sulfit und KF-Sulfat wurden wie bei STR 6 bei pH von 7 und einer Temperatur von 45°C durchgeführt. Die Versuche für LF-Sulfat wurden bei pH 8 und einer Temperatur von 75°C durchgeführt.

3.3.1 Faseruntersuchungen ECOPULP

Wie schon für die Nullmahlungen wurden für die Versuche mit ECOPULP der Mahlgrad, das Wasserrückhaltevermögen und das Zeta-Potential, sowie mittels Fibertester Faserlänge, Faserbreite, Curl und Feinstoffanteil bestimmt. Alle Werte siehe Anhang.

3.3.1.1 LF-Sulfit Sappi

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Faseruntersuchungen für ECOPULP bei LF-Sulfit anhand ausgewählter Werte diskutiert.

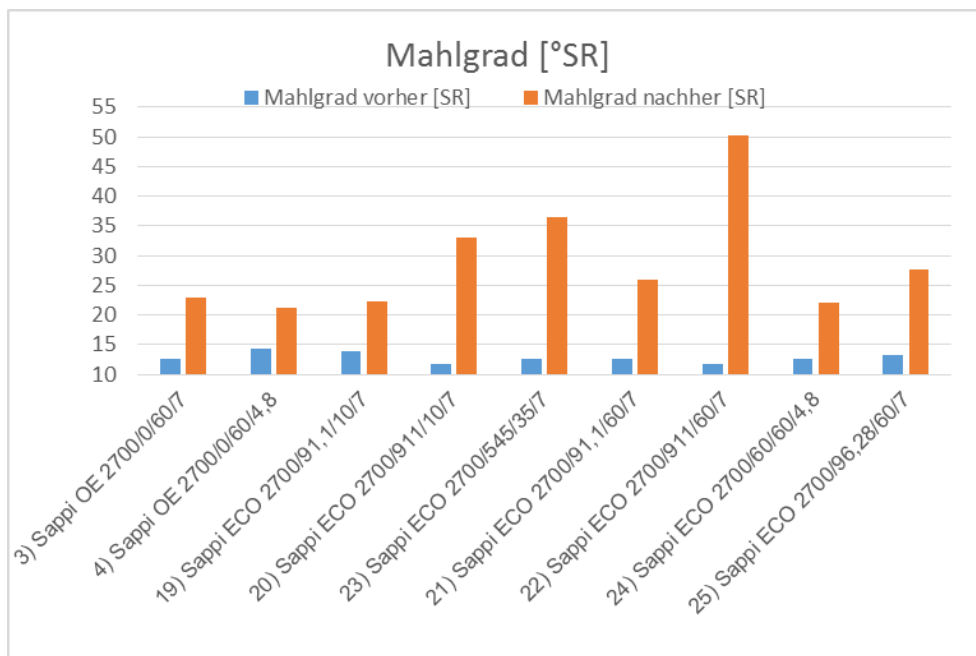


Abbildung 23: Mahlgrad ECOPULP LF-Sulfit

Das Enzym ECOPULP zeigt eine deutliche Wirkung auf die Faser, siehe Abbildung 23. Bei Versuch 22 führen die lange Einwirkzeit und die hohe Enzymdosierung zu einem sehr hohen Mahlgrad. Die Faser wurde durch die Enzymbehandlung stark geschädigt. Es kommt zu einer Faserkürzung und Feinstoffezeugung in der Mahlung.

Auch die kurze Enzymbehandlungszeit zeigt bei dieser Enzymmenge schon einen deutlichen Anstieg des Mahlgrades und wäre für eine effektivere Mahlung ausreichend. Die Zugabe von ECOPULP führt bei fast allen Versuchen zu einer deutlich ausgeprägten Mahlgradsteigerung. Einzige Ausnahme ist Versuch 19. Die Einwirkzeit reicht bei der geringen Enzymmenge offenbar noch nicht aus, um die Faser leichter mahlbar zu machen.

Bei Veränderung des pH-Wertes sieht man, dass der Mahlgrad bei pH 4,8 bei Versuch 24 mit Enzym im Vergleich zu Versuch 4 ohne Enzym nicht signifikant steigt. Eine Wirkung des ECOPULP ist nicht deutlich erkennbar. Allerdings muss hier bedacht werden, dass die Enzymdosierung für Versuch 24 mit den für Oktober, neuen gemessenen Enzymaktivitäten, durchgeführt wurde, so dass die Zugabemenge mit 60 ppm sehr klein ausfiel und die Menge an Enzym damit zu klein ist, um einen signifikanten Unterschied im Mahlgrad zu bewirken. Bei Vergleich von Versuch 24 mit Versuch 21 zeigt sich ein höherer Mahlgrad für Versuch 21, obwohl die gemessene Enzymaktivität auch hier einen höheren Mahlgrad für Versuch 24 vorhergesagt hatte. Wie zuvor gilt auch hier, dass bei Versuch 24 die zugegebene Enzymmenge von 60 ppm gegenüber den 91,1 ppm bei Versuch 21 deutlich geringer ist. Die höhere Zugabemenge kann offensichtlich nicht durch die höhere gemessene Wirksamkeit bei pH 4,8 ausgeglichen werden. Auch im Vergleich von Versuch 24 und 25, die beide mit den Werten für Oktober durchgeführt wurden, zeigt sich ein geringerer Mahlgrad für den Versuch 24, obwohl die Zugabemengen hier auf eine gleich große gemessene Enzymaktivität hin dazugegeben wurden. Das lässt darauf schließen, dass die Enzymzugabemenge und nicht die im Labor ermittelte Enzymaktivität ausschlaggebend für die Wirksamkeit des Enzyms ist.

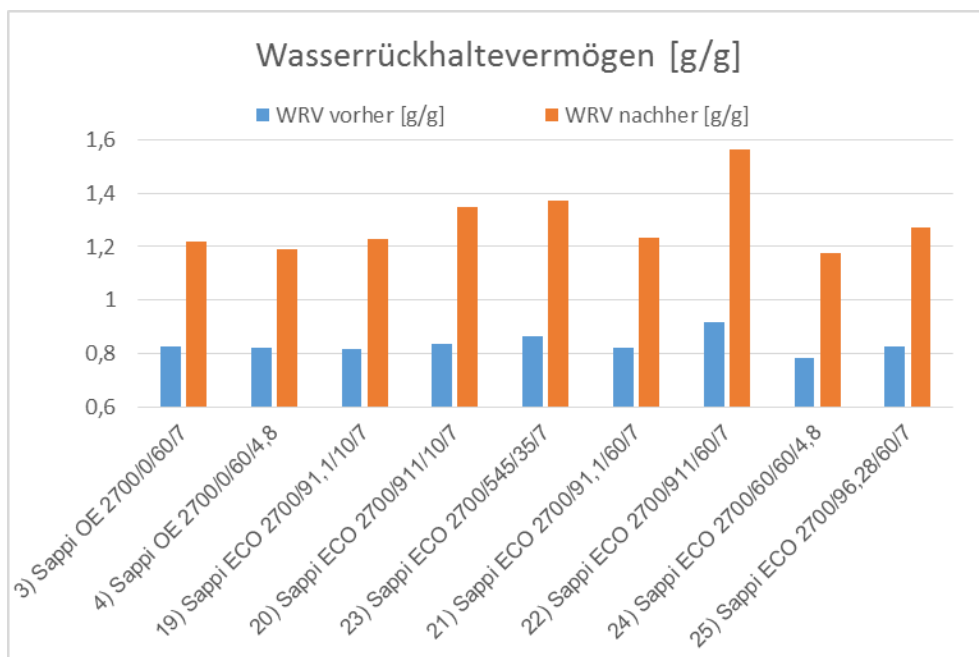


Abbildung 24: WRV ECOPULP LF-Sulfit

Beim Wasserrückhaltevermögen verhält es sich genau wie beim Mahlgrad, eine lange Einwirkzeit und eine hohe Enzymdosierung erhöhen es, siehe Abbildung 24. Die größte Steigerung erhält man wieder bei Versuch 22.

Die geringen Enzymmengen führen zu kaum einer Änderung der WRV-Werte, wohingegen die hohe Enzymmenge bei Versuch 20 auch bei der kurzen Enzymbehandlungszeit ausreicht, um eine Erhöhung des WRV zu bewirken.

Auch für das WRV korreliert die im Labor gemessene Enzymaktivität bei Veränderung des pH-Werts nicht mit den Beobachtungen in den Mahlungsversuchen. Wie bei den Mahlgraden kann dies bei den Vergleichen von Versuch 4 (ohne Enzym) und Versuch 21 (Enzym, pH 7) mit Versuch 24 (Enzym, pH 4,8), teilweise auf die geringere Enzymzugabemenge zurückgeführt werden. Allerdings zeigt auch hier der Vergleich der Versuche 24 und 25, dass das WRV des Versuches 25 deutlich größer ist, als das WRV des Versuches 24. Dies widerspricht auch hier, dem nach den gemessenen Enzymaktivitäten zu erwartenden Ergebnis, wonach beide gleich hoch sein müssten. Die Enzymzugabemenge besitzt damit einen größeren Einfluss auf die Wirkung der enzymatischen Mahlung, als der pH-Wert.

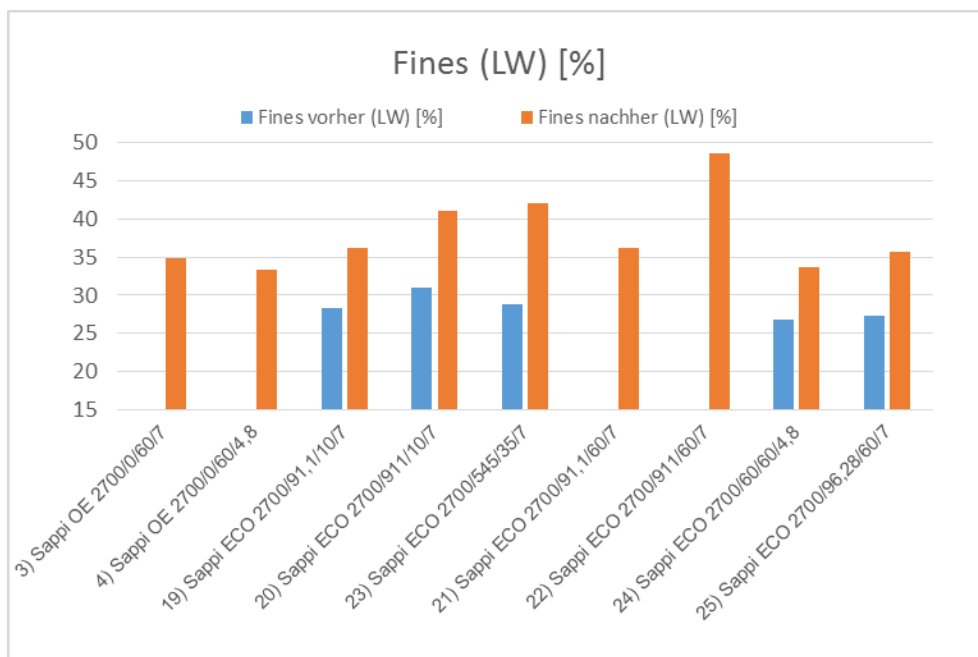


Abbildung 25: Fines ECOPULP LF-Sulfit

Die Auswertung der Feinstoff-Werte und der Faserlängen (siehe Anhang) bestätigt die Ergebnisse der Mahlgrad- und WRV- Werte, siehe Abbildung 25. Die Enzymbehandlung mit ECOPULP führt bei einer hohen Dosierung zu einer deutlichen Kürzung der Faser während der Mahlung, wobei eine große Menge an Feinstoff erzeugt wird. Die Enzymbehandlungsdauer ist dabei der wichtigste Einflussfaktor, da die kurze Dauer zwar die Faser schon leichter mahlbar macht, allerdings die Faserkürzung noch nicht so drastisch ist, wie bei der langen Enzymbehandlungszeit.

Die Enzymbehandlungsdauer ist dabei der wichtigste Einflussfaktor, da die kurze Dauer zwar die Faser schon leichter mahlbar macht, allerdings die Faserkürzung noch nicht so drastisch ist, wie bei der langen Enzymbehandlungszeit.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Anwendung von ECOPULP bei LF-Sulfit zu einer leichteren Mahlbarkeit führt. Eine zu hohe Dosierung führt allerdings nicht mehr zu einer Verbesserung der Eigenschaften, sondern zu einer Faserschädigung und einer deutlichen Faserkürzung nach der Mahlung. Da diese Faserkürzung für die Festigkeitseigenschaften unerwünscht ist, muss beim Einsatz von ECOPULP auf die Zugabemenge geachtet werden. Für die Enzymbehandlungszeit gilt vor allem bei hohen Enzymzugabemengen, dass diese nicht zu lange gewählt werden darf, um die Faserschädigung zu minimieren.

Für LF-Sulfit wurden auch Mahlungsversuche bei unterschiedlichem pH-Wert durchgeführt. In den Nullmahlungsversuchen gab es keine signifikanten Unterschiede zwischen den Versuchen mit und ohne Enzymbehandlung. Dieses Ergebnis sollte mit diesen Versuchen noch einmal überprüft werden, da die Messungen der Universität für Bodenkultur eine deutlich höhere Enzymaktivität bei pH 4,8 ergeben haben und die Enzymbehandlung erst durch die Mahlung ihr volles Potential erkennen ließ. Die Enzymzugabemengen wurden wieder auf die jeweilige Aktivität des verwendeten Enzyms angepasst.

Für STR 6 ergibt sich bei pH 4,8 eine geringfügige Mahlgradsteigerung sowohl gegenüber dem Versuch ohne Enzym, als auch dem Versuch mit Enzym bei pH 7, die höhere Enzymwirkung wird aber durch den Effekt, der erschwerten Faserquellung bei diesem pH-Wert gehemmt und fällt nicht so deutlich aus, wie die gemessenen Enzymaktivitäten erwarten ließen. Der direkte Vergleich der pH-Werte, mit an die gemessene Enzymaktivität angepasster Enzymzugabemenge, zeigt hingegen erwartungsgemäß keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Versuchen.

Beim ECOPULP wie beim STR 6, wirkt bei Versuch 24 dem Enzymbehandlungseffekt, die bei niedrigen pH-Werten erschwerte Faserquellung entgegen. Die Faserquellung ist durch den niedrigen pH-Wert gehemmt, so dass das Enzym nicht seine volle Wirkung entfalten kann, da erst einmal dieser Effekt überwunden werden muss.

Ein Vergleich der Ergebnisse wird dadurch erschwert, dass die Versuche bei unterschiedlichen gemessenen Enzymaktivitäten (Oktober zu August) und damit unterschiedlichen Enzymzugabemengen durchgeführt wurden. Trotzdem zeigt sich für ECOPULP bei der Zugabe, nach gleicher gemessener Enzymaktivität, dass es durch die höhere Enzymmenge bei pH 7 im Vergleich zu pH 4,8 zu einer deutlichen Mahlgradsteigerung kommt. Dieses Ergebnis bestätigen auch die anderen Fasereigenschaften. Das heißt die Enzymmengenzugabe ist die entscheidende Größe, nicht die im Labor gemessene Enzymaktivität. Die Enzymzugabe nach gleicher Aktivität scheint dementsprechend wenig sinnvoll.

3.3.1.2 LF-Sulfat Pöls

Bei LF-Sulfat ist darauf zu achten, dass die Enzymbehandlung bei einer anderen Enzymbehandlungstemperatur (75°C statt 45°C) und einem anderen pH (8 statt 7) durchgeführt wurde.

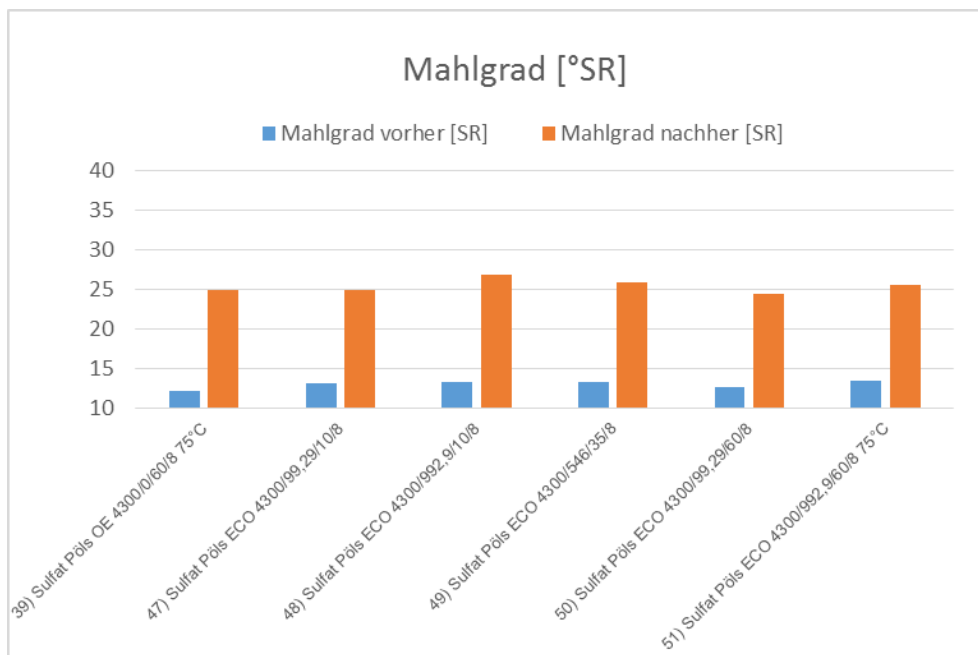


Abbildung 26: Mahlgrad ECOPULP LF-Sulfat

In Abbildung 26 sind die Mahlgrad-Werte der Versuche für LF-Sulfat dargestellt. Bei ECOPULP lässt sich wie auch für STR 6 feststellen, dass es im Gegensatz zu LF-Sulfit zu keiner signifikanten Änderungen im Mahlgrad kommt.

Die Feinstoffanteile (Abbildung 27) zeigen dasselbe Bild wie der Mahlgrad. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erwartungen.

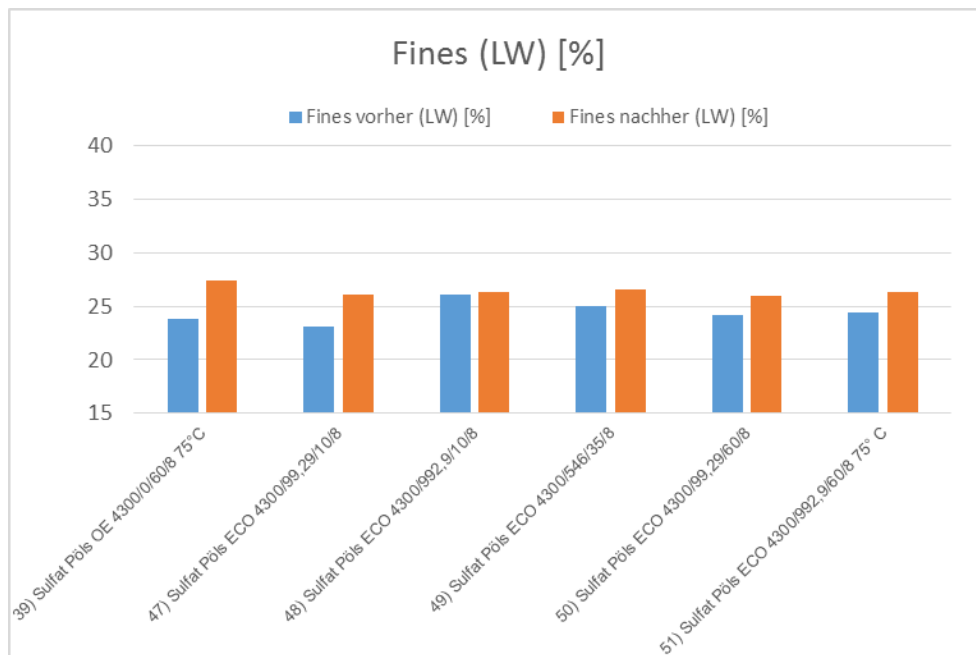


Abbildung 27: ECOPULP Fines LF-Sulfat

Die hohe Temperatur führt zu einer Denaturierung des Enzyms. Das Enzym wird dadurch unwirksam. Der höhere pH-Wert wirkt sich ebenfalls ungünstig auf die Wirkung des Enzyms aus. Auch in den anderen Faserwerten zeigen sich keine Änderungen bei einem Vergleich der Ergebnisse mit und ohne Enzymbehandlung.

3.3.1.3 KF Ruzomberok

Für KF-Sulfat zeigt sich bei der Verwendung von ECOPULP, dass die Faser bei den höheren Enzymmengen und Einwirkzeiten angegriffen wird, siehe Abbildung 28. Versuch 38, mit der höchsten Enzymdosierung, zeigt im Vergleich mit Versuch 26, ohne Enzymbehandlung, eine deutliche Steigerung des Mahlgrades. Der Mahlgrad steigt um 12 Punkte von 24 °SR bei Versuch 26 auf 36 °SR bei Versuch 38 trotz gleichbleibender Drehzahl der PFI-Mühle. Die Wirkung des ECOPULP zeigt sich bei diesem Vergleich sehr deutlich. Auch für die geringste Enzymmenge lässt sich mit langer Einwirkzeit eine genauso große Mahlgradsteigerung (5 Punkte) erreichen, wie bei der höchsten Enzymmenge mit nur 10 min Einwirkzeit (Versuch 35) und mit 35 min und 239,5 ppm ECOPULP (Versuch 36). Das Enzym zeigt eine eindeutige Wirkung auf die Faser, siehe Abbildung 28.

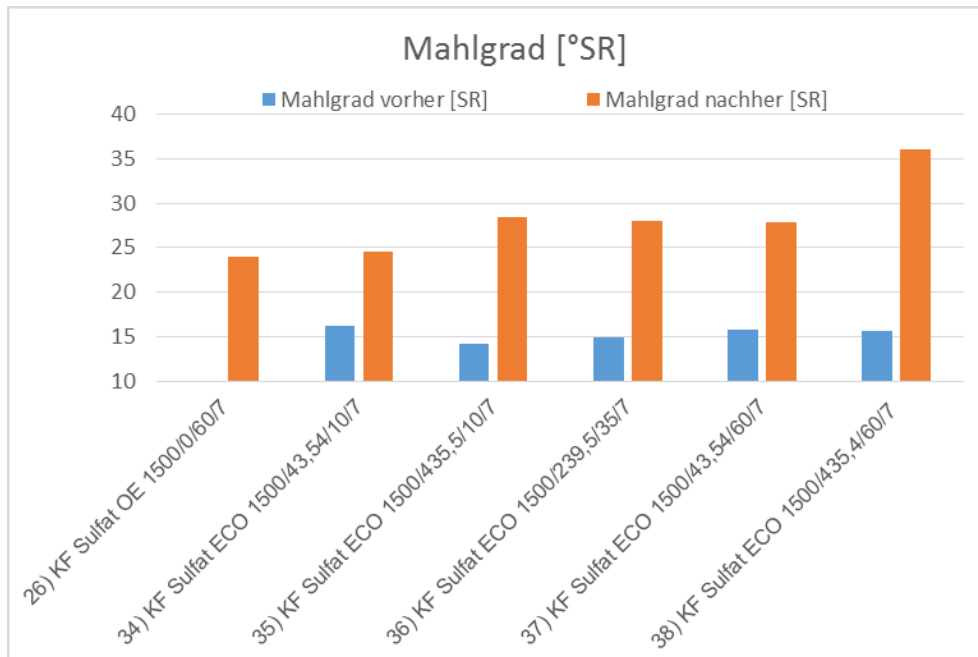


Abbildung 28: Mahlgrad ECOPULP LF-Sulfat

Die externe Fibrillierung nimmt zu, da die Enzymbehandlung das Ablösen der äußeren Schichten der Faser erleichtert. Die eingebrachte Energie kann besser genutzt werden und führt dadurch zu einer effektiveren Mahlung.

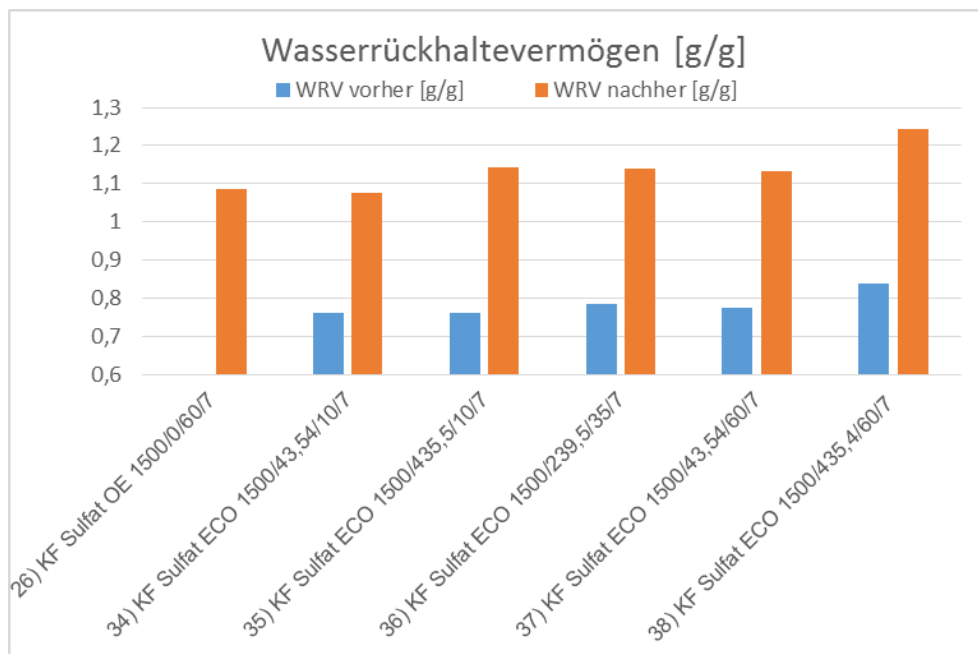


Abbildung 29: WRV ECOPULP KF-Sulfat

Das gleiche Verhalten ist auch in den Werten für das Wasserrückhaltevermögen zu sehen. In Abbildung 29 führt auch die höchste Enzymmengendosierung zu einem deutlichen Anstieg. Das heißt die Faserquellung wird durch die Enzymzugabe erleichtert.

Die anderen Enzymbehandlungszeiten und -mengen verhalten sich ähnlich zu den Mahlgradergebnissen.

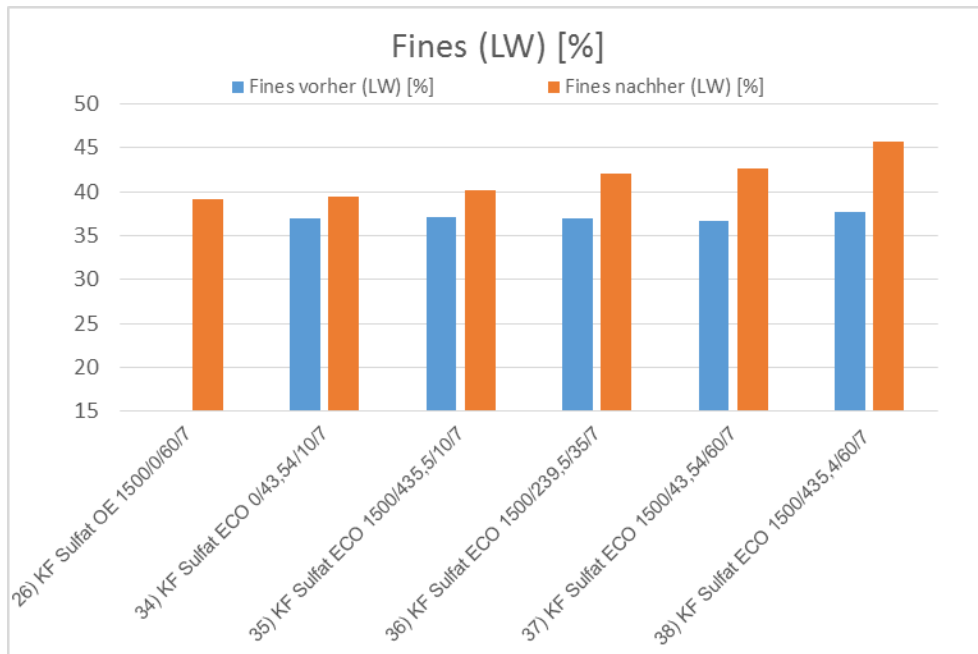


Abbildung 30: Feinstoffe (Fines) ECOPULP KF-Sulfat

In den Ergebnissen für den Feinstoffanteil lässt sich identisches beobachten, allerdings fällt dabei auf das die Unterschiede bei den enzymbehandelten Versuchen weniger ausgeprägt sind. Wie aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse zu erwarten war, steigt der Feinstoffanteil mit zunehmender Enzymmenge und Enzymbehandlungszeit an. Der Feinstoffanteil bei Versuch 38 mit der höchsten Enzymdosierung und längsten Enzymbehandlungszeit, ist am größten, siehe Abbildung 30.

Die Faseruntersuchungen für KF-Sulfat zeigen eine eindeutige Wirkung des Enzyms. Bei der höchsten Dosierung kommt es zu einer deutlichen Mahlgradsteigerung, die allerdings auch mit einer Steigerung des Feinstoffgehaltes einhergeht. Die Faser wird geschädigt und während der Mahlung gekürzt. Die verbesserte Mahlbarkeit stellt das Ziel dieser Arbeit da, sodass die Ergebnisse für KF Sulfat den Erwartungen an eine enzymatische Mahlung entsprachen. Eine zu hohe gewählte Enzymdosierung kann aber zu einer zu großen Faserkürzung führen, die wiederum unerwünscht ist. Insgesamt zeigen die Faseruntersuchungen für ECOPULP eine gute Wirksamkeit für LF-Sulfit und KF-Sulfat. Die Mahlung wird durch die Enzymzugabe erleichtert. Allerdings führt die hohe Wirksamkeit des ECOPULP bei hohen Dosiermengen und Enzymbehandlungszeiten auch zu einer starken Faserkürzung.

Diese negativen Aspekte sollten, daher bei der Wahl dieser Parameter bedacht werden. ECOPULP zeigt, wie STR 6, bei LF-Sulfat auch keine Wirksamkeit, da das Enzym bei der Prozesstemperatur von 75°C zerstört wird. Im Hinblick auf die im Labor gemessenen Aktivitätswerte zeigt nur LF-Sulfat, die nach den Enzymaktivitätsmessungen zu erwartenden Ergebnisse.

ECOPULP führte bei LF-Sulfit zu deutlich höheren Änderungen der Fasereigenschaften, als STR 6, obwohl im Zeitraum der Versuche die im Labor gemessenen Aktivitäten für STR 6 (29,7 U/ml) eine ähnlich hohe Wirkung wie für das ECOPULP (32,6 U/ml) zu erwarten waren.

Bei KF-Sulfat hingegen zeigte STR 6 eine ähnlich hohe Änderung der Fasereigenschaften (Ausnahme Versuch 38 mit der höchsten ECOPULP-Dosierung), obwohl die in diesem Zeitraum gemessenen Aktivitäten (ECOPULP: 21,04 U/ml, STR 6: 9,16 U/ml) eine deutlich höhere Wirksamkeit des ECOPULP prognostizierten. Der Zusammenhang zwischen den Aktivitätsmessungen und den Mahlversuchen ist daher für die Fasereigenschaften unklar.

3.3.2 Papieruntersuchungen ECOPULP

Es wurden auch für die mit ECOPULP behandelten Blätter Untersuchungen an den gebildeten Laborblättern durchgeführt. Sämtliche Ergebnisse werden im Anhang dargestellt, während hier nur auf ein paar ausgewählte Eigenschaften näher eingegangen wird.

3.3.2.1 LF-Sulfit Sappi

Bei den Werten für den Bruchkraftindex zeigt sich deutlich der Zusammenhang mit den Fasereigenschaften.

Wie in Abbildung 31 zu sehen ist, kommt es beispielsweise bei Versuch 22 zu einer deutlichen Reduzierung des Bruchkraftindexes. Der Wert verhält sich damit kongruent zu den Ergebnissen der Fasereigenschaften, so besitzt Versuch 22 den höchsten Mahlgrad und den größten Feinstoffanteil. Die Enzymzugabe führt zu einer leichteren Mahlbarkeit der Faser. Eine zu hohe Enzymmenge, siehe Versuch 22, führt zu einer starken Verringerung des Bruchkraftindexes und damit zu eindeutigen Festigkeitsverlusten.

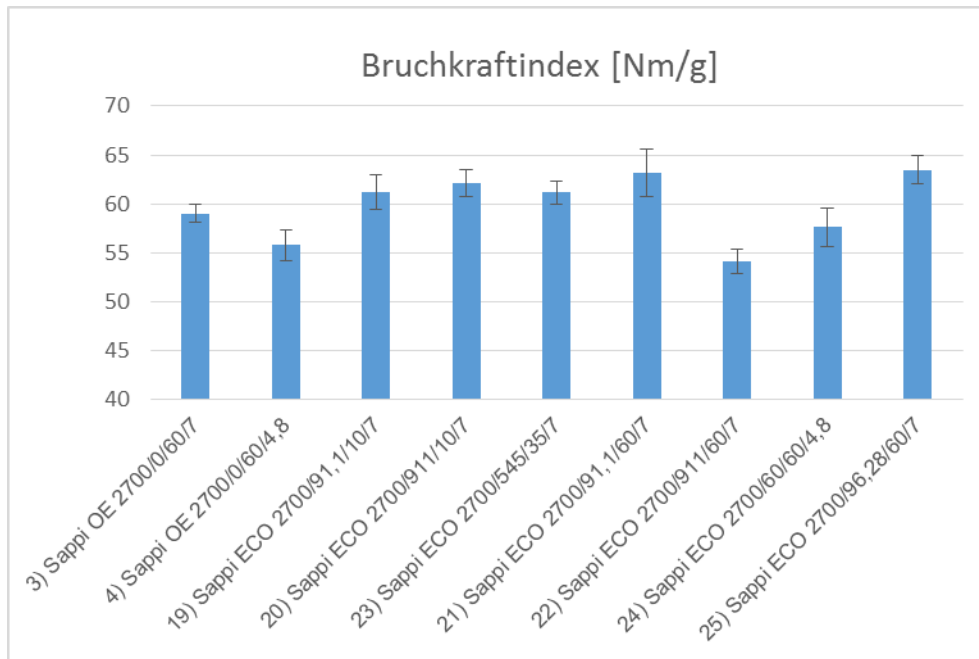


Abbildung 31: Bruchkraftindex ECOPULP LF Sulfit Sappi

Geringe Enzymmengen führen hingegen auch bei langen Enzymbehandlungszeiten zu einer Steigerung der Festigkeit.

Die pH-Wert Unterschiede zeigen wie die anderen Werte auch einen deutlichen Zusammenhang mit den Fasereigenschaften. Der Bruchkraftindex von Versuch 24 ist trotz Überlappung der Konfidenzintervalle tendenziell, wenn auch nicht signifikant höher, als bei Versuch 4. Die Effekte, der auftretenden Reduktion der Faserlänge und der sich mit der Enzymbehandlung verbessernden Faserquellung, heben sich somit gegenseitig auf, so dass diese Wirkung im Bruchkraftindex nicht mehr sichtbar ist. Auch der Bruchkraftindex von Versuch 21 (100 ppm, pH 7) zeigt einen höheren Wert, als Versuch 24 (60 ppm, pH 4,8). Dies kann mit der geringen Enzymzugabemenge und der schlechteren Faserquellung erklärt werden. Der Bruchkraftindex bei Versuch 25, ist allerdings, wie der Mahlgrad höher, als die Werte für Versuch 24. Der Zusammenhang zwischen den Aktivitätsmessungen und dem Bruchkraftindex ist damit weiter unklar.

Die Durchreißindizes, siehe Abbildung 32, verhalten sich, wie die Bruchkraftindizes, kongruent zu den Fasereigenschaften. Alle Enzymbehandlungsversuche zeigen einen Rückgang im Durchreißindex im Vergleich zu Versuch 3 ohne Enzym. Je höher die Enzymmenge und je länger die Enzymbehandlungszeit, umso geringer der Durchreißindex.

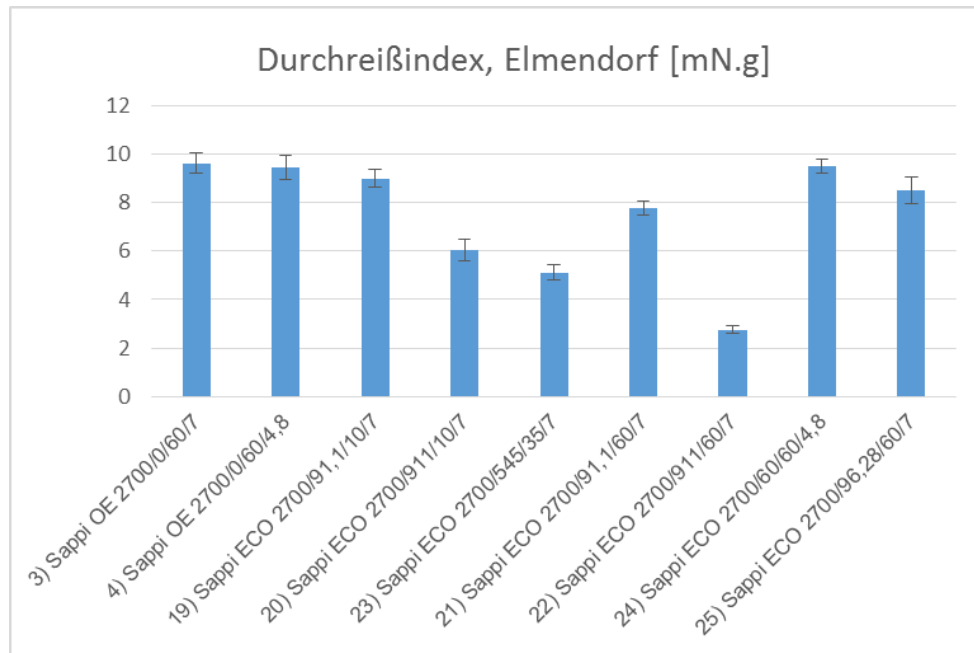


Abbildung 32: Durchreißindex ECOPULP LF-Sulfit

Je höher die Enzymmenge und je länger die Enzymbehandlungszeit, umso geringer der Durchreißindex. Die hohe Dosierung und Enzymbehandlungszeit bei Versuch 22 führt auch hier zum höchsten Verlust der Festigkeit aufgrund der eintretenden Faserschädigung.

Bei pH 4,8 zeigt sich keine signifikante Änderung im Durchreißindex zwischen Versuch 4 und Versuch 24. Eine Wirkung des ECOPULP ist aufgrund der geringen Enzymzugabemenge und der schlechteren Faserquellung hier kaum ersichtlich. Die Ergebnisse für den Durchreißindex beim Vergleich von Versuch 21 und Versuch 24 verhalten sich erwartungsgemäß zu den Ergebnissen des Bruchkraftindex. Die Fasern sind bei Versuch 21 besser gebunden, als bei Versuch 24, das führt zu einem höheren Bruchkraftindex und niedrigerem Durchreißindex. Die höhere gemessene Enzymaktivität für pH 4,8 zeigt sich auch hier aufgrund der oben genannten Effekte nicht. Der im Vergleich zu Versuch 24 geringere Durchreißindex bei Versuch 25 zeigt wiederum, dass die Enzymzugabemenge und nicht die gemessene Enzymaktivität ausschlaggebend für die Wirksamkeit des Enzyms ist.

Die Weißgrade bei geringer Enzymzugabemenge führen zu keinen, beziehungsweise zu einer geringen Reduktion des Weißgrades, siehe Abbildung 33. Mit zunehmender Enzymzugabemenge und Enzymbehandlungsdauer verringert sich der Weißgrad weiter.

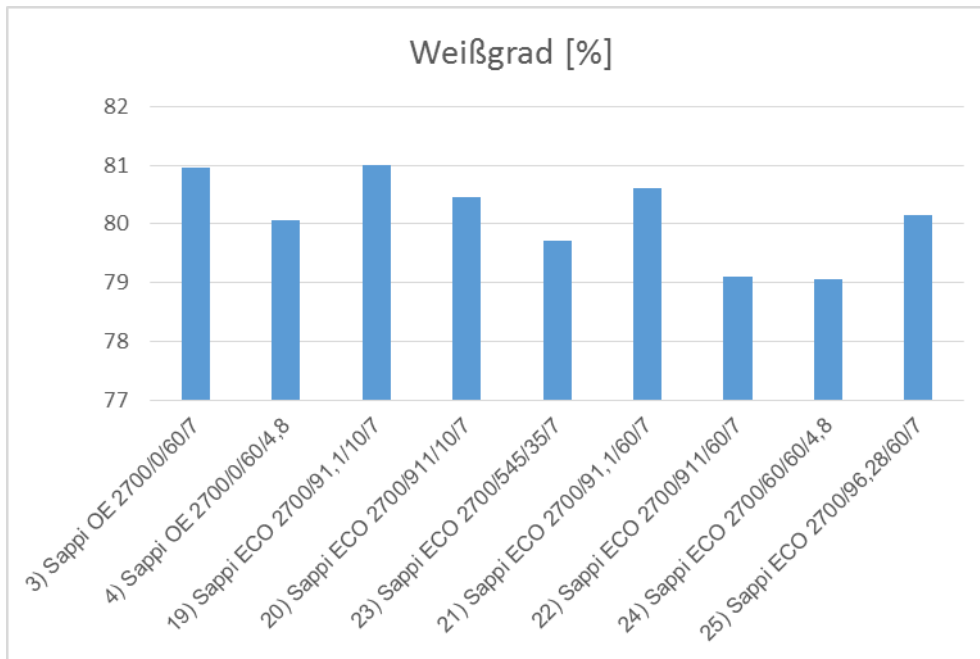


Abbildung 33: Weißgrad ECOPULP LF-Sulfit

Bei den pH-Wertunterschieden sinkt der Weißgrad bei Versuch 24 deutlich im Vergleich zu Versuch 4. Der Weißgrad von Versuch 21 ist auch deutlich höher, als der Weißgrad von Versuch 24. Der Weißgrad bei Versuch 25 steigt hingegen wieder gegenüber dem Weißgrad bei Versuch 24 an. Das Verhalten der Weißgrade, bei den pH-Unterschieden, ist damit wie bei STR 6 uneinheitlich und kann nicht schlüssig erklärt werden.

ECOPULP zeigt für LF-Sulfit eine deutliche Wirkung. Bei den niedrigen Dosierungen zeigt sich teilweise sogar eine leichte Steigerung in den Festigkeiten (Bruchkraftindex,...). Hohe Enzymzugabemengen und längeren Dosierungszeiten führen allerdings zu einer starken Faserschädigung und Faserkürzung, die sich negativ auf die Festigkeiten auswirkt.

3.3.2.2 LF-Sulfat Pöls

Durch die Enzymbehandlung mit ECOPULP kommt es nur zu geringen Änderungen im Bruchkraftindex, siehe Abbildung 34. Der Bruchkraftindex nimmt bei der geringen Enzymmenge bei der kurzen Behandlungsdauer (Versuch 47) im Vergleich zu dem Versuch ohne Enzymbehandlung (Versuch 39) ab. Auch der Bruchkraftindex bei geringer Enzymmenge und langer Behandlungsdauer (Versuch 50) nimmt im Vergleich zu Versuch 39 ab, wenn auch geringer als bei Versuch 47.

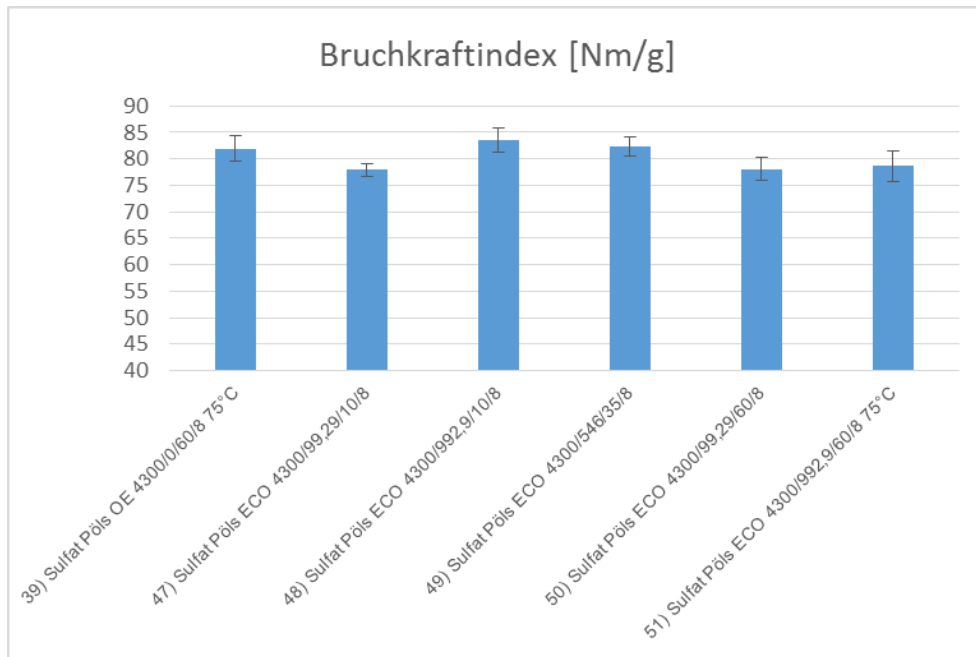


Abbildung 34: Bruchkraftindex ECOPULP LF-Sulfat

Bei den höchsten Enzymdosierungen zeigt sich für Versuch 48 mit der kurzen Enzymbehandlungszeit und Versuch 51 mit der langen Behandlungszeit eine tendenzielle Reduktion des Bruchkraftindex, wohingegen der Bruchkraftindex bei mittlerer Enzymmenge und mittlerer Behandlungszeit steigt. Dieses „Rauf und Runter“ der Bruchkraftindizes kann nicht direkt erläutert werden. Allerdings sind die Unterschiede gering und nicht signifikant.

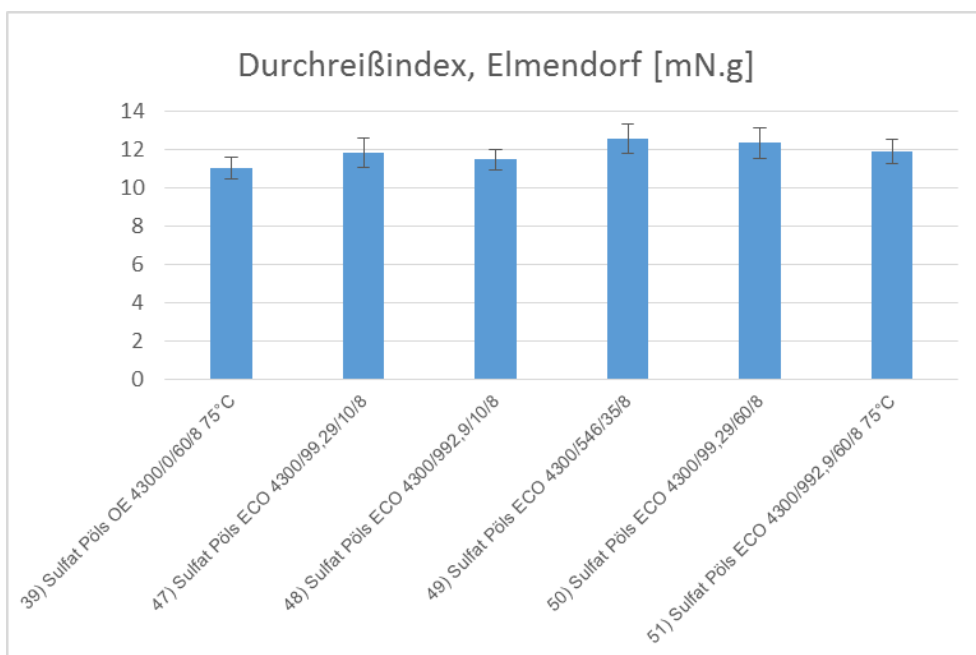


Abbildung 35: Durchreißindex ECOPULP LF-Sulfat

Auch in den Durchreißindizes zeigen sich wie in Abbildung 35 dargestellt keine signifikanten Unterschiede. Tendenziell zeigen die Durchreißindizes der Versuche mit hoher Enzymzugabemenge eine geringfügige Steigerung, sowohl für die kurze, als auch für die lange Enzymbehandlungszeit, im Vergleich zum Versuch ohne Enzymbehandlung. Diese tendenzielle Steigerung kann auch für die geringe Enzymdosierung (99,29 ppm) bei kurzer und langer Enzymbehandlungszeit festgestellt werden. Die größte tendenzielle Steigerung wird wie beim Bruchkraftindex bei der mittleren Enzymmenge und mittleren Enzymbehandlungszeit erreicht. Dabei ist der Unterschied zwischen der mittleren und der längeren Enzymbehandlungszeit bei der geringen Menge sehr klein. Zugabemenge und Enzymbehandlungszeit spielen bei dieser Temperatur außer bei Überdosierung anscheinend keine Rolle.

Insgesamt zeigt die Enzymbehandlung mit ECOPULP für LF-Sulfat nur eine geringe Wirkung. Die Wirkung zeigt sich nur bei der höchsten Dosierung. Die Temperatur während der Behandlung ist zu hoch und der gewählte pH ungünstig. Der Einsatz des Enzyms ist bei diesen Prozessbedingungen nicht sinnvoll.

3.3.2.3 KF Ruzomberok

Der Einsatz von ECOPULP führt bei allen Versuchen für KF-Sulfat zu einer deutlichen Steigerung des Bruchkraftindexes. Sowohl die Zugabe von mehr Enzym, als auch die Verlängerung der Enzymbehandlungsdauer führen zu einem positiven Effekt, siehe Abbildung 36.

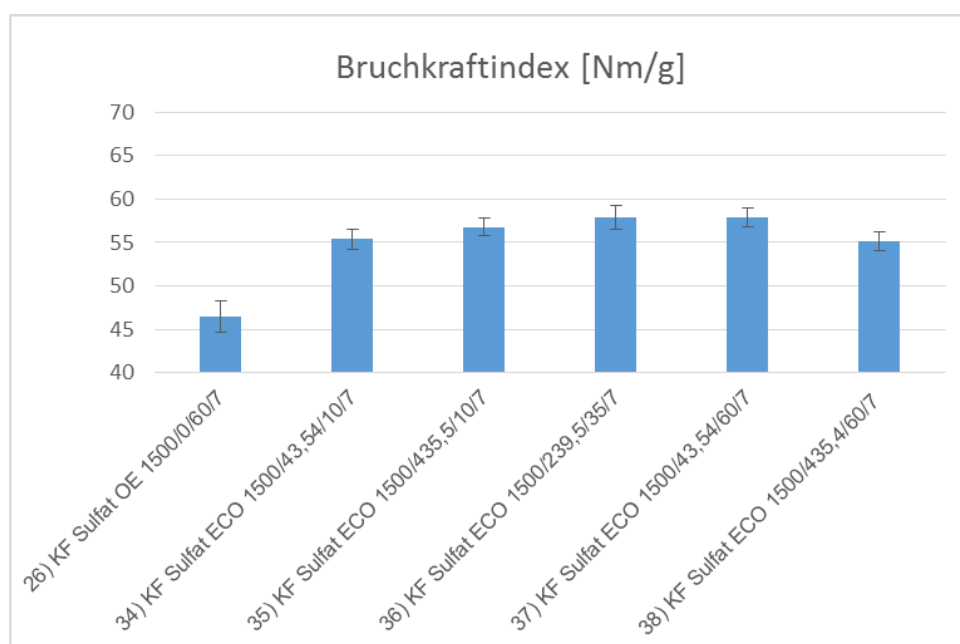


Abbildung 36: Bruchkraftindex ECOPULP KF-Sulfat

Bei Versuch 38 mit der höchsten Enzymbehandlungszeit und –dauer geht der Bruchkraftindex im Vergleich zu den anderen Versuchen wieder etwas zurück, die auftretende Faserschädigung und-kürzung überwiegt die positiven Effekte der erleichterten Mahlung. Bei diesem Versuch war der Mahlgrad auch deutlich höher als bei den anderen.

Der Einfluss der Enzymbehandlung und der Durchreißindizes wird in Abbildung 37 gezeigt. Geringere Zugabemengen von Enzym führen zu einer tendenziellen Steigerung des Durchreißindexes unabhängig von der Einwirkzeit. Im Gegensatz dazu bewirken hohe Enzymzugabemengen wiederum eine Reduktion des Durchreißindexes. Die Enzymmenge ist hier der entscheidende Faktor für einen positiven Effekt der enzymatischen Mahlung.

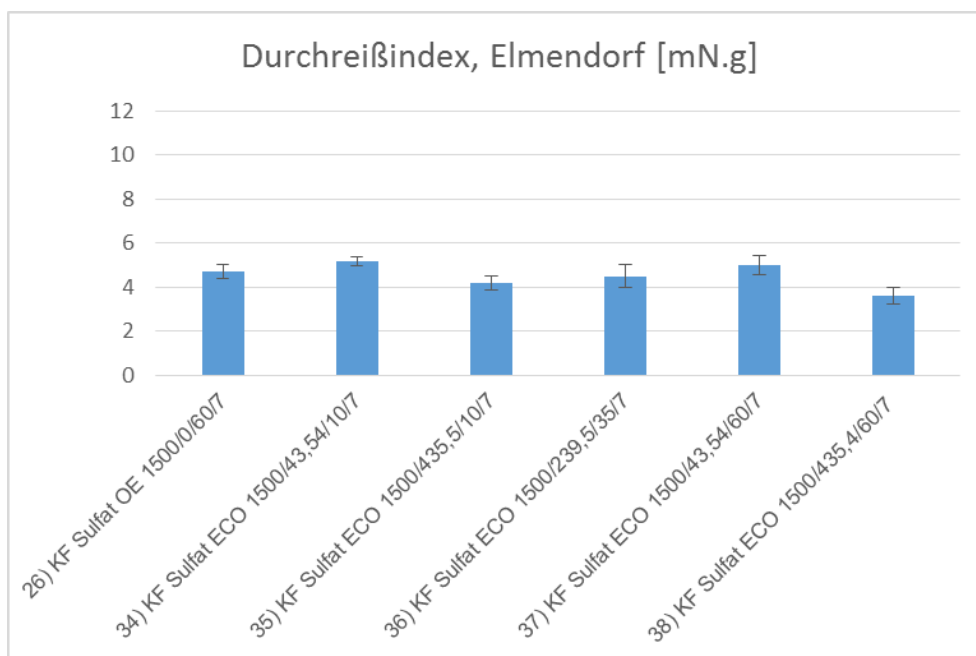


Abbildung 37: Durchreißindex Elmendorf ECOPULP KF-Sulfat

Für KF-Sulfat zeigt ECOPULP eine stärkere Wirkung als STR 6. Niedrige Enzymzugabemengen führen zu einer Verbesserung der Festigkeiten. Bei den höheren Enzymdosierungen überwiegen allerdings die auftretenden Faserschädigungen die positiven Effekte der enzymatischen Mahlung. Diese Dosiermengen stellen eine Überdosierung dar, wobei der Effekt aufgrund der geringeren Umdrehungszahl der PFI-Mühle für KF-Sulfat nicht ganz so drastisch ausfällt, wie für LF-Sulfat.

Zusammenfassend lässt sich im Hinblick auf die im Labor gemessenen Aktivitätswerte sagen, dass wie für die Fasereigenschaften, das Enzym nur bei LF-Sulfat die nach den Enzymaktivitätsmessungen zu erwartenden Ergebnisse zeigt.

ECOPULP führte bei LF-Sulfit auch bei den Papiereigenschaften zu deutlich höheren Änderungen, als STR 6 trotz ähnlicher Werte der im Labor gemessenen Aktivitäten (ECOPULP: 32,6 ; STR 6: 29,7 U/ml). Die Papiereigenschaften bei Einsatz von ECOPULP änderten sich beim KF-Sulfat hingegen auch ähnlich wie bei STR 6 bei einem im Labor gemessenen Unterschied von 21,04 U/ml für das ECOPULP zu 9,16 U/ml für das STR 6 (Ausnahme Versuch 38 mit der höchsten ECOPULP-Dosierung). Die durch die Aktivitätsmessung erwartete deutlich höhere Wirkung des ECOPULP im Vergleich zum STR 6 bestätigte sich dabei nicht. Der Zusammenhang zwischen den Aktivitätsmessungen und den Mahlungsversuchen lässt sich daher auch für die Papiereigenschaften nicht klären.

3.4 Vergleich der Enzyme

3.4.1 Vergleich über Mahlgrad

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Messungen über den Mahlgrad aufgetragen. Dies sollte die Wirkung der Enzyme auf die einzelnen Zellstoffe veranschaulichen und einen direkten Vergleich der unterschiedlich starken Wirkung der beiden Enzyme ermöglichen. Eine auftretende Mahlgradsteigerung kann nur das Ergebnis der Enzymbehandlung sein, da die Anzahl der Umdrehungen der PFI-Mühle bei den jeweiligen Zellstoffen gleich war. Die Ergebnisse von STR 6 und ECOPULP können dann mit den im Labor gemessenen Enzymaktivitäten und den daraus entstehenden Erwartungen verglichen werden. Dabei muss bedacht werden, dass die dafür zur Verfügung stehende Anzahl an Messwerten nur sehr gering ist und die Abschätzung damit nur eine sehr grobe Orientierung darstellt. Für diese Abschätzung wurde im Excel eine lineare Regression mit den Messergebnissen durchgeführt. Die Ergebnisse werden anhand einzelner wichtiger Faser- und Papiereigenschaften dargestellt.

3.4.1.1 LF-Sulfit Sappi

Für LF-Sulfit zeigt sich in Abbildung 38, dass die R^2 für die Trendlinien beim Zusammenhang Mahlgrad-Fines in Anbetracht der für die lineare Regression zur Verfügung stehenden Werte akzeptabel sind.

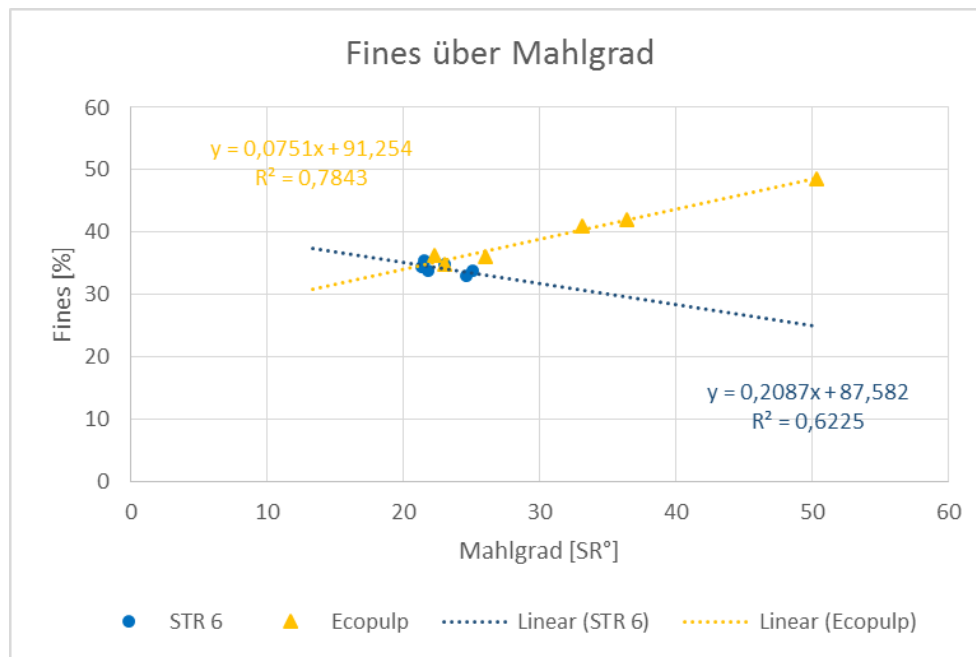


Abbildung 38: Fines über Mahlgrad LF Sulfit Sappi

Entgegen den Erwartungen zeigt sich bei der Trendlinie für STR 6 ein leichter Rückgang der Feinstoffanteile bei steigendem Mahlgrad. Dieses Ergebnis kommt aufgrund der geringen Wirkung des STR 6 und niedrigen Streuung der Werte für die Enzymbehandlung mit STR 6 zustande. Die Steigung der Geraden für STR 6 ist deutlich niedriger und das R^2 schlechter, als das R^2 bei ECOPULP.

Beim ECOPULP zeigt sich hingegen das bei einer enzymatischen Mahlung zu erwartende Ergebnis. Der Feinstoffgehalt steigt mit zunehmendem Mahlgrad an. Die Wirkung des ECOPULP ist damit deutlich erkennbar. Das ECOPULP führt tendenziell zu einer Faserschädigung und damit zu einem Anstieg in den Feinstoffanteilen. Für ECOPULP fällt der R^2 Wert zufriedenstellender aus, als der Wert für STR 6. Dieses Ergebnis tritt vor allem deshalb auf, weil die Werte für ECOPULP höhere Mahlgrade und damit eine breitere Streuung besitzen, als die Werte bei der Zugabe von STR 6, was zu einer Verbesserung der linearen Regression beiträgt.

Wie in Abbildung 39 deutlich zu erkennen ist, führt die enzymatische Mahlung sowohl bei STR 6 als auch anfänglich mit ECOPULP zu der erwarteten Steigerung des Bruchkraftindex.

Dabei zeigt STR 6 eine leicht positive und wünschenswerte Tendenz in der dargestellten Trendlinie, allerdings ist das R^2 sehr klein, so dass dieses Modell keine gute Anpassung an die Daten darstellt. Dieses Ergebnis ist aber auch wie schon bei den Feinstoffen der geringen Anzahl und Streuung der Daten geschuldet.

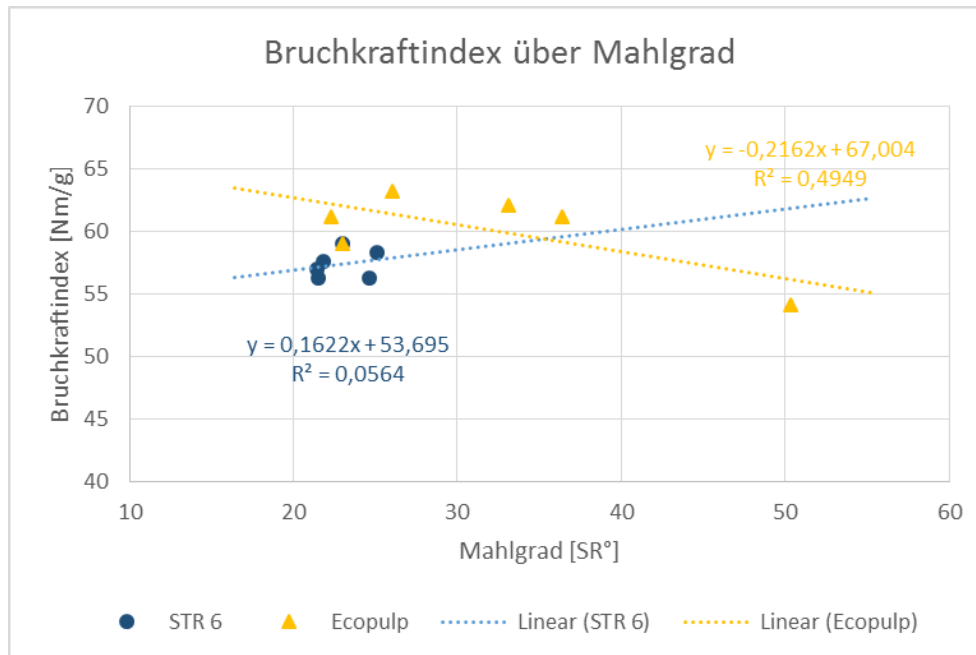


Abbildung 39: Bruchkraftindex über Mahlgrad LF-Sulfit

ECOPULP führt bei hohen Enzymdosierungen zu einer Schädigung der Faser; diese Tatsache spiegelt sich in der sinkenden Tendenz der Trendlinie wieder. Dies bestätigt das schon von Lecourt [17] bei den Cellulasen beobachtete Phänomen der Verringerung des Bruchkraftindex. Laut Lecourt tritt diese Änderung aufgrund der Schwächung der Faser in ihrer Ultrastruktur auf, die die Faserkürzung bei Mahlung begünstigt. Allerdings führen niedrige Enzymdosierungen offensichtlich zu einer positiven und gewünschten Steigerung des Bruchkraftindex, die Ultrastruktur wurde noch nicht hinreichend geschwächt, um zu einem Bruch der Faser zu führen, sondern bewirkt lediglich eine Faserflexibilisierung. Durch diesen Wechsel von positiv auf negativ stellt das niedrige R^2 ein trotzdem zufriedenstellendes Ergebnis dar. Tendenziell führt eine Zugabe von STR 6 damit zu einer leichten Steigerung des Bruchkraftindex, wohingegen der Einsatz von ECOPULP bei hohen Dosierungen zu einer unerwünschten Verringerung des Bruchkraftindex führt.

Der Durchreißindex zeigt im Gegensatz zum Bruchkraftindex, sowohl für STR 6, als auch für ECOPULP die zu Erwartende erst leicht steigende, dann sinkende Tendenz, siehe Abbildung 40. Dabei zeigt sich für den STR 6 aufgrund der geringeren Wirkung des Enzyms eine weniger steile Verringerung des Durchreißindex, als für das ECOPULP. Wiederum ist das R^2 von ECOPULP besser, da aufgrund der größeren Wirksamkeit von ECOPULP die Messwerte weiter auseinander liegen, als für STR 6.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die Ergebnisse der Mahlung mit Enzymen den allgemein zu erwartenden Ergebnissen für die Korrelation mit dem Mahlgrad entsprechen.

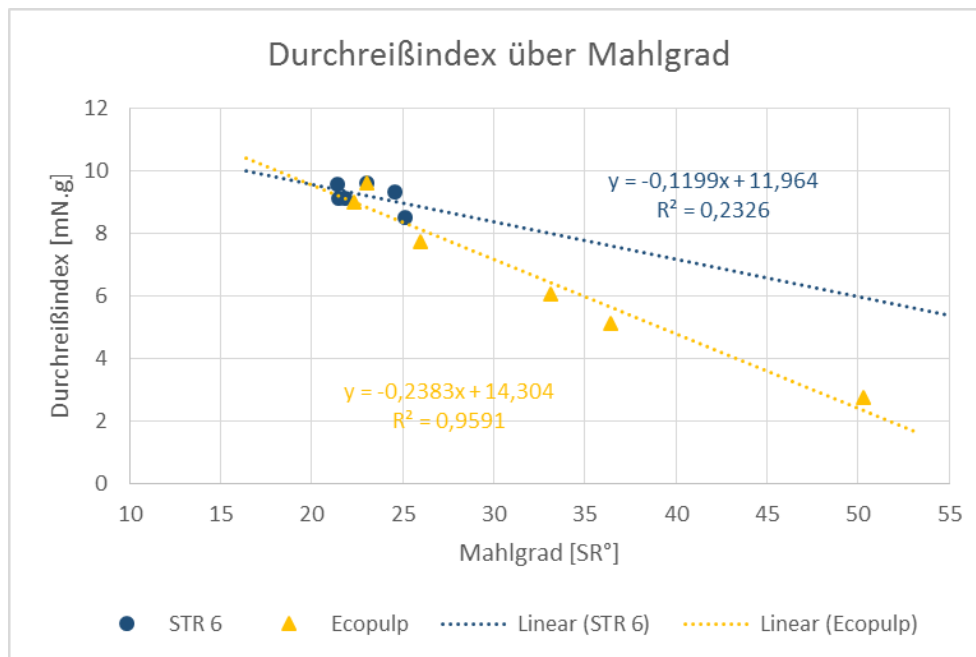


Abbildung 40: Durchreißindex über Mahlgrad LF-Sulfit

Insgesamt lässt sich sagen, dass die Ergebnisse der Mahlung mit Enzymen den allgemein zu erwartenden Ergebnissen für die Korrelation mit dem Mahlgrad entsprechen. Allerdings lässt sich im Bruchkraftindex, wie auch schon bei Lecourt [17] festgestellt, aufgrund der Enzymbehandlung ab einer gewissen Dosierung eine Faserschädigung erkennen.

Die niedrigere Wirksamkeit von STR 6 zeigt für die vorgestellten Messwerte die richtigen Tendenzen, die Trendlinien sind aber aufgrund der geringen Anzahl der Messwerte und der Streuung der Ergebnisse nicht aussagekräftig. ECOPULP zeigt im Vergleich mit STR 6 eine deutlich höhere Wirkung, die aber bei hohen Dosierungen zu einer negativen Beeinflussung der Festigkeiten führt. Die hier gezeigten Wirkungen der Enzyme widersprechen den Ergebnissen der Aktivitätsmessungen, nach denen für das STR 6 mit einer Enzymaktivität von 29,7 U/ml eine ähnliche Wirkung wie für das ECOPULP mit einer im Labor gemessenen Enzymaktivität von 32,6 U/ml für LF-Sulfit zu erwarten war.

3.4.1.2 LF-Sulfat Pöls

Wie auch schon für LF-Sulfit wurden hier die für LF-Sulfat gemessenen Werte über den Mahlgrad aufgetragen und mittels linearer Regression untersucht. Dabei ist auch hier zu beachten, dass die Enzymbehandlungstemperatur im Gegensatz zu LF-Sulfit 75°C statt 45°C beträgt und der pH von 7 auf 8 erhöht wurde.

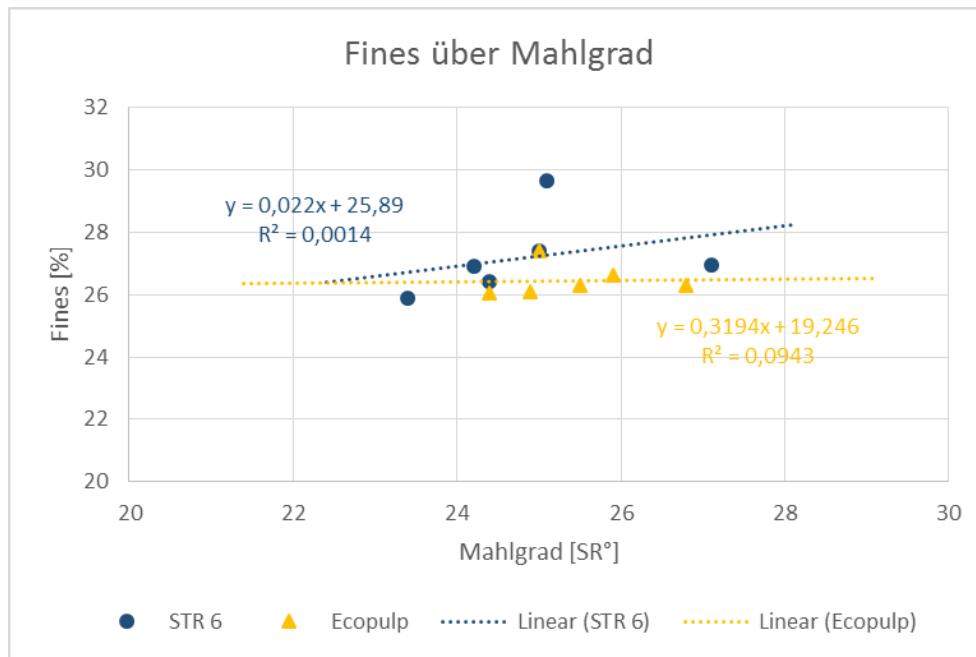


Abbildung 41: Fines über Mahlgrad LF-Sulfat

In Abbildung 41 ist der Feinstoffanteil in Prozent über dem Mahlgrad dargestellt. Wie in dieser Darstellung gut zu erkennen ist, ändert sich die Entstehung von Feinstoffen beim Einsatz von STR 6 trotz Erhöhung der Dosierung kaum. Auch das bei LF-Sulfit wirksamere ECOPULP, zeigt hier keine eindeutige Enzymwirkung. Die Feinstoffanteile aller Versuche mit ECOPULP liegen auf dem gleichen Niveau. Die R^2 beider Trendlinien sind aufgrund der Streuung der Daten sehr gering. Die Enzymzugabe lässt keine Korrelation zwischen Feinstoffanteil und Mahlgrad erkennen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Mahlung durch die Enzymzugabe nicht signifikant beeinflusst wird.

Im Bruchkraftindex zeigt sich für STR 6 tendenziell eine Abnahme des Bruchkraftindexes, siehe Abbildung 42. Das R^2 ist mit einem Wert von 0,1916 allerdings sehr gering und die Änderungen nicht signifikant.

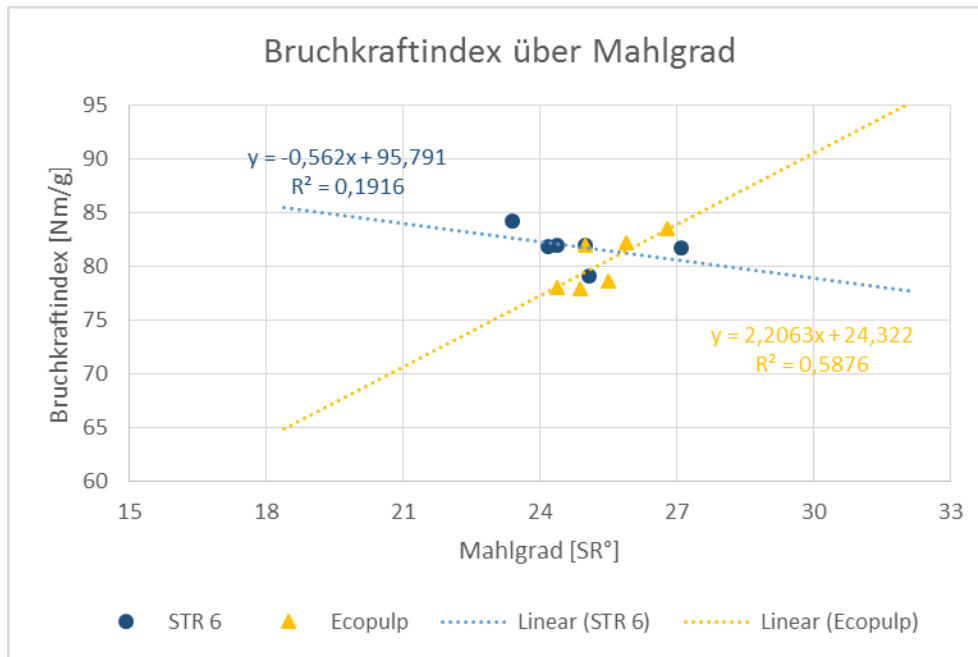


Abbildung 42: Bruchkraftindex über Mahlgrad LF-Sulfat

Hingegen zeigt sich für das ECOPULP zuerst eine Steigerung des Bruchkraftindexes, das R^2 ist mit einem Wert von 0,5876 im Vergleich zu STR 6 recht hoch, allerdings immer noch nicht hoch genug, dass von einer signifikanten Wirkung des Enzyms auf den Zellstoff gesprochen werden kann.

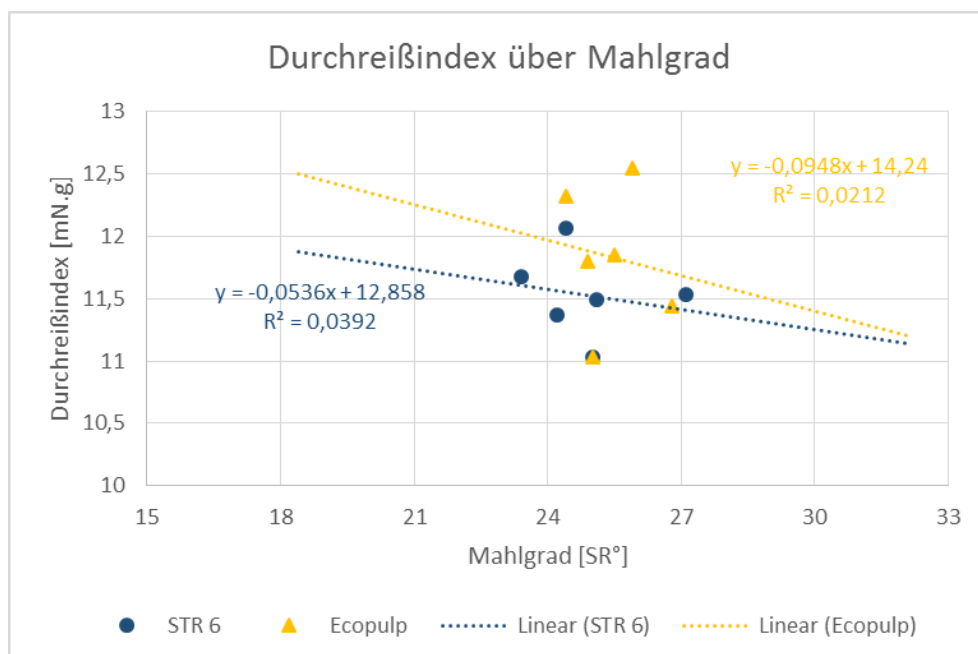


Abbildung 43: Durchreißindex über Mahlgrad LF-Sulfat

Für den Durchreißindex (Abbildung 43) zeigt sich ein ähnliches Bild wie für die Feinstoffanteile und den Bruchkraftindex.

Die darin dargestellten Durchreißindizes zeigen zwar die zu erwartende sinkende Tendenz, allerdings keinerlei Korrelation mit dem Mahlgrad, so dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Wirkung der Enzyme und dem Durchreißindex ausgeschlossen werden kann.

Die Enzyme verhalten sich bei LF-Sulfat gemäß den im Labor gemessenen Enzymaktivitäten. Eine Wirkung der Enzyme ist bei diesen Prozessbedingungen nicht feststellbar. Aufgrund der niedrigen Wirkung der Enzyme können keine Unterschiede zwischen dem Einsatz von STR 6 und ECOPULP festgestellt werden.

3.4.1.3 KF-Sulfat Ruzomberok

Die lineare Regression wurde auch für den KF Sulfat durchgeführt und die Ergebnisse im Folgenden anhand ausgewählter Eigenschaften dargestellt. Prozessbedingungen: 45°C und ein pH von 7.

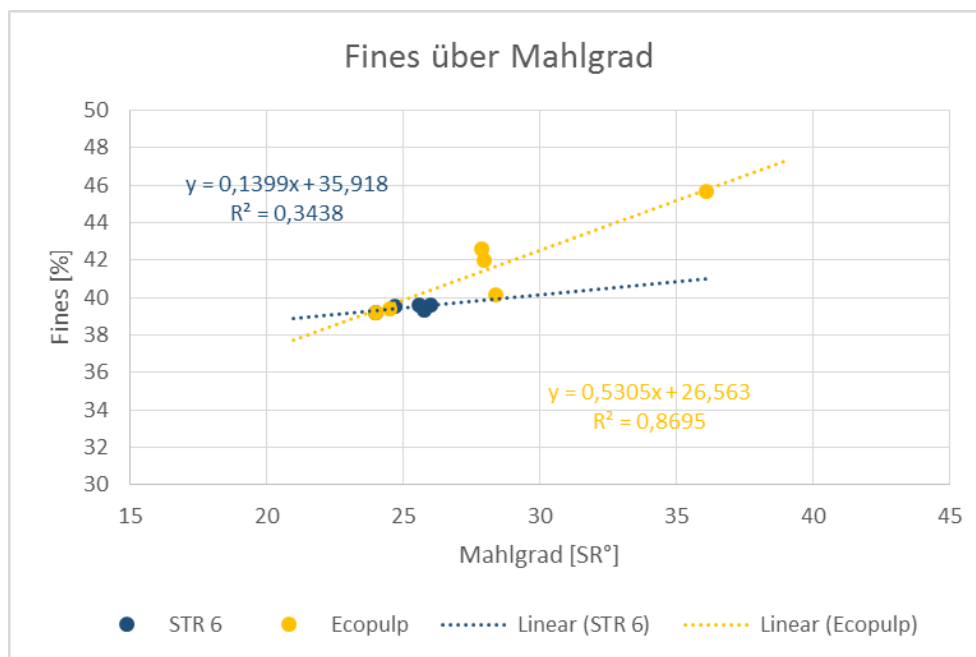


Abbildung 44: Fines über Mahlgrad KF-Sulfat

Abbildung 44 zeigt die Tendenzen für die beiden eingesetzten Enzyme für den Zusammenhang Feinstoff-Mahlgrad. Der Anteil an Fines steigt, wie zu erwarten, bei beiden Enzymen mit steigendem Mahlgrad an. Die Korrelation zwischen Mahlgrad und ECOPULP mit einem R^2 von 0,86 ist auch hier gut, wenn man die Tatsache bedenkt, dass nur wenige Datenpunkte vorliegen. Der bessere R^2 -Wert des ECOPULP liegt auch daran, dass die für den ECOPULP gemessenen Werte noch eine breitere Streuung aufweisen als die Werte für STR 6.

Bei STR 6 ist die Steigerung des Feinstoffes geringer. Das R^2 ist niedrig, allerdings ist auch hier eine Tendenz Richtung einer Steigerung des Feinstoffanteiles festzustellen.

Tendenziell lässt sich für beide Enzyme eine Wirkung auf den Zellstoff erkennen, allerdings fällt diese bei ECOPULP aufgrund der höheren Wirksamkeit stärker aus.

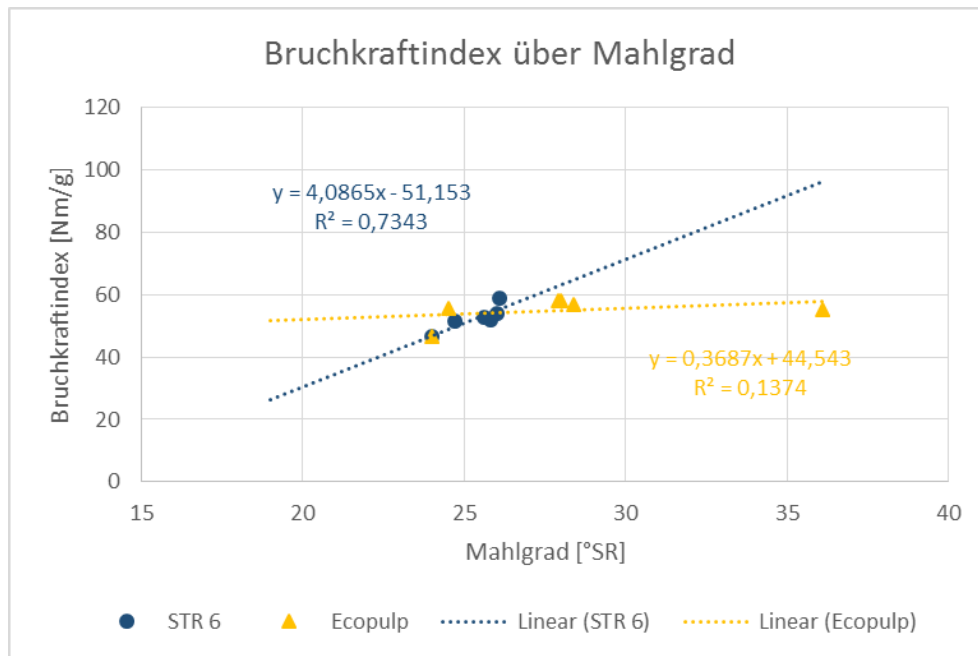


Abbildung 45: Bruchkraftindex über Mahlgrad KF-Sulfat

Für KF Sulfat stellt sich bei der Darstellung des Bruchkraftindex über dem Mahlgrad in Abbildung 45 ein gemischtes Bild dar.

Das STR 6 führt zu einer Steigerung des Bruchkraftindex, wohingegen die anfängliche leichte Steigerung des Bruchkraftindex bei ECOPULP, schnell wieder durch die negativen Effekte der bei hohen Dosierungen von ECOPULP auftretenden Faserschädigung aufgehoben wird. Die Korrelation zwischen ECOPULP und Mahlgrad fällt durch den Wechsel positiv zu negativ sehr klein aus, die Trendlinie ist fast senkrecht und das R^2 mit 0,14 gering. Der Zusammenhang ist nicht linear. Für STR 6 zeigt sich hingegen eine gute Korrelation mit einem für die Menge der Messergebnisse akzeptablen R^2 von 0,73.

Die Ergebnisse des Durchreißindex zeigen für beide Enzyme die zu erwartende erst steigende, dann fallende Tendenz, siehe Abbildung 46.

Die Trendlinie des ECOPULP besitzt dabei aufgrund der größeren Wirkung ein steileres Gefälle, als das STR 6.

Dabei verfügt ECOPULP aufgrund der breiteren Streuung der Werte über ein deutlich besseres R^2 , als STR 6. Das R^2 des STR 6 mit 0,1181 ist so gering, das ein linearer Zusammenhang dieser Daten nicht wahrscheinlich ist.

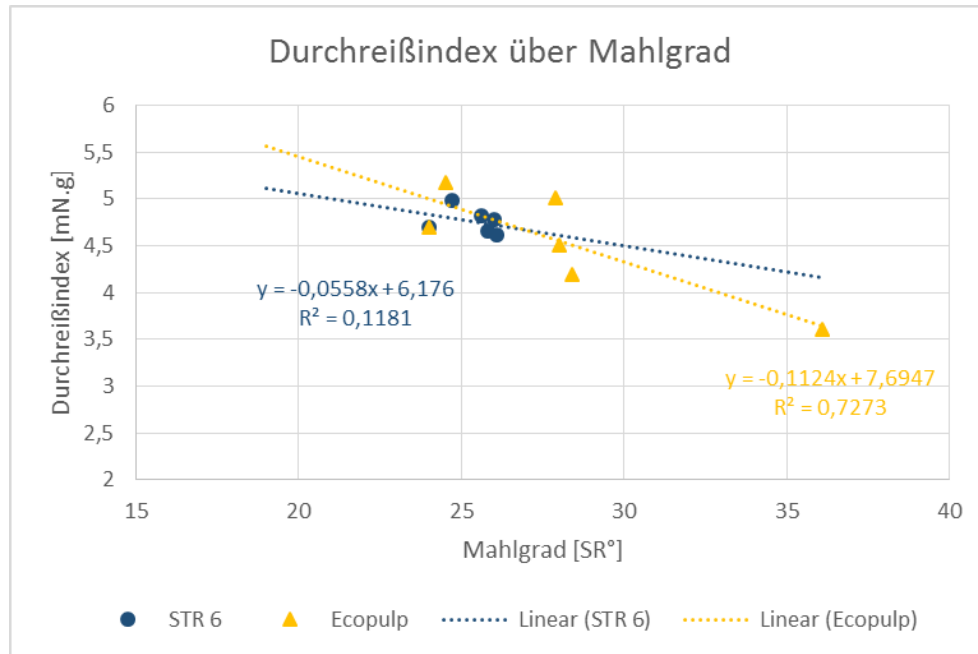


Abbildung 46: Durchreißindex über Mahlgrad

Bei KF-Sulfat kann, sowohl für ECOPULP, als auch für STR 6 eine Wirkung der Enzymbehandlung festgestellt werden. Dabei zeigt auch hier wie bei LF-Sulfit das ECOPULP eine größere Wirkung, als das STR 6. Dieses Verhalten deckt sich damit nur teilweise mit den im Labor gemessenen Aktivitäten von ECOPULP 21,04 U/ml zu 9,16 U/ml für das STR 6, wonach das STR 6 keine Wirkung auf den Zellstoff ausüben sollte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ECOPULP eine größere Änderung der Eigenschaften im Vergleich zum STR 6 bewirkt. Die Ausnahme von dieser Aussage ist LF-Sulfat bei dem beide Enzyme aufgrund der, für einen Einsatz von Enzymen ungünstigen Prozessbedingungen, keine signifikante Wirkung zeigen. Der STR 6 zeigt bei LF-Sulfit trotz ähnlicher gemessener Enzymaktivität kaum eine Wirkung, während es beim STR 6 trotz deutlich geringerer gemessener Enzymaktivität eine vergleichsweise große Wirkung (Ausnahme Versuch 38) erkennen lässt. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den im Labor gemessenen Enzymaktivitäten, der Zusammenhang der Versuche mit den Messungen ist damit unklar. Die Zugabe der Enzyme bezogen auf eine gleiche im Labor gemessene Enzymaktivität ist damit nicht sinnvoll.

3.4.2 Vergleich mit Modellbildung MiniTab

Für die beiden Enzyme wurden mit Hilfe des Auswertungsprogrammes MiniTab die Abhängigkeiten der Faser- und Papiereigenschaften von Enzymzugabemenge und Enzymbehandlungsdauer untersucht. Dafür wurden die Daten in MiniTab einer Regression unterzogen. Die dabei verwendeten Modelle waren alle 1. Ordnung. Das Ziel dabei war es die Enzyme im Hinblick auf für Enzymzugabemenge und Enzymbehandlungszeit auftretenden Trends zu vergleichen und diese anschaulich darzustellen. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln dargestellt.

3.4.2.1 LF-Sulfit Sappi

In der Entwicklung des Mahlgrades kann man die stärkere Wirkung von ECOPULP bei LF-Sulfit deutlich erkennen, siehe Abbildung 47. Bei steigender Enzymmenge und Enzymbehandlungsdauer kommt es bei ECOPULP zu einem starken Anstieg des Mahlgrades.

Der Mahlgradanstieg für STR 6 ist dagegen viel flacher. Das Enzym zeigt eine geringere Wirksamkeit. Der Mahlgrad steigt bei Enzymeinsatz mit hohen Zugabemengen und Behandlungszeiten. Das R^2 von ECOPULP ist mit 0,8640 für die geringe Menge an Daten akzeptabel, wohingegen das R^2 von STR 6 mit 0,4097 gering ist. Allerdings ist der Unterschied in den Daten für das STR 6 auch geringer und damit das Modell trotzdem vertretbar.

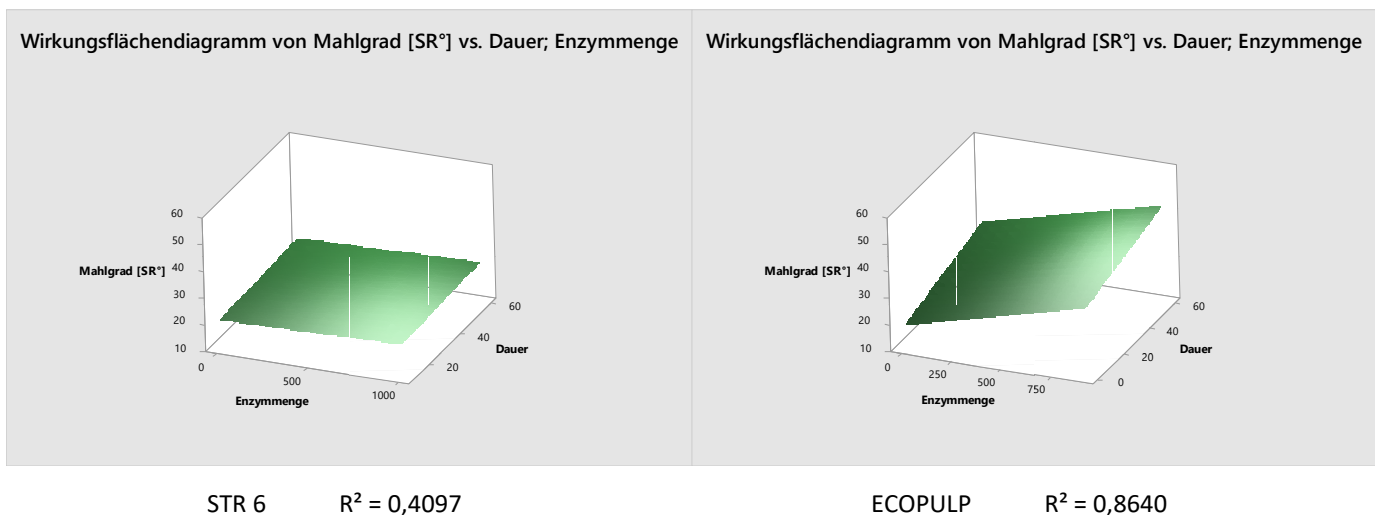


Abbildung 47: Wirkungsflächendiagramm Mahlgrad STR 6 und ECOPULP LF-Sulfit

3. Ergebnisse

Die Feinstoffanteile (Abbildung 48) verhalten sich erwartungsgemäß, kongruent zum Mahlgrad. Der Anstieg des Feinstoffanteiles bei ECOPULP ist wiederum deutlich steiler als der Anstieg an Feinstoffen bei STR 6. Er fällt allerdings auch etwas weniger steil aus als die Mahlgradsteigerung. Das deutet darauf hin, dass nicht die gesamte Enzymwirkung zu einer Ablösung der äußeren Faserschichten und damit Feinstoffezeugung führt, sondern ein Teil die bei Lecourt [20] erwähnte Schwächung der Überstruktur verursacht.

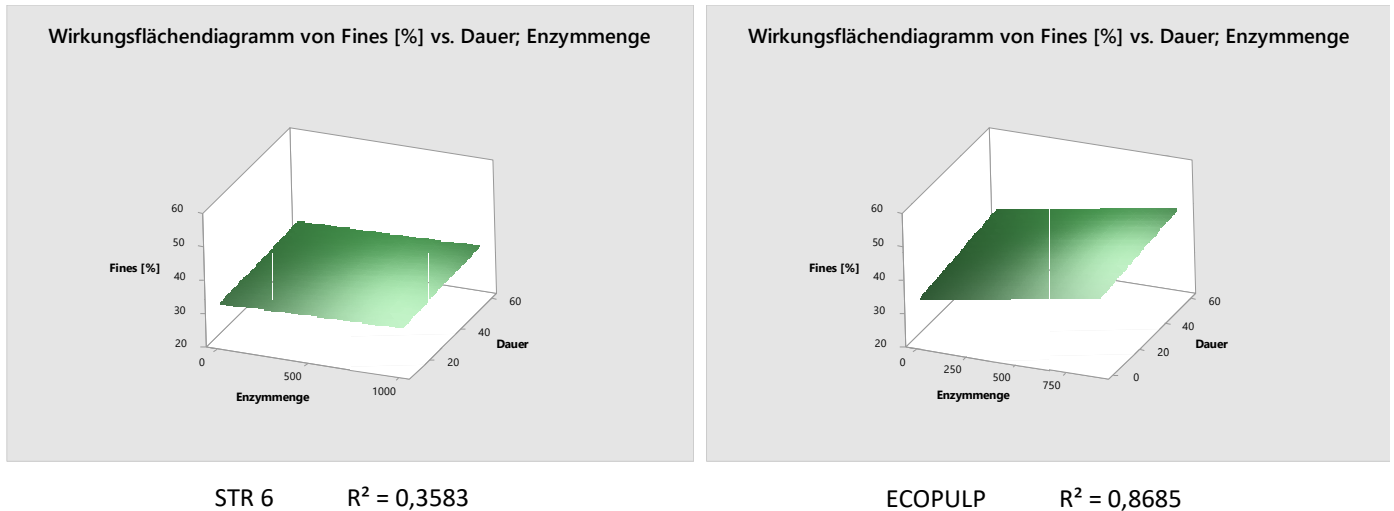


Abbildung 48: Wirkungsflächendiagramm Fines STR 6 und ECOPULP LF-Sulfit

Das R^2 von ECOPULP ist auch hier größer, als das STR 6 und das Modell akzeptabel. Für das STR 6 gilt wie schon beim Mahlgrad, dass das Modell eine annehmbare Darstellung des Sachverhaltes liefert, wenn man die Quantität der Daten berücksichtigt.

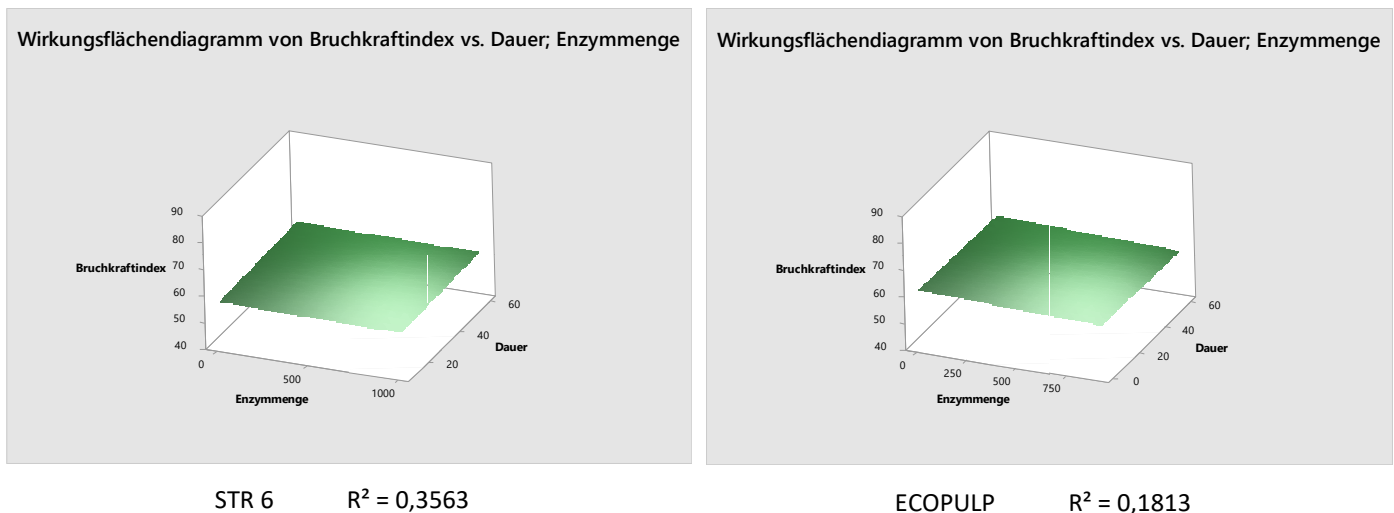


Abbildung 49: Wirkungsflächendiagramm Bruchkraftindex STR 6 und ECOPULP LF-Sulfit

Die Wirkungsflächendiagramme in Abbildung 49 zeigen, sowohl für STR 6, als auch für ECOPULP eine Verringerung des Bruchkraftindex mit zunehmender Enzymzugabemenge und eine geringe Steigerung mit zunehmender Dauer der Enzymbehandlung. Für eine Steigerung des Bruchkraftindex ist dementsprechend eine möglichst geringe Enzymzugabemenge bei gleichzeitig langer Enzymbehandlungsdauer von Vorteil. Beide Modelle besitzen allerdings sehr geringe R^2 , so dass davon ausgegangen werden kann, dass sie nicht geeignet sind, diesen Sachverhalt statistisch richtig darzustellen.

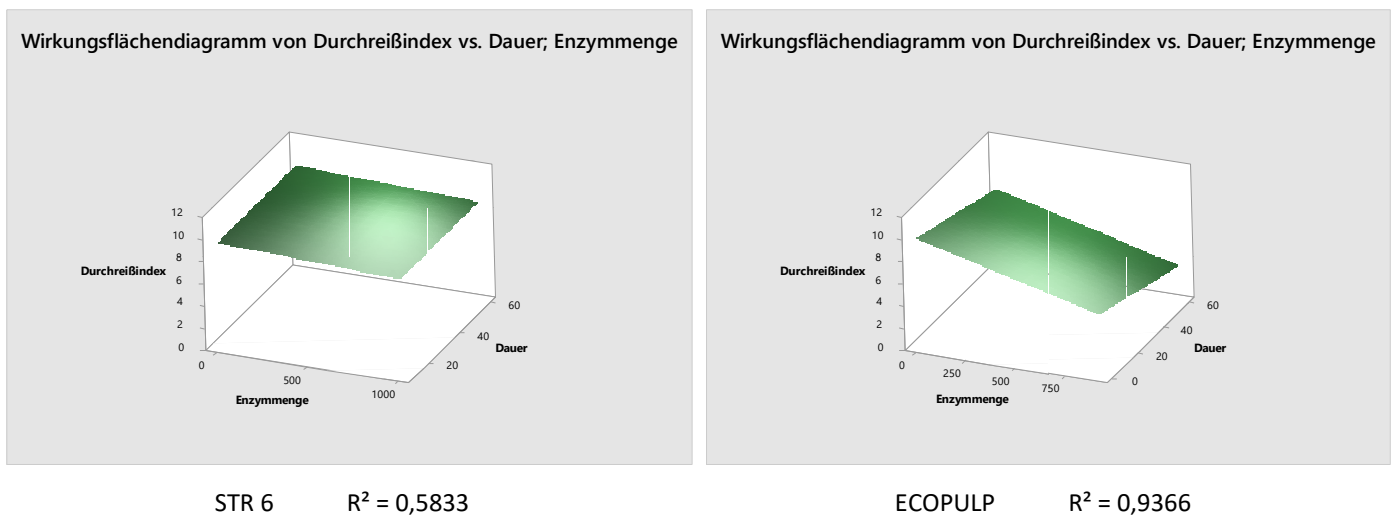


Abbildung 50: Wirkungsflächendiagramme Durchreißindex STR 6 und ECOPULP LF-Sulfit

ECOPULP zeigt auch für die Durchreißindizes eine deutlich stärkere Wirkung, als das STR 6, siehe Abbildung 50. Die R^2 beider Modelle sind hier nach Berücksichtigung der Umstände auch akzeptabel. Bei den Durchreißindizes zeigt sich, dass dieser, wie zu erwarten, bei Enzymzugabe sinkt. Dabei führt beim ECOPULP allerdings schon eine geringe Enzymzugabemenge bei langer Enzymbehandlungsdauer zu einer Reduktion des Durchreißindexes.

ECOPULP zeigt verglichen mit dem STR 6 bei allen Eigenschaften eine stärkere Wirkung auf den Zellstoff, dies widerspricht den Enzymaktivitätsmessungen.

3.4.2.2 LF-Sulfat Pöls

Bei sehr geringen Unterschieden in den Werten zeigt sich bei LF-Sulfat eine Steigerung des Mahlgrades bei Einsatz von STR 6 bei geringer Dosiermenge und gleichzeitig langer Enzymbehandlungsdauer, siehe Abbildung 51.

3. Ergebnisse

ECOPULP hingegen benötigt für eine Mahlgradsteigerung hohe Enzymzugabemengen. Dabei fällt die Mahlgradsteigerung sowohl bei STR 6 als auch bei ECOPULP sehr gering aus. Die R^2 der Modelle sind hinreichend genau, bedenkt man die Menge an zur Verfügung stehender Daten.

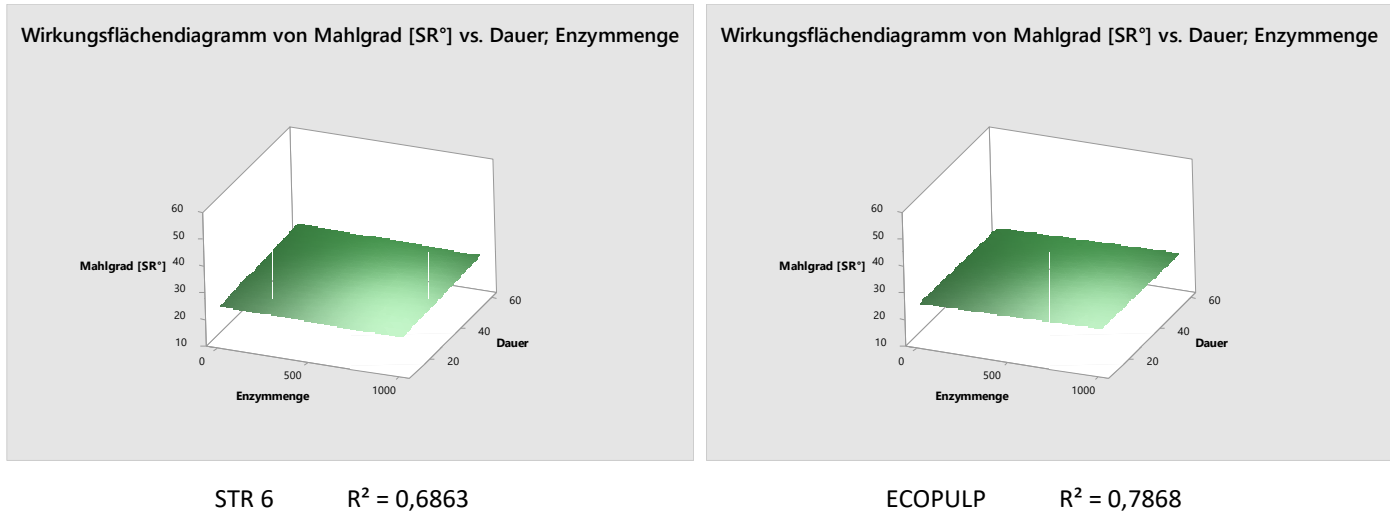


Abbildung 51: Wirkungsflächendiagramme Mahlgrad STR 6 und ECOPULP LF-Sulfat

Bei den Feinstoffanteilen zeigt ECOPULP hingegen eine höhere Wirkung, als das STR 6, siehe Abbildung 52. Der Anteil an erzeugtem Feinstoff steigt dabei mit steigender Enzymzugabemenge und mit zunehmender Behandlungsdauer an. Auch die Feinstoffanteile des STR 6 verhalten sich kongruent zum Mahlgrad. Die R^2 für die beiden Enzyme sind aber deutlich schlechter, als für den Mahlgrad. ECOPULP besitzt trotz der breiteren Datenstreuung ein deutlich schlechteres R^2 . Das Modell für ECOPULP stellt damit keine gute Darstellung des Zusammenhaltes dar. Das R^2 für das Modell bei STR 6 ist dagegen einigermaßen passend. Die Änderungen finden allerdings wie schon beim Mahlgrad in einem sehr geringen Bereich und nicht signifikantem Bereich statt.

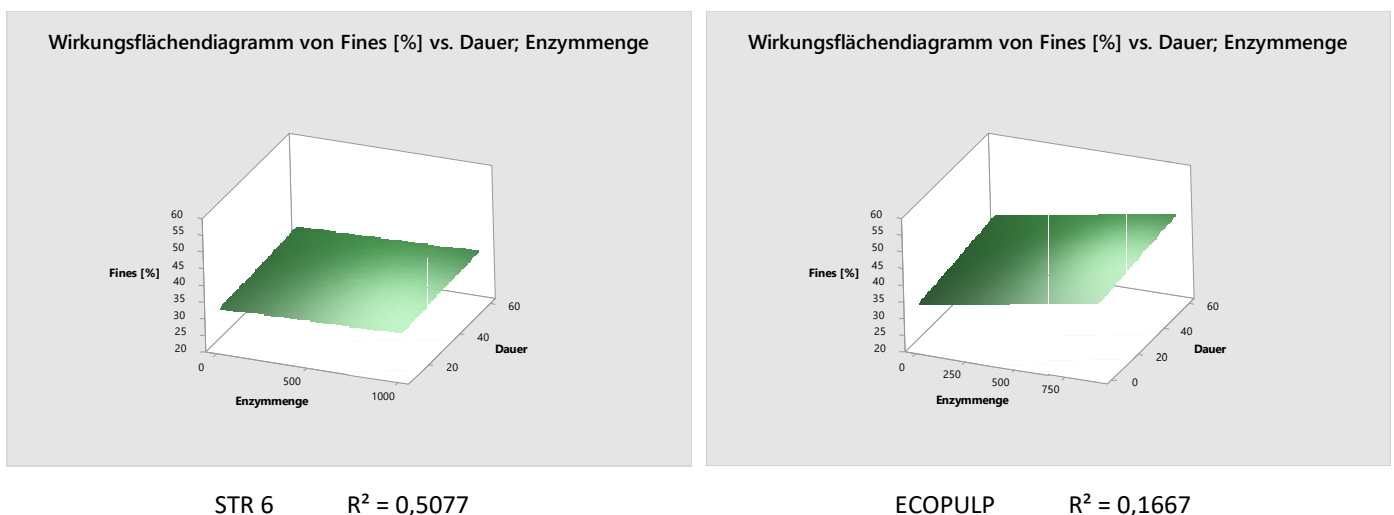


Abbildung 52: Wirkungsflächendiagramme Fines STR 6 und ECOPULP LF-Sulfat

3. Ergebnisse

Auch im Bruchkraftindex sind nur sehr geringe Unterschiede in den Werten feststellbar, siehe Abbildung 53. Tendenziell sinkt bei STR 6 der Bruchkraftindex mit Erhöhung der Enzymzugabemenge und steigt mit zunehmender Enzymbehandlungsdauer an. Wohingegen bei ECOPULP der Bruchkraftindex sowohl bei zunehmender Enzymbehandlungsdauer, als auch bei Enzymmengung eine leichte Steigerung aufweist. Die R^2 beider Modelle sind aber wiederum niedrig, sodass sie keine gute Darstellung der Abhängigkeiten zeigen.

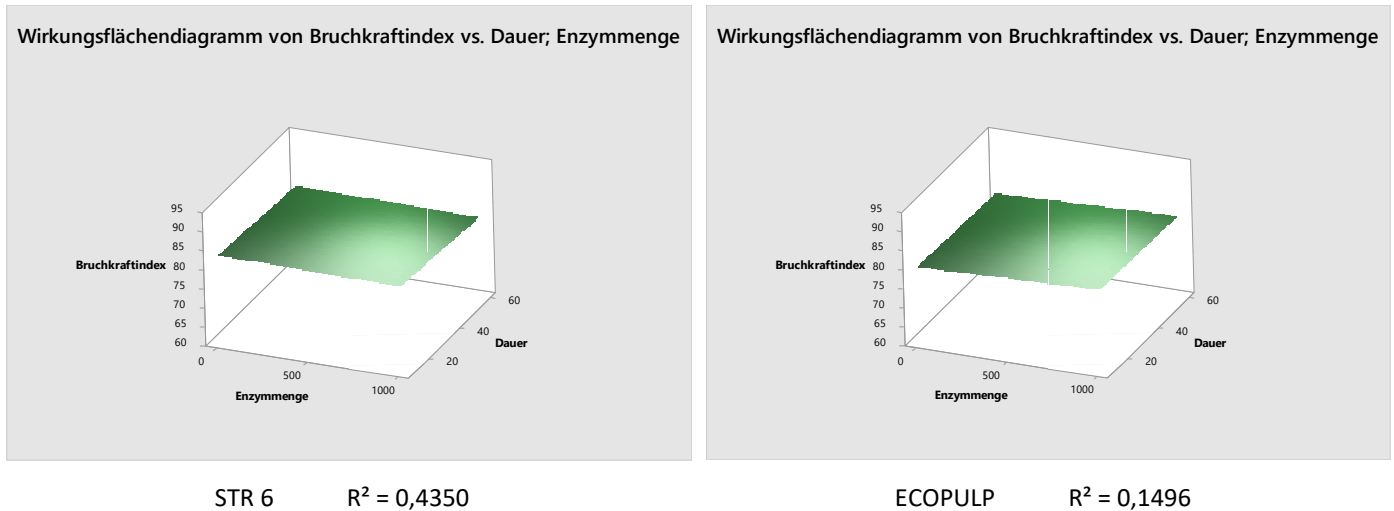


Abbildung 53: Wirkungsflächendiagramme Bruchkraftindex STR 6 und ECOPULP LF-Sulfat

Wie bei den anderen Eigenschaften sind die durch die Enzymbehandlung entstandenen Änderungen der Durchreißindizes sehr gering, siehe Abbildung 54. Die Enzyme zeigen auch bei hohen Dosierungen und langen Behandlungszeiten kaum eine Wirkung.

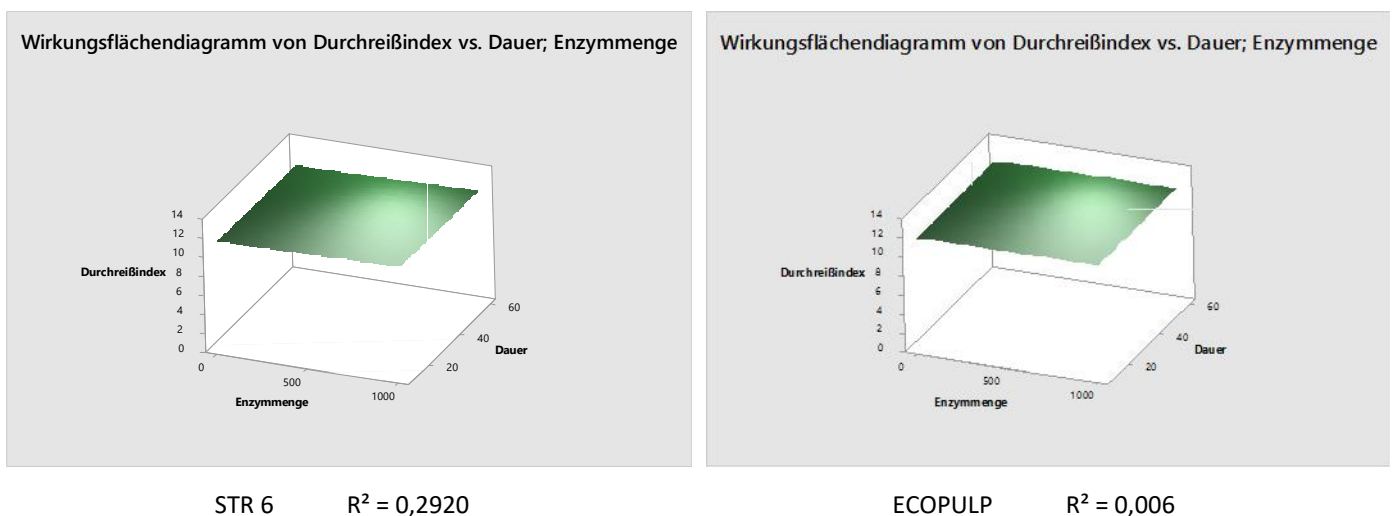


Abbildung 54: Wirkungsflächendiagramme Durchreißindex STR 6 und ECOPULP LF-Sulfat

Bei STR 6 führt eine geringe Enzymbehandlungszeit bei hoher Enzymdosierung zu einer sehr geringfügigen Steigerung des Durchreißindex, während bei ECOPULP der Durchreißindex mit zunehmender Enzymdosierung und Behandlungszeit geringfügig ansteigt. Die Modelle können jedoch aufgrund der niedrigen R^2 -Werte verworfen werden.

Zusammenfassend gesagt zeigt sich für LF-Sulfat keine aussagekräftige Wirkung beim Einsatz der beiden Enzyme. Dieses Verhalten deckt sich mit den im Labor gemessenen Aktivitäten der Enzyme.

3.4.2.3 KF-Sulfat Ruzomberok

Die Regression wurde auch für KF-Sulfat ausgeführt. Für STR 6 zeigte sich beim Mahlgrad eine Steigerung für zunehmende Enzymzugabemengen bei geringen Enzymbehandlungszeiten, wie in Abbildung 55 zu sehen ist. Bei dem Einsatz von ECOPULP hingegen wurde eine Mahlgradsteigerung durch hohe Enzymdosierungen bei langen Enzymbehandlungszeiten erreicht. Die Steigerung des Mahlgrades ist bei ECOPULP steiler und fällt höher aus, das ECOPULP wirkt auch hier stärker. Die R^2 der beiden Modelle sind zufriedenstellend.

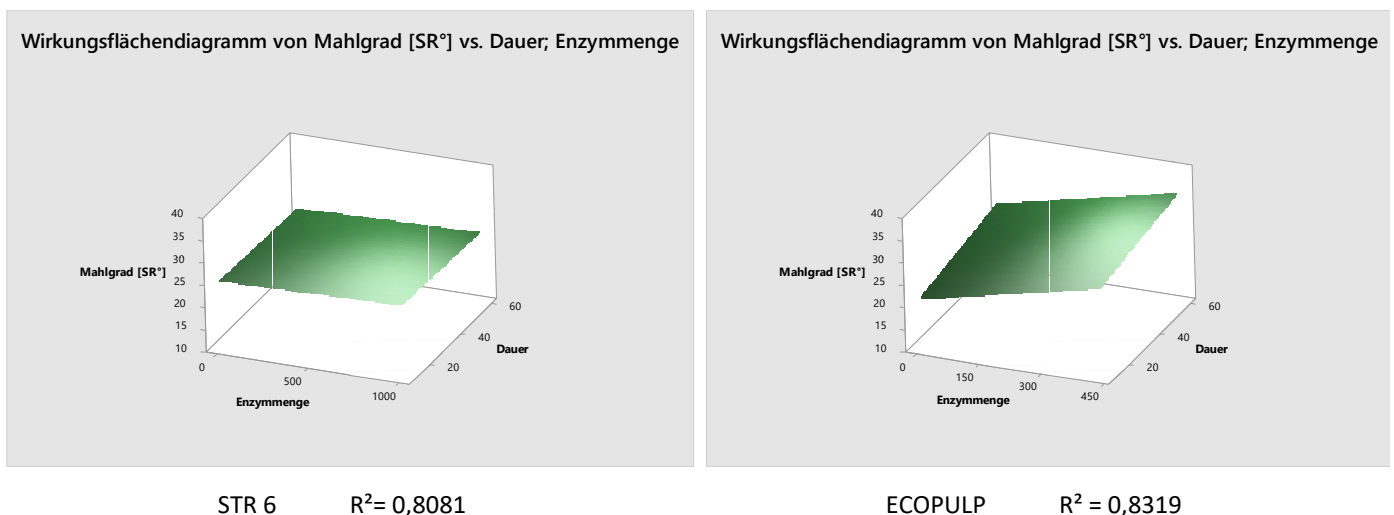


Abbildung 55: Wirkungsflächendiagramme Mahlgrad STR 6 und ECOPULP KF-Sulfat

Kongruent zu den Mahlgraden ergibt sich für STR 6 eine Steigerung des Feinstoffanteiles bei zunehmender Enzymzugabemenge und bei geringen Enzymbehandlungszeiten, siehe Abbildung 56. Auch hier fällt die Steigerung im Vergleich mit ECOPULP wieder geringer aus, allerdings nicht so deutlich wie im Mahlgrad. Das R^2 des STR 6 ist, bedenkt man die Umstände, akzeptabel.

3. Ergebnisse

Auch die Steigerung des Feinstoffanteiles bei ECOPULP verhält sich kongruent zu den Mahlgradergebnissen. Hohe Enzymdosierungen und lange Enzymbehandlungszeiten führen zu einer Steigerung des Feinstoffanteiles. Allerdings fällt das R^2 mit 0,1955 im Gegensatz zum R^2 von STR 6 mit 0,6001 sehr niedrig aus.

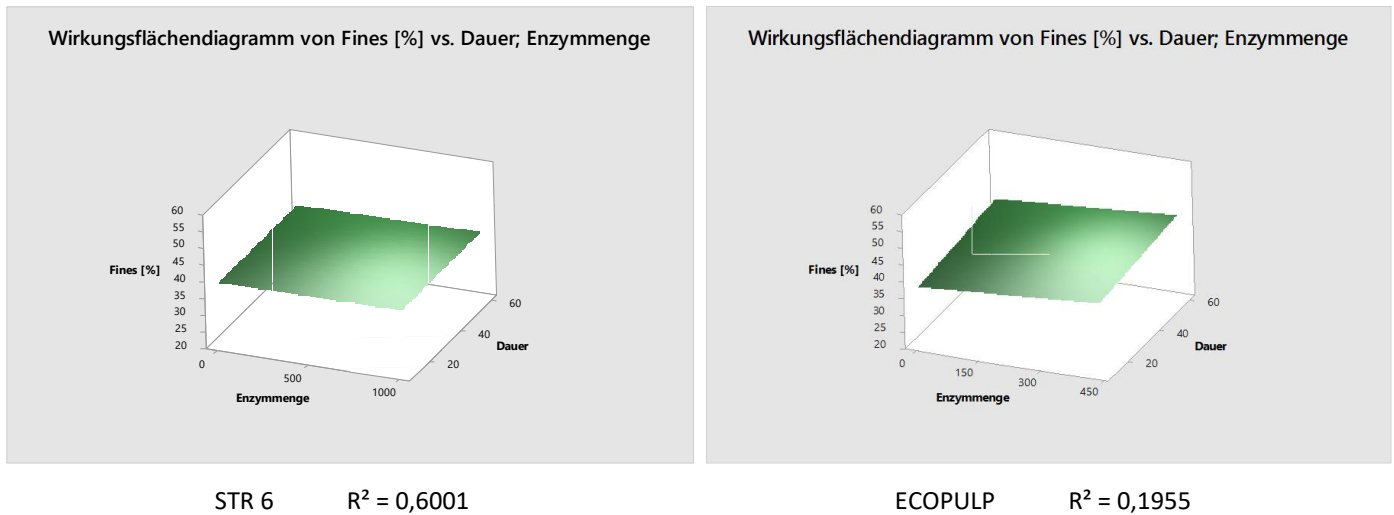


Abbildung 56: Wirkungsflächendiagramme Fines STR 6 und ECOPULP KF-Sulfat

Im Bruchkraftindex lässt sich für beide Enzyme eine Steigerung bei hohen Enzymzugabemengen und kurzer Enzymbehandlungszeit feststellen, siehe Abbildung 57. Die Steigerung, die dabei für den Bruchkraftindex zu erreichen ist, ist bei beiden Enzymen gleich groß.

Eine lange Enzymbehandlungszeit führt hingegen wieder zu einem Rückgang im Bruchkraftindex, da eine Schädigung der Faser eintritt. Das R^2 für STR 6 ist zufriedenstellend, während das R^2 des ECOPULP niedriger ist.

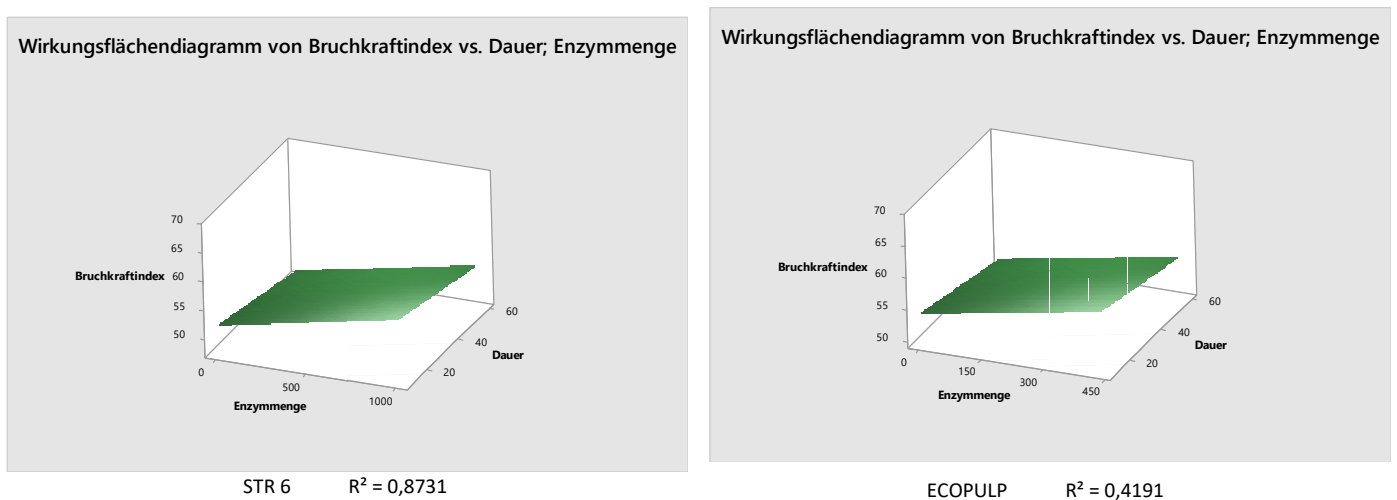


Abbildung 57: Wirkungsflächendiagramm Bruchkraftindex STR 6 und ECOPULP KF-Sulfat

3. Ergebnisse

Bei Einsatz von STR 6 kommt es bei allen Enzymdosierungen und hohen Enzymbehandlungsdauern zu einer Steigerung des Durchreißindex, siehe Abbildung 58. Diese Steigerung ist allerdings gering. Das Enzym ECOPULP hingegen führt nur zu einer Abnahme des Durchreißindex, sodass der größte mögliche Durchreißindex ohne Enzymbehandlung zu erreichen ist. Für den Durchreißindex ist beim Einsatz von ECOPULP also eine möglichst geringe Enzymzugabemenge und Behandlungszeit von Vorteil.

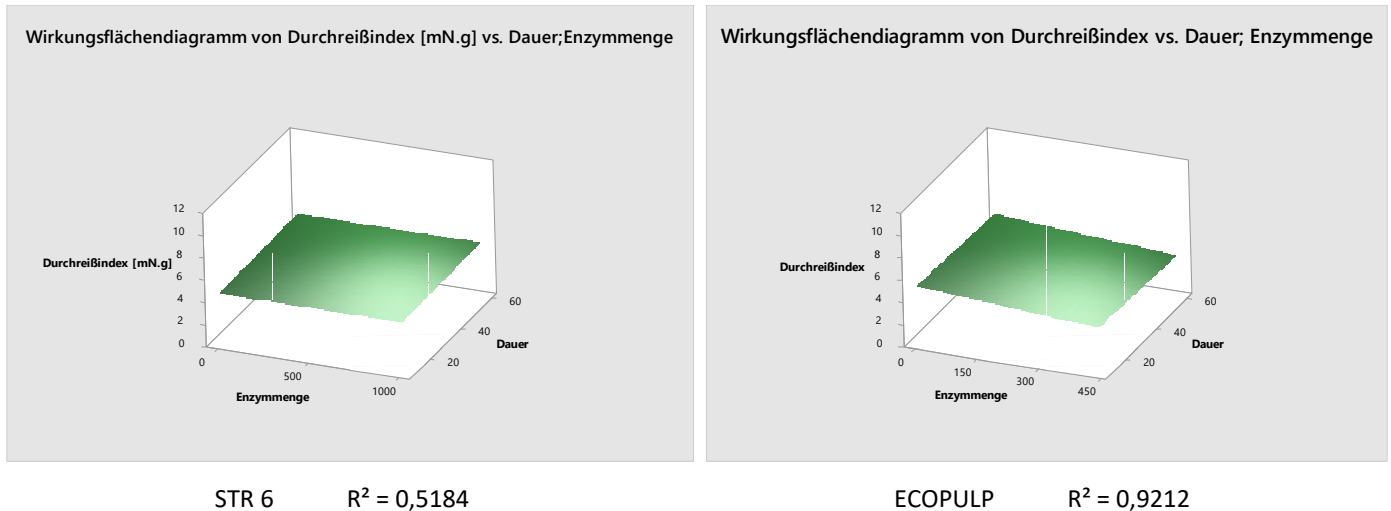


Abbildung 58: Wirkungsflächendiagramme Durchreißindex STR 6 und ECOPULP KF-Sulfat

Die Enzyme zeigen eine wie bei LF-Sulfit eine Wirkung auf KF-Sulfat. Dabei führt ECOPULP auch zu einer größeren Änderung in den Faser- und Papiereigenschaften, allerdings ist der Unterschied im Vergleich zu STR 6 deutlich geringer, da der STR 6 für KF-Sulfat auch eine Wirkung zeigt. Damit kann auch hier für KF-Sulfat kein klarer Zusammenhang mit den Enzymaktivitäten hergestellt werden, da der STR 6 nach diesen Messungen keine Wirkung auf den KF-Sulfat ausüben hätte sollen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Trends, die mit MiniTab für LF-Sulfit und KF-Sulfat sichtbar gemacht wurden, den für eine enzymatische Mahlung zu erwartenden Tendenzen entsprachen. Die Ergebnisse für LF-Sulfat lassen hingegen keine aussagekräftige Wirkung der Enzyme erkennen. Wie schon in Kapitel 3.4 zeigte sich auch hier eine stärkere Wirkung für den ECOPULP verglichen mit STR 6. Es konnten indessen auch hier keine direkten Zusammenhänge mit den im Labor gemessenen Enzymaktivitäten hergestellt werden.

3.5 Weitere Versuche

Zur Überprüfung verschiedener festgestellter Einflüsse wurden weitere Versuche durchgeführt, siehe Tabelle 5. Dabei ging es um den Temperatureinfluss für LF-Sulfat, einer Überprüfung der Reproduzierbarkeit über die Zeit und mögliche Energieeinsparung durch Reduzierung der für denselben Mahlgrad benötigten Umdrehungszahl der PFI-Mühle.

Tabelle 5: Ergänzende Versuche

Bezeichnung	Zellstoff	PFI-Mahlung	PFI Umd.	Enzymbeh.	Enzymtyp	Enzymmenge [ppm]	Dauer Enzym [min]	pH	Temperatur [°C]	Stoffdichte [%]
52) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 45°C	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Nein	-	0	60	8	45	5
53) Sulfit Sappi ECO 2700/545/35/7-A	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	545	35	7	45	5
54) Sulfit Sappi ECO 2700/545/35/7-B	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	545	35	7	45	5
55) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/60/8	LF-Sulfat Pöls	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	992,9	69	8	45	5
56) Sulfit Sappi ECO 1500/545/35/7	LF-Sulfit Sappi	Ja	auf 23°SR	Ja	ECOPULP 314-4093	545	35	7	45	5

Für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden die Versuche 53 und 54 durchgeführt und mit dem Versuch 3 aus dem ersten Versuchsplan für LF-Sulfit (Tabelle 1) verglichen. Die Versuche 52 und 56 mit LF-Sulfat dienen zusammen mit den Versuchen 39 und 51 aus dem Versuchsplan LF-Sulfat der Überprüfung des Temperatureinflusses. Wohingegen Versuch 56 durchgeführt wurde um das Energieeinsparungspotential der enzymatischen Mahlung mit Hilfe von ECOPULP sichtbar zu machen. Die verwendeten Bedingungen und Beweggründe für die Versuche werden in den folgenden Kapiteln genauer dargestellt.

3.5.1 Faseruntersuchungen

Zuerst wird wieder auf die Veränderungen direkt an der Faser eingegangen, um für die Papiereigenschaften relevante Information für die Interpretation der Ergebnisse zu erhalten.

3.5.1.1 Reproduzierbarkeit der Methode

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist eine wichtige Eigenschaft bei der Beurteilung einer Methode. Ergebnisse und Erkenntnisse, die durch Wiederholung und nochmalige Überprüfung nicht bewiesen werden können, sind nicht sinnvoll. Außerdem zeigten die Aktivitätsmessungen im Labor im Oktober, verglichen mit denen im August, einen teilweise deutlichen Rückgang in den Enzymaktivitäten (siehe Kapitel 3.3)

Es wurde daher für LF-Sulfit der gleiche Versuch (Versuch 23 am 31.08) im Abstand von drei Monaten (Versuch 53 am 30.11) und danach einen Tag später (Versuch 54 am 01.12) noch einmal durchgeführt. Die Prozessparameter waren 45°C und pH 7. Das verwendete Enzym war ECOPULP, da es in den bisherigen Versuchen deutlichere Änderungen in den Eigenschaften zeigte. Für die Enzymdosierung wurde eine Menge von 545 ppm verwendet, da diese Menge zu einer aussagekräftige Veränderung der Eigenschaften führt, aber noch keine Überdosierung darstellt.

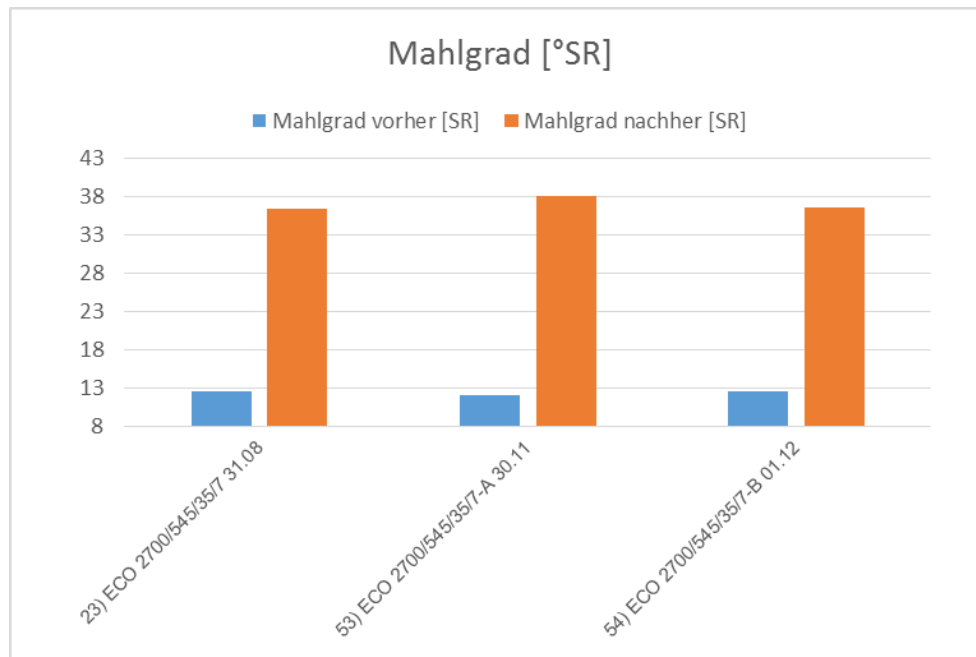


Abbildung 59: Mahlgrad Vergleich Reproduzierbarkeit LF-Sulfit Sappi

Wie man beim Vergleich der Versuche 23, 53 und 54 sehen kann, gibt es nur geringe Unterschiede im Mahlgrad siehe Abbildung 59, obwohl Versuch 23 zu einem viel früheren Zeitpunkt im Versuchsplan durchgeführt wurde.

Die Versuche sind demzufolge unabhängig vom Durchführungszeitpunkt und auch das Enzym wirkt drei Monate später noch genauso wie zum Beginn des Versuchsplanes, was im Gegensatz zu den Ergebnissen der Enzymaktivitätsmessungen steht.

Auch für die WRV der drei Versuche (Abbildung 60) lässt sich feststellen, dass der Versuchszeitpunkt keinen Einfluss besitzt und die Versuche wiederholbar sind. Dies gilt auch für die anderen Faserwerte, siehe Ergebnisse im Anhang.

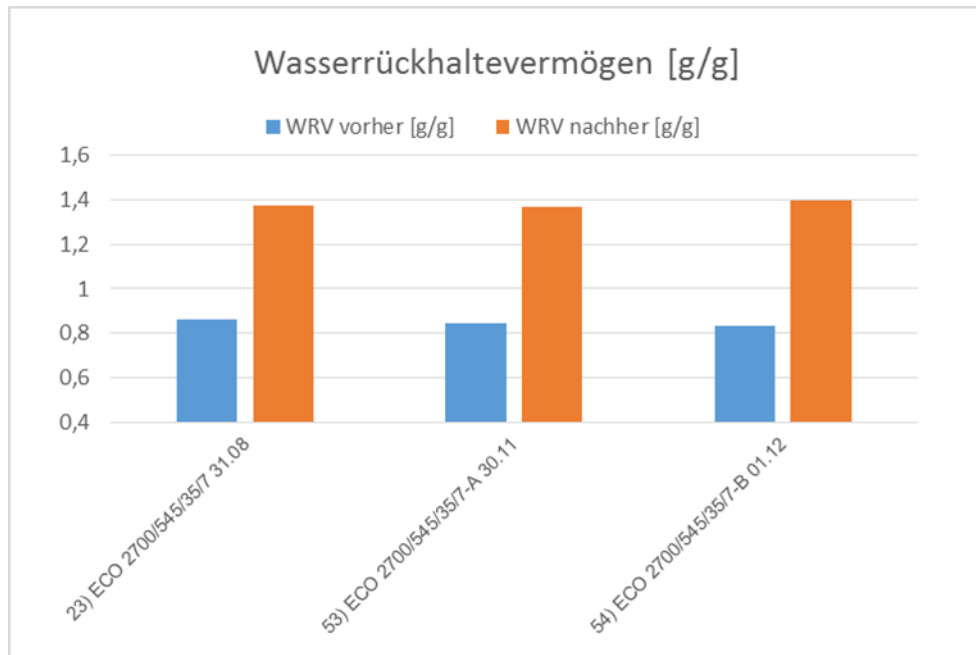


Abbildung 60: WRV Vergleich Reproduzierbarkeit LF-Sulfit Sappi

Bei den Faseruntersuchungen der Wiederholungsversuche kann man zusammenfassend sagen, dass die Ergebnisse der Versuche unabhängig vom Zeitpunkt reproduzierbar sind. Es gibt keinen klaren Zusammenhang zwischen den gemessenen Enzymaktivitäten, die einen Rückgang der Enzymaktivität anzeigen und den tatsächlichen Ergebnissen.

3.5.1.2 Temperaturvergleich

Da die Temperatur von 75°C für die Versuche mit LF-Sulfat sehr hoch ist und festgestellt wurde, dass das Enzym bei dieser Temperatur aufgrund Denaturierung nicht wirksam ist [9], wurde der gleiche Versuch bei 45°C noch einmal durchgeführt, um den Temperatureinfluss sichtbar zu machen (Versuch 55).

LF-Sulfat wurde als Zellstoff gewählt, da der Effekt der Denaturierung bei den dortigen Prozessbedingungen auftrat und ein direkter Vergleich der Wirkung damit leicht möglich war.

Wie in Abbildung 61 deutlich zu erkennen ist, zeigt ECOPULP bei der niedrigeren Temperatur eine deutliche Wirkung. Der Mahlgrad steigt drastisch von 25 °SR auf 68 °SR. Hingegen zeigt die gleiche Enzymmenge bei 75°C keine Wirkung. Die Temperatur ist dabei der entscheidende Faktor

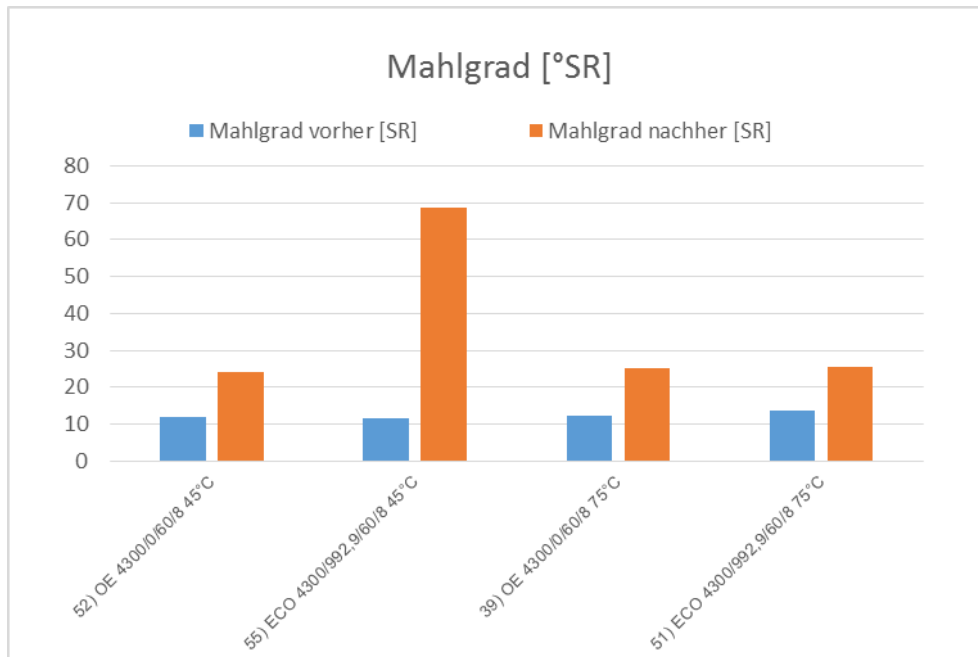


Abbildung 61: Mahlgrad Temperaturvergleich LF-Sulfat Pöls

Wie schon für den Mahlgrad sieht man in Abbildung 62 die Auswirkungen der Temperatur bei der Enzymbehandlung auf den Feinstoffanteil.



Abbildung 62: Fines Temperaturvergleich LF-Sulfat Pöls

Wie schon für den Mahlgrad sieht man in Abbildung 62 die Auswirkungen der Temperatur bei der Enzymbehandlung auf den Feinstoffanteil.

Die hohe Enzymmenge führt bei 45°C zu einer starken Faserkürzung, auch in den anderen Werten der Faseruntersuchungen zeigen sich die gleichen Ergebnisse wie für den Mahlgrad und die Feinstoffe. Die Ergebnisse decken sich mit den im Labor gemessenen Enzymaktivitäten des ECOPULP von 31,89 U/ml für 45°C und 14,53 U/ml bei 75°C. Für LF-Sulfat bedeutet das, dass der Einsatz von Enzymen nur dann sinnvoll wäre, wenn eine Stelle im Prozess mit einer niedrigeren Temperatur für die Zugabe des Enzyms zur vorhanden ist.

3.5.1.3 Energieeinsparung

Das Energieeinsparungspotential stellt den Antrieb für die Forschung im Bereich der enzymatischen Mahlung da. Deshalb wurde auch hier ein zusätzlicher Versuch durchgeführt (Versuch 56), bei dem die mögliche Energieeinsparung durch die Enzymbehandlung vor der Mahlung veranschaulicht werden sollte. Dafür wurde aufgrund von Erfahrungswerten, die Umdrehungszahl der PFI-Mühle von 2700 auf 1500 Umdrehungen erniedrigt und die Werte dieses Versuches mit dem Versuch ohne Enzymbehandlung (Versuch 3) verglichen. Der Versuch wurde mit ECOPULP durchgeführt, um eine sichtbare Wirkung des Enzyms garantieren zu können. Der verwendete Zellstoff war LF-Sulfit bei einer Temperatur von 45°C und einer Enzymmenge von 545 ppm. Die Enzymdosierung von 545 ppm entspricht, wie im Kapitel 3.5.1.1 schon erwähnt einer Zugabemenge die eine aussagekräftige Veränderung der Eigenschaften bewirkt, aber noch nicht zu einer Faserschädigung führt und ist daher für den Vergleich gut anwendbar.

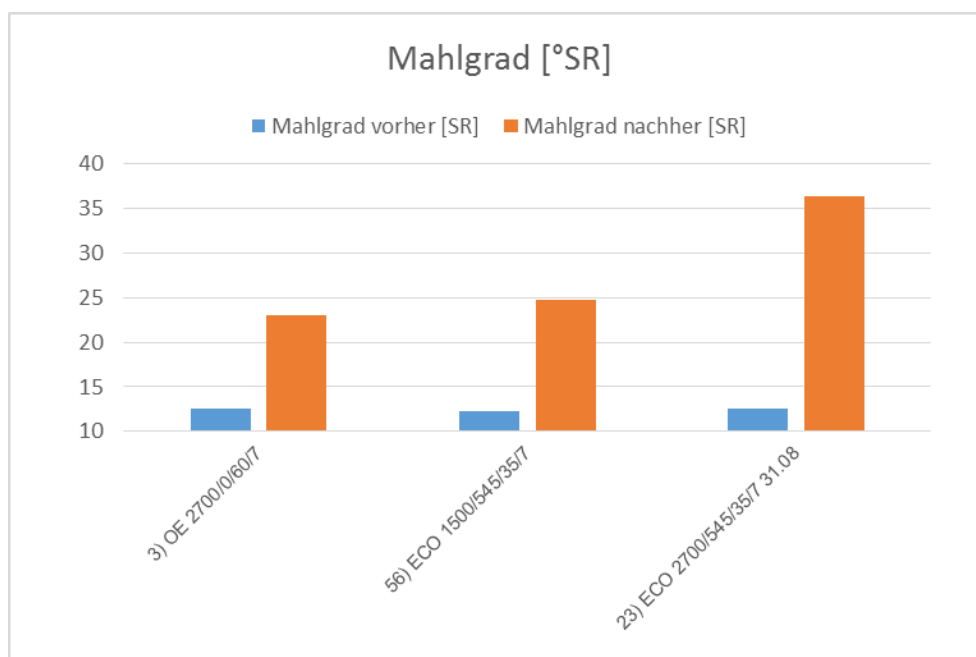


Abbildung 63: Mahlgrad Energieeinsparung LF- Sulfit Sappi

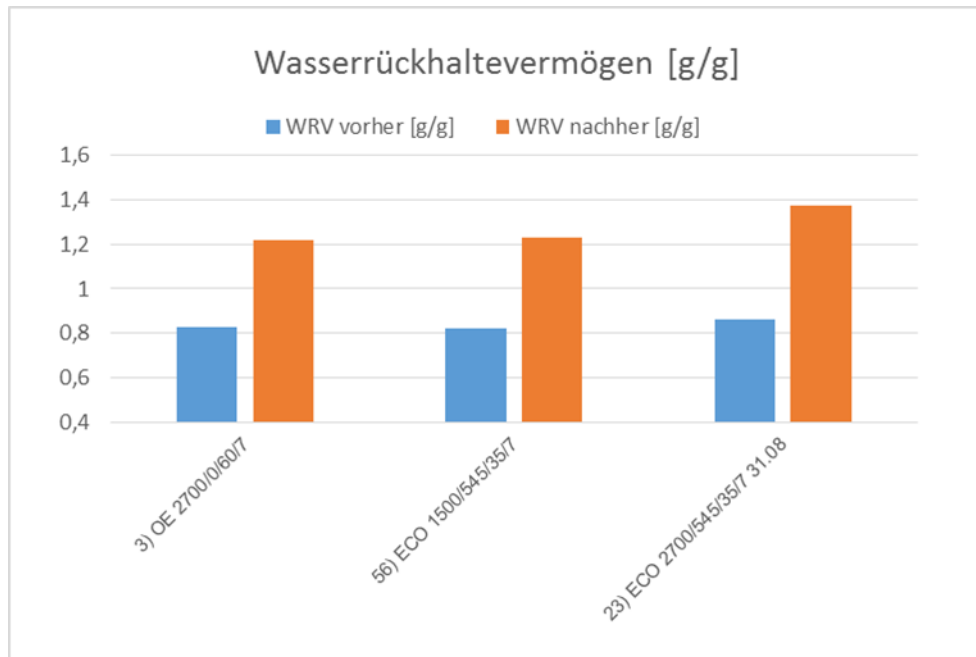


Abbildung 64: WRV Energieeinsparung LF- Sulfit Sappi

Wie in den oben gezeigten Abbildungen 63 und 64 zu sehen ist, führt die doch deutliche Reduzierung der aufgewendeten Mahlenergie, sowohl für den Mahlgrad, als auch das Wasserrückhaltevermögen zu keinen nennenswerten Änderungen in den Fasereigenschaften im Vergleich zur Mahlung bei 2700 Umdrehungen/min ohne Enzymzugabe (Versuch 3). Eine Enzymbehandlung stellt dementsprechend eine gute Möglichkeit für eine nicht unbedeutende Energieeinsparung im Mahlungsprozess dar.

Für die Faseruntersuchungen zeigt sich bei einer Reduzierung der aufgewendeten Mahlenergie ein positives Ergebnis. Obwohl die Umdrehungszahl um 45% reduziert wurde, wurde keine erwähnenswerte Änderung in den Faserwerten festgestellt, siehe Abbildungen und Werte Anhang. Die Enzymbehandlung erleichtert die Mahlung der Fasern und es kann mit geringerer Mahlenergie das gleiche Ergebnis erzielt werden.

3.5.2 Papieruntersuchungen

Für die zusätzlich durchgeführten Versuche wurden von den behandelten Zellstoffen Blätter gebildet, um die Ergebnisse, die sich in den Faseruntersuchungen gezeigt haben, zu bestätigen bzw. zu überprüfen.

3.5.2.1 Reproduzierbarkeit der Methode

Auch für die Papiereigenschaften ist es wichtig die Reproduzierbarkeit der Versuche nachzuvollziehen.

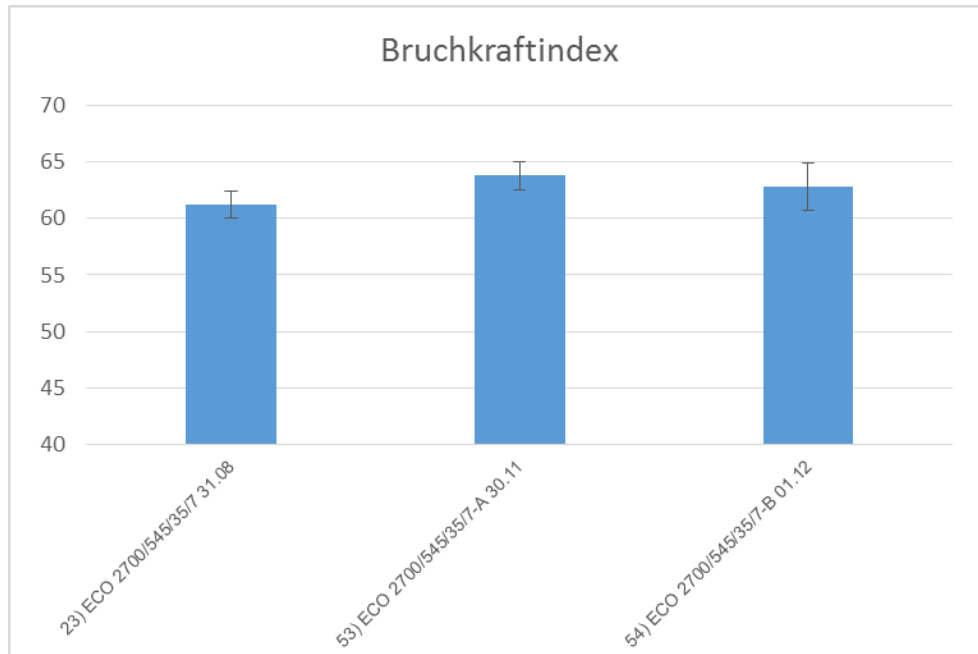


Abbildung 65: Bruchkraftindex Vergleich Reproduzierbarkeit LF-Sulfit Sappi

Der Vergleich der Bruchkraftindizes zeigt, dass die Versuche 53 und 54 sich nur sehr gering von Versuch 23 unterscheiden, alle 95% igen Konfidenzintervalle überschneiden sich, siehe Abbildung 65. Die beiden späteren Versuche weisen nur einen minimal höheren Bruchkraftindex auf als der Versuch im September. Die Versuche sind damit reproduzierbar.

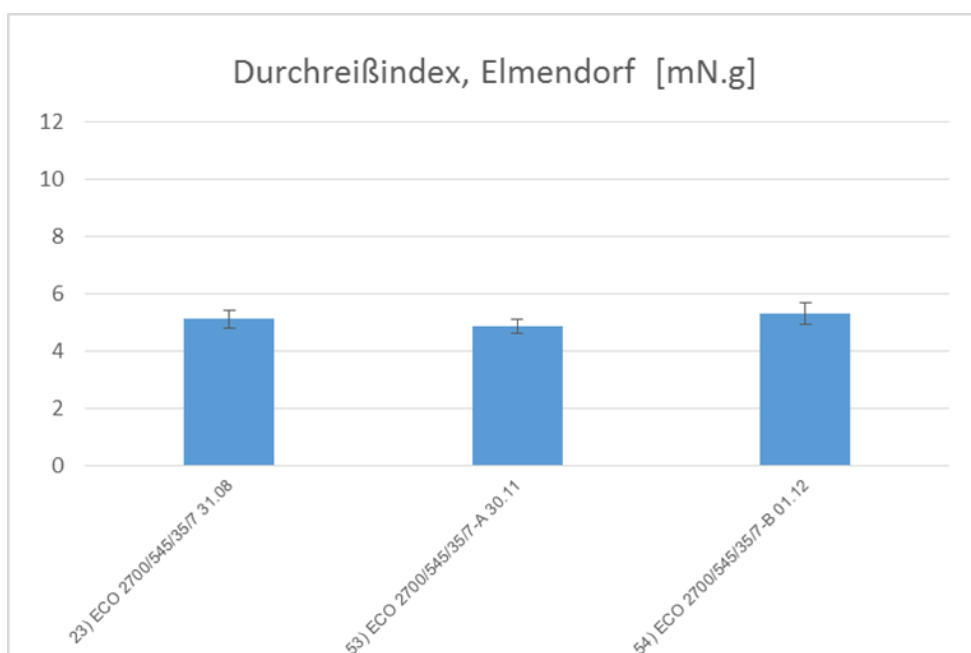


Abbildung 66: Durchreißindex Vergleich Reproduzierbarkeit LF-Sulfit Sappi

Beim Durchreißindex in Abbildung 66 zeigt sich das Bild noch etwas differenzierter. Die Ergebnisse für die Reproduzierbarkeit weisen keine erwähnenswerten Unterschiede auf, die Versuche lassen sich demzufolge sehr gut wiederholen.

Abschließend ist zu sagen, dass die Versuche und vor allem ihre Ergebnisse wiederholbar und damit reproduzierbar sind. Die Methode zum Enzymvergleich ist damit anwendbar. Die Unterschiede in der gemessenen Enzymaktivität machen sich im praktischen Versuch nicht bemerkbar. Der genaue Zusammenhang zwischen Enzymaktivitätsmessung und praktischem Versuch ist unbekannt. Was den Einsatz von Enzymen zur Energieeinsparung angeht, lässt sich sagen, dass die Enzymzugabe tatsächlich eine deutliche Energieeinsparungsmöglichkeit darstellt.

3.5.2.2 Temperaturvergleich

Wie bei den Faseruntersuchungen gezeigt, führt die hohe Temperatur von 75°C dazu, dass das Enzym keine sichtbare Wirksamkeit zeigt. Die folgenden Abbildungen zeigen nun an exemplarisch ausgewählten Papiereigenschaften, welche Auswirkungen der Temperaturunterschied bei der Enzymbehandlung auf die Papiereigenschaften hat.

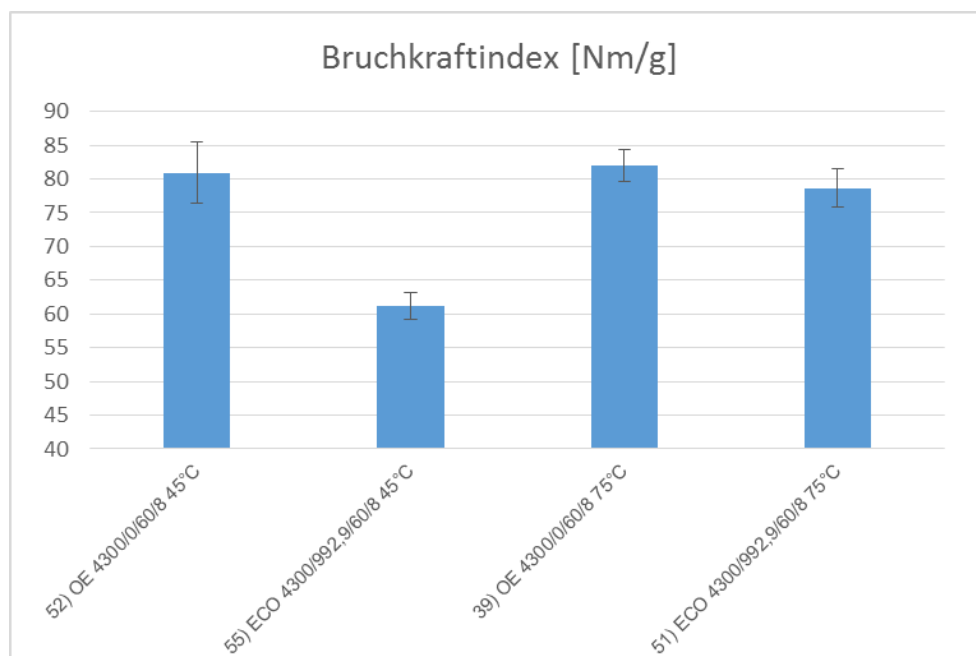


Abbildung 67: Bruchkraftindex Temperaturvergleich LF-Sulfat Pöls

In Abbildung 67 sind die Ergebnisse der Bruchkraftindizes der Versuche bei 45°C und 75°C dargestellt.

Wie gut zu erkennen ist, zeigt sich ohne Enzym, unabhängig von der Temperatur und bei dem Versuch mit Enzymbehandlung bei 75°C, kaum ein Unterschied in den Werten. Die eingetragenen 95% igen Konfidenzintervalle überlappen sich. Dagegen zeigt Versuch 55 die tatsächlich mögliche Wirkung des Enzyms, die hohe Dosierung führt allerdings zu einer drastischen Reduktion des Bruchkraftindex. Dies bestätigt die Ergebnisse der Faseruntersuchungen, ist aber auch ein Effekt der nicht gewünscht wird.

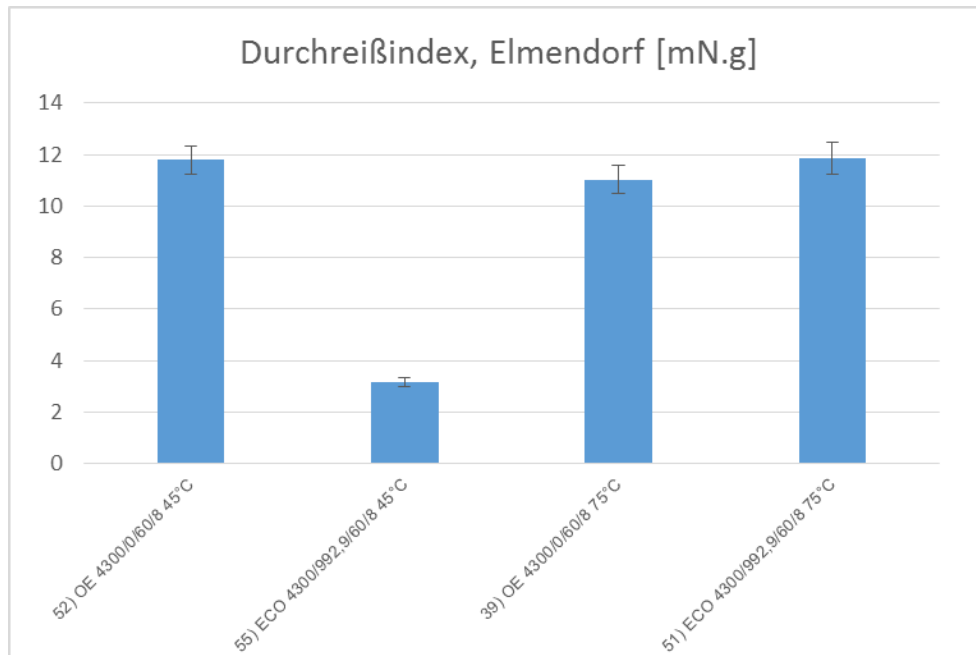


Abbildung 68: Durchreißindex Temperaturvergleich LF-Sulfat Pöls

Auch in Abbildung 68 bei den Durchreißindizes zeigt sich das gleiche Bild. Trotz Enzymzugabe bei Versuch 51 ändert sich der Durchreißindex kaum, die Konfidenzintervalle überlappen sich, allerdings zeigt sich ein minimaler Anstieg im Durchreißindex. Die hohe Temperatur führt auch hierbei dazu, dass das Enzym seine tatsächliche Wirkung nicht entfaltet. Hingegen kommt es bei 45°C, wie schon beim Bruchkraftindex, zu einem starken Einbruch im Durchreißindex bei der Enzymzugabe.

Das Enzym ist für eine Verwendung bei 45°C überdosiert. Die weiteren Papiereigenschaften zeigen ähnliche Ergebnisse, siehe Anhang.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Temperatur bei der Enzymzugabe eine große Rolle spielt. Ist die Temperatur während der Enzymzugabe zu hoch, zeigt das Enzym keine Wirkung. Es kommt durch hohe Temperatur zur Denaturierung des Enzymes. Das Enzym zersetzt sich und wird wirkungslos.

Je nachdem welche Prozessbedingungen vorliegen, kann eventuell für hohe Temperaturen auf modifizierte Enzyme zugegriffen werden, die temperaturstabilisiert sind und sich erst bei höheren Temperaturen zu zersetzen beginnen [8].

3.5.2.3 Mögliche Energieeinsparung

Bei dem Vergleich der Versuche zur Energieeinsparung zeigt sich, dass es bei der Enzymverwendung zu einem geringen Rückgang des Bruchkraftindex kommt, siehe Abbildung 69. Dieses Ergebnis deckt sich wieder mit den Ergebnissen von Lecourt [15], dass enzymbehandelte Zellstoffe eine Schwächung in der Faserstruktur aufweisen, die mit einer Verringerung des Bruchkraftindex einhergehen und bei hohen Dosierungen zu einer Faserkürzung führen können.

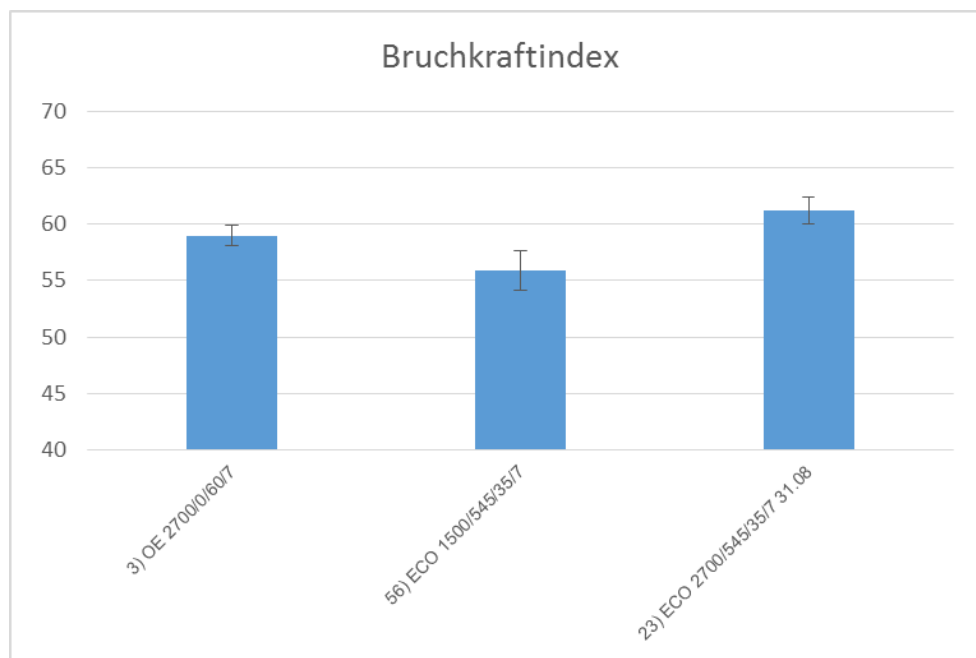


Abbildung 69: Bruchkraftindex Energieeinsparung LF-Sulfit Sappi

Bei den Durchreißindizes ist ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Durchreißindizes der enzymbehandelten Versuche festzustellen (Abbildung 79). Der Durchreißindex bei Versuch 56 (geringere Drehzahl PFI-Mühle) ist um 3,7 Punkte gesunken im Vergleich zu Versuch 3 (ohne Enzymbehandlung). Der Durchreißindex bildet allerdings eine Ausnahme. Die Papiereigenschaften, außer E-Modul und Tensile Strength, folgen dem bei dem Bruchkraftindex vorgegebenen Muster, siehe Werte Anhang.

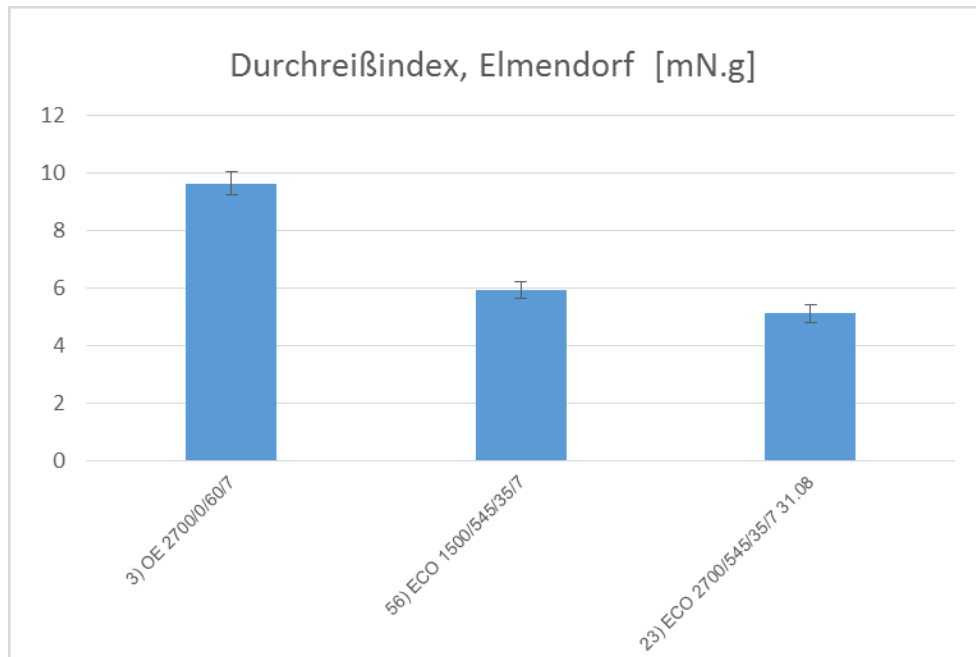


Abbildung 70: Durchreißindex Energieeinsparung LF-Sulfit Sappi

Die Umdrehungszahl der PFI-Mühle konnte um fast 45% reduziert werden, allerdings ist beim Enzymeinsatz darauf zu achten, dass die Dosierung des Enzyms angepasst werden muss. Bei dem Einzelversuch hat sich gezeigt, dass das Enzym zwar zu einer deutlichen Energieeinsparung geführt hat, allerdings die Festigkeiten nicht ganz das gewünschte Niveau gehalten haben. Somit müsste hier die Enzymdosiermenge optimiert werden.

4. Schlussfolgerungen

Die enzymatische Mahlung stellt eine Möglichkeit der Energieeinsparung dar, allerdings gibt es für die Effektivität eines Enzyms noch keine einheitliche Beurteilungsmöglichkeit. Das Hauptziel dieser Arbeit war es zu verifizieren, ob die Messung der Enzymaktivität eine sinnvolle Methode für den Vergleich unterschiedlicher Enzyme darstellt.

Die Zugabe der Enzyme erfolgte bezogen auf die gleiche gemessene Enzymaktivität. Der bei den Enzymaktivitätsmessungen festgestellte pH-Unterschied zeigte in den praktischen Versuchen einen sehr geringen Einfluss auf die Wirksamkeit eines Enzyms. Die Ergebnisse für die Mahlungsversuche bei gleichem pH unter Einsatz der beiden unterschiedlichen Enzyme zeigte außerdem, dass die Zugabe der Enzyme bezogen auf gleiche Enzymaktivitäten nicht sinnvoll ist. Die nach einiger Zeit auftretenden Änderungen der gemessenen Enzymaktivitäten (Vergleich Messung August-Oktober) zeigten auch keine Auswirkungen auf die Enzymwirksamkeit in den praktischen Mahlungsversuchen. Der Zusammenhang zwischen Mahlungsversuchen und Aktivitätsmessungen ist damit unklar und die Messung nicht geeignet für eine vorhergehende Abschätzung der Performance des Enzyms in der Praxis.

Für die getesteten Enzyme konnten bei zwei von drei Zellstoffen Veränderungen in der Mahlung durch die Enzymbehandlung festgestellt werden. Für LF-Sulfat zeigt sich kein signifikanter Einfluss der Enzymbehandlung auf die Mahlung. Der Grund dafür liegt aber in der hohen Prozesstemperatur, bei der die Enzyme sich abbauten bevor sie eine Wirkung entfalten konnten.

Für LF-Sulfit zeigte sich, dass das Enzym STR 6 nur eine geringe Wirkung bei hohen Dosiermengen und Behandlungszeiten besitzt, die wiederum zu einer Abnahme der Festigkeiten und damit zu einem nicht gewünschten Effekt führen. Das Enzym ist für den Einsatz bei diesem Zellstoff weniger geeignet.

Hingegen zeigt STR 6 bei KF-Sulfat eine gute Wirksamkeit und führt bei geringen Behandlungszeiten und hohen Dosiermengen zu einer deutlichen Steigerung der Festigkeit. Daher sollten in Zukunft weitere Versuche mit dieser Zellstoff-Enzym Kombination durchgeführt werden, um die Zugabe zu optimieren.

Im Vergleich dazu zeigt ECOPULP eine sehr hohe Wirksamkeit bei LF-Sulfit. Die höhere Wirksamkeit des ECOPULP im Vergleich zu STR 6 kann eventuell auf den höheren Endoglukanasen-Anteil des ECOPULP zurückgeführt werden. Die hier verwendeten Zugabemengen haben sich allerdings als zu hoch für einen sinnvollen Einsatz des Enzyms erwiesen. Erst eine deutlich geringere Umdrehungszahl der PFI Mühle zeigte das wahre Potential dieser Enzym-Zellstoff Kombination. Da die Energieeinsparung das Ziel der enzymatischen Mahlung ist, sollten unbedingt weitere Versuche bei geringeren Zugabemengen durchgeführt werden.

ECOPULP zeigt auch für KF-Sulfat eine hohe Wirksamkeit. Die Enzymzugabemengen sind aufgrund der gemessenen Aktivitäten deutlich geringer als für LF-Sulfat, was in diesem Fall zu einer Verbesserung der Performance des ECOPULP führte. Die Tendenz des ECOPULP zur Faserschädigung bei zu hohen Zugabemengen aufgrund der hohen Wirksamkeit zeigt sich allerdings auch hier. Für diese Kombination sollten deshalb auch noch einmal Versuche zur Optimierung der Parameter durchgeführt werden.

Insgesamt lässt sich abschließend sagen, dass mit STR 6 für KF-Sulfat und ECOPULP für LF-Sulfit Sappi und KF-Sulfat gute Enzym-Substrat Kombinationen vorliegen, die durch eine weitere Verbesserung der Dosier- und Behandlungszeiten eine gute Möglichkeit für eine zukünftige Energieeinsparung in der Mahlung darstellen.

Die hier untersuchte Methode ist nicht für die Charakterisierung von Enzymen geeignet. In der Methode wurde allerdings auch für die Bestimmung der Enzymaktivität die Menge an zu Glucose reduzierter Cellulose bestimmt. Soweit soll die Cellulose in der Papierindustrie aber gar nicht abgebaut werden.

Im Hinblick auf eine mögliche Charakterisierung sollte das Augenmerk auf die Einzelkomponenten der Enzymkomplexe wie zum Beispiel die Endoglukanasen gelegt werden, zu deren Wirkung schon einige Versuche durchgeführt wurden [17,18], sodass anhand der ermittelten Zusammensetzung die Gesamtwirkung des Enzyms abgeschätzt werden kann.

Literaturverzeichnis

1. **Paulapuro, H.** *Buch 8 Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End Second Edition.* Helsinki : Finnish Paper Engineers` Association/Paperi ja Puu Oy, 2008. ISBN 978-952-5216-25-7.
2. **Nanko, H., Ohsawa, J. and Okagawa A.,** *How to see interfibre bonding in paper sheets.* Pulp and Pap.Sci. J. 15(1): pp. 17-22, 1989
3. **Stone, J.E. and Scallan, A.,** *The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. 2. Swelling in water and the fibre saturation point.* Tappi J. 50(10): pp. 496-501, 1967
4. **Kerekes, R.J. and Senger, J.J.,** *Charakterizing refining action in low consistency refiners by forces on fibres.* Pulp and Pap.Sci. J. 32(1): pp. 1-8, 2006
5. **Hirn, U.** *Skriptum Stoffaufbereitung 2012, Kapitel Mahlung S. 30-42*
6. **Brecht, W. and Siewert, W.,** *Zur theoretisch-technischen Beurteilung des Mahlprozesses moderner Mahlmaschinen.* Das Papier 20(1): pp. 4-13,1966 **zitiert nach [1, 5]**
7. **Smith, S.,** *The action of beater, Translated into English by R.Marx, Revised edition of Smith`s (Danish) Dissertation: Heltojsholaenderen, 1 and 2,* Published under the auspices of The Technical Section of the papermaker`s association of Great Britain and Ireland, London, 1923 **zitiert nach [1]**
8. **Lumiainen, J.J.,** *Specific surface load theory, IN: 1995 PIRA 3rd International Refining Conference Proceedings,PIRA, Leatherhead UK zitiert nach [1, 5]*
9. **Lewis, J. and Danforth, D.W.,** *Stock preparation analysis,* Tappi J. 45(3): pp 185-188, 1962
10. **Leider, P. J. and Nissan, A. H.,** *Understanding the disk refiner: The mechanical treatment of fibres.* Tappi J. 60(10): pp. 85-87, 1977
11. **Kartovaara, I.,** *The average number of impacts experienced by a fibre in a disc refiner: comment and responce.* Tappi J. 61(8): pp. 90-92, 1978
12. **Fackler, K.** *Skriptum Mikrobiologische Prozesse in der P&Z 2014*
13. **Torres, C. E., Negro, C., Fuente, E. and Blanco, A.,** *Minireview: Enzymatic approaches in paper industry for pulp refining and biofilm control,* Applied Microbiology and Biotechnology J. 96(2): pp. 327-344, 2012
14. **Bhardwaj, Nishi K., Bajpai, Pratima, Bajpai, Pramod K.,** *Use of enzymes in modification of fibres for improved beatability,* Journal of Biotechnology 51(1): pp. 21-26, 1996
15. **Lecourt, M., Soranzo, A. and Petit-Conil, M.,** *Refining of pine radiata and eucalyptus kraft pulps assisted with commercial laccase mediator systems,* O Papel 72(8): pp. 57-61, 2011

- 16. Liu, J. and Hu, H.,** *The role of cellulose binding domains in the adsorption of cellulases onto fibres and its effect on the enzymatic beating of bleached kraft pulp*, BioResources 7(1): pp. 878-892, 2012
- 17. Kamaya, Y.,** *Role of endoglucanase in enzymatic modification of bleached kraft pulp*, Journal of Fermentation and Bioengineering 82(6): pp. 549-553, 1996
- 18. Oksanen, T., Pere, J., Buchert, J and Viikari, L.,** *The effects of Trichoderma reesei cellulases and hemicellulases on the paper technical properties of never-dried bleached kraft pulp*, Cellulose 4: pp. 329-339, 1997
- 19. Gil, N., Gil, C., Amaral, M. E., Costa, A. P. and Duarte A. P.,** *Use of enzymes to improve the refining of a bleached Eucalyptus globulus kraft pulp*, Biochemical Engineering Journal 46(2): pp. 89-95, 2009
- 20. Lecourt, M., Sigoillot, J.-C., Petit-Conil, M.,** *Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality*, Process Biochemistry 45: pp. 1274-1278 April 2010
- 21. Lecourt, M., Meyer, V., Sigoillot, J.-C., Petit-Conil, M.,** *Energy reduction of refining by cellulases*, Holzforschung Juni 2010

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gemessene Enzymaktivitäten STR 6.....	23
Abbildung 2: Gemessene Enzymaktivitäten ECOPULP	24
Abbildung 3: Enzymierbehandlungsanordnung.....	26
Abbildung 4: Mahlgrad Nullmahlungen LF-Sulfit.....	33
Abbildung 5: Wasserrückhaltevermögen Nullmahlungen LF-Sulfit.....	33
Abbildung 6: Feinstoffe (Fines) Nullmahlungen LF-Sulfit	34
Abbildung 7: Bruchkraftindex Nullmahlung LF-Sulfit.....	35
Abbildung 8: Durchreißindex Nullmahlungen LF-Sulfit	36
Abbildung 9: Mahlgrad STR 6 LF-Sulfit.....	38
Abbildung 10: Fines STR 6 LF-Sulfit	40
Abbildung 11: Mahlgrad STR 6 LF-Sulfat.....	41
Abbildung 12: Fines STR 6 LF-Sulfat	42
Abbildung 13: Mahlgrad STR 6 KF-Sulfat	43
Abbildung 14: Fines STR 6 KF-Sulfat.....	44
Abbildung 15: Bruchkraftindex STR 6 LF-Sulfit	45
Abbildung 16: Durchreißindex STR 6 LF-Sulfit	46
Abbildung 17: Weißgrad STR 6 LF-Sulfit.....	46
Abbildung 18: Bruchkraftindex STR 6 LF-Sulfat, pH 8, 75°C.....	48
Abbildung 19: Durchreißindex STR 6 Elmendorf LF-Sulfat	49
Abbildung 20: Bruchkraftindex STR 6 KF-Sulfat, pH 7, 45°C	50
Abbildung 21: Durchreißindex Elmendorf STR 6 KF-Sulfat	51
Abbildung 22: Arbeitsaufnahme STR 6 KF-Sulfat.....	51
Abbildung 23: Mahlgrad ECOPULP LF-Sulfit	53
Abbildung 24: WRV ECOPULP LF-Sulfit	54
Abbildung 25: Fines ECOPULP LF-Sulfit.....	55
Abbildung 26: Mahlgrad ECOPULP LF-Sulfat	57
Abbildung 27: ECOPULP Fines LF-Sulfat.....	58
Abbildung 28: Mahlgrad ECOPULP LF-Sulfat	59
Abbildung 29: WRV ECOPULP KF-Sulfat.....	59
Abbildung 30: Feinstoffe (Fines) ECOPULP KF-Sulfat.....	60

Abbildung 31: Bruchkraftindex ECOPULP LF Sulfit Sappi.....	62
Abbildung 32: Durchreißindex ECOPULP LF-Sulfit	63
Abbildung 33: Weißgrad ECOPULP LF-Sulfit	64
Abbildung 34: Bruchkraftindex ECOPULP LF-Sulfat	65
Abbildung 35: Durchreißindex ECOPULP LF-Sulfat	65
Abbildung 36: Bruchkraftindex ECOPULP KF-Sulfat.....	66
Abbildung 37: Durchreißindex Elmendorf ECOPULP KF-Sulfat.....	67
Abbildung 38: Fines über Mahlgrad LF Sulfit Sappi	69
Abbildung 39: Bruchkraftindex über Mahlgrad LF-Sulfit	70
Abbildung 40: Durchreißindex über Mahlgrad LF-Sulfit	71
Abbildung 41: Fines über Mahlgrad LF-Sulfat.....	72
Abbildung 42: Bruchkraftindex über Mahlgrad LF-Sulfat	73
Abbildung 43: Durchreißindex über Mahlgrad LF-Sulfat	73
Abbildung 44: Fines über Mahlgrad KF-Sulfat	74
Abbildung 45: Bruchkraftindex über Mahlgrad KF-Sulfat.....	75
Abbildung 46: Durchreißindex über Mahlgrad	76
Abbildung 47: Wirkungsflächendiagramm Mahlgrad STR 6 und ECOPULP LF-Sulfit.....	77
Abbildung 48: Wirkungsflächendiagramm Fines STR 6 und ECOPULP LF-Sulfit.....	78
Abbildung 49: Wirkungsflächendiagramm Bruchkraftindex STR 6 und ECOPULP LF-Sulfit	78
Abbildung 50: Wirkungsflächendiagramme Durchreißindex STR 6 und ECOPULP LF-Sulfit	79
Abbildung 51: Wirkungsflächendiagramme Mahlgrad STR 6 und ECOPULP LF-Sulfat.....	80
Abbildung 52: Wirkungsflächendiagramme Fines STR 6 und ECOPULP LF-Sulfat	80
Abbildung 53: Wirkungsflächendiagramme Bruchkraftindex STR 6 und ECOPULP LF-Sulfat	81
Abbildung 54: Wirkungsflächendiagramme Durchreißindex STR 6 und ECOPULP LF-Sulfat	81
Abbildung 55: Wirkungsflächendiagramme Mahlgrad STR 6 und ECOPULP KF-Sulfat	82
Abbildung 56: Wirkungsflächendiagramme Fines STR 6 und ECOPULP KF-Sulfat.....	83
Abbildung 57: Wirkungsflächendiagramm Bruchkraftindex STR 6 und ECOPULP KF-Sulfat	83
Abbildung 58: Wirkungsflächendiagramme Durchreißindex STR 6 und ECOPULP KF-Sulfat	84
Abbildung 59: Mahlgrad Vergleich Reproduzierbarkeit LF-Sulfit Sappi	86
Abbildung 60: WRV Vergleich Reproduzierbarkeit LF-Sulfit Sappi	87
Abbildung 61: Mahlgrad Temperaturvergleich LF-Sulfat Pöls	88

Abbildung 62: Fines Temperaturvergleich LF-Sulfat Pöls	88
Abbildung 63: Mahlgrad Energieeinsparung LF- Sulfit Sappi.....	89
Abbildung 64: WRV Energieeinsparung LF- Sulfit Sappi	90
Abbildung 65: Bruchkraftindex Vergleich Reproduzierbarkeit LF-Sulfit Sappi	91
Abbildung 66: Durchreißindex Vergleich Reproduzierbarkeit LF-Sulfit Sappi	91
Abbildung 67: Bruchkraftindex Temperaturvergleich LF-Sulfat Pöls.....	92
Abbildung 68: Durchreißindex Temperaturvergleich LF-Sulfat Pöls.....	93
Abbildung 69: Bruchkraftindex Energieeinsparung LF-Sulfit Sappi	94
Abbildung 70: Durchreißindex Energieeinsparung LF-Sulfit Sappi	95

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Versuchsplan LF-Sulfit	29
Tabelle 2: Versuchsplan KF-Sulfat	30
Tabelle 3: Versuchsplan LF-Sulfat	31
Tabelle 4: Versuchsplan Ergänzende Versuche	31
Tabelle 5: Ergänzende Versuche	85
Tabelle 6: Ergebnisse der im Labor gemessenen Enzymaktivitäten August	104
Tabelle 7: Ergebnisse der im Labor gemessenen Enzymaktivitäten Oktober	104
Tabelle 8: Daten FiberTester	105
Tabelle 9: Faser-und Papiereigenschaften I	106
Tabelle 10: Papiereigenschaften II	107
Tabelle 11: Papiereigenschaften III	108

Formelverzeichnis

(1) Spezifische Kantenbelastung SEL	6
(2) Sekündliche Kantenlänge L_s	6
(3) Spezifische Arbeit SRE	7
(4) Mahlleistung P_{eff}	7
(5) Wirkungslänge IL	8
(6) Bedingung für fibrillierende Mahlung	8
(7) Spezifische Flächenbelastung SSL	9
(8) Mahlenergie E	9
(9) Anzahl der Aufschläge N	10
(10) Intensität I	10
(11) Gleichung Scheibenrefiner	10

Anhang

Tabelle 6: Ergebnisse der im Labor gemessenen Enzymaktivitäten August

Substrate	STR 6				Ecopulp			
	40°C		75°C		40°C		75°C	
	Activity [U ml ⁻¹]	Standard deviation [U ml ⁻¹]	Activity [U ml ⁻¹]	Standard deviation [U ml ⁻¹]	Activity [U ml ⁻¹]	Standard deviation [U ml ⁻¹]	Activity [U ml ⁻¹]	Standard deviation [U ml ⁻¹]
KF Sulfat pH 4.8	47.3	3.0	20.0	0.1	47.6	1.7	31.0	1.3
KF Sulfat pH 7.25	23.6	0.4	19.1	0.1	28.8	0.8	25.3	0.9
LF Sulfit pH 4.8	57.4	0.0	19.9	0.3	42.4	0.1	30.7	0.9
LF Sulfit pH 7.25	29.7	1.4	20.0	0.1	32.6	1.1	24.8	0.3
LF Sulfat Pölls pH 4.8	60.6	2.6	23.3	0.7	54.4	6.0	42.6	2.1
LF Sulfat Pölls pH 7.25	27.3	0.6	19.3	0.3	37.0	1.6	25.6	0.2

Tabelle 7: Ergebnisse der im Labor gemessenen Enzymaktivitäten Oktober

Substrate	STR 6 (10.07.2015)				Ecopulp 413-4093			
	45°C		75°C		45°C		75°C	
	Activity [U ml ⁻¹]	Standard deviation [U ml ⁻¹]	Activity [U ml ⁻¹]	Standard deviation [U ml ⁻¹]	Activity [U ml ⁻¹]	Standard deviation [U ml ⁻¹]	Activity [U ml ⁻¹]	Standard deviation [U ml ⁻¹]
KF Sulfat pH 4.77	33.28	3.87	9.39	2.30	33.53	4.05	12.57	4.35
KF Sulfat pH 7.27	9.16	0.71	18.08	1.89	21.04	0.61	9.16	0.89
KF Sulfat pH 8.08	9.89	1.09	10.52	1.23	17.74	1.68	11.32	0.07
LF Sulfit pH 4.77	54.62	2.55	11.23	1.05	38.69	3.48	25.63	1.32
LF Sulfit pH 7.27	12.98	0.30	10.50	0.34	24.11	1.84	14.69	0.68
LF Sulfit pH 8.08	10.25	1.66	10.91	1.09	22.81	2.59	13.16	1.11
LF Sulfat Pölls pH 4.77	56.01	2.98	16.78	0.61	58.72	4.92	36.10	4.19
LF Sulfat Pölls pH 7.27	14.28	1.39	12.84	0.71	31.89	2.23	14.53	2.00
LF Sulfat Pölls pH 8.08	11.48	0.73	12.57	0.73	32.55	2.80	12.66	0.46

Tabelle 8: Daten FiberTester

Bezeichnung	Length vorher (LW) [mm]	Length nachher (LW) [mm]	Width vorher (LW) [µm]	Width nachher (LW) [µm]	Coarseness / Faserstärke vorher [µg/m]	Coarseness / Faserstärke nachher	Curl / Krümmung vorher [%]	Curl / Krümmung nachher [%]	Fines vorher (LW) [%]	Fines nachher (LW) [%]
1) Sappi OE 0/0/60/7	2,06		28,17		-		80,9		27,10	
2) Sappi OE 0/0/60/4,8	2,05		28,03		-		80,9		27,50	
3) Sappi OE 2700/0/60/7		1,59		30,17				85,9		34,90
4) Sappi OE 2700/0/60/4,8		1,64		30,27		127,1		86		33,30
5) Sappi STR6 0/100/60/7	2,08		28,23		138,5		80,3		25,83	
6) Sappi STR6 0/1000/60/7	2,03		28,07		165,5		80,2		28,93	
7) Sappi STR6 0/100/60/4,8	2,02		28,07		162,6		79,8		28,43	
8) Sappi ECO 0/91,1/60/7	2,03		28,03		162,6		80,3		27,70	
9) Sappi ECO 0/911/60/7	2,05		28,13		131,2		79		27,50	
10) Sappi ECO 0/91,1/60/4,8	2,07		28,13		147,8		79,7		27,30	
11) Sappi STR6 2700/100/10/7	2,07	1,65	28,15	30,45	138,7	123,2	80,3	85,5	25,35	31,65
12) Sappi STR6 2700/1000/10/7	2,04	1,59	28,00	30,70	156,6	130,6	80,5	85,3	26,80	33,80
13) Sappi STR6 2700/550/35/7 - A	2,05	1,59	28,17	30,40	143,3	123,6	80,2	86	25,50	35,40
14) Sappi STR6 2700/100/60/7		1,61		30,37		122,2		85,9		32,93
15) Sappi STR6 2700/1000/60/7		1,57		30,45		127		86,2		34,35
16) Sappi STR6 2700/550/35/7 - B	2,04	1,59	28,00	30,70	156,6	130,6	80,5	85,3	26,80	33,80
17) Sappi STR6 2700/100/60/4,8		1,61		30,15		130,6		85,6		35,00
18) Sappi STR6 2700/193/60/7	2,05	1,54	28,10	30,03	149,8	125,6	79,5	86,1	27,40	34,73
19) Sappi ECO 2700/91,1/10/7	2,07	1,56	28,10	30,25	146,1	117,9	80,2	86	28,30	36,20
20) Sappi ECO 2700/911/10/7	1,98	1,16	27,75	31,90	167,9	112,1	80,1	86,1	31,05	41,00
21) Sappi ECO 2700/91,1/60/7		1,49		30,70		122,2		85,9		36,15
22) Sappi ECO 2700/911/60/7		0,68		34,15		98,2		86,6		48,55
23) Sappi ECO 2700/545/35/7	2,02	1,06	27,95	32,40	146,5	108	79,9	86,2	28,85	42,00
24) Sappi ECO 2700/60/60/4,8	2,08	1,60	28,37	30,47	155	124,5	79,8	86,1	26,90	33,67
25) Sappi ECO 2700/96,28/60/7	2,05	1,45	28,20	30,93	153,6	119,6	79,7	86,2	27,27	35,63
26) KF Sulfat OE 1500/0/60/7		0,85		21,67		68,4		89,2		39,17
27) KF Sulfat STR 6 1500/100/10/7	0,874	0,848	20,6	21,7	74,5	68,3	86,5	89	36,87	39,3
28) KF Sulfat STR6 1500/1000/10/7										
29) KF Sulfat STR 6 1500/550/35/7	0,869	0,84	20,6	21,7	73	66,9	85,9	88,9	36,93	39,6
30) KF Sulfat STR6 1500/100/60/7	0,87	0,845	20,5	21,6	74,6	69,4	85,9	89,2	36,73	39,53
31) KF Sulfat STR6 1500/1000/60/7	0,873	0,83	20,5	21,73	73,3	67,4	85,8	88,9	36,93	39,63
34) KF Sulfat ECO 1500/43,54/10/7	0,873	0,843	20,67	21,7	72,3	68,7	86,7	89,4	37	39,4
35) KF Sulfat ECO 1500/435,5/10/7	0,87	0,831	20,5	21,77	73,9	67,3	86,1	89,2	37,03	40,17
36) KF Sulfat ECO 1500/239,5/35/7	0,874	0,788	20,6	22,13	71,8	60,7	86,3	89,1	37	42
37) KF Sulfat ECO 1500/43,54/60/7	0,873	0,769	20,63	22,37	72,4	67,9	86,6	89,4	36,63	42,57
38) KF Sulfat ECO 1500/435,4/60/7	0,87	0,682	20,5	22,57	71,3	65,4	85,8	89,3	37,67	45,67
39) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 75°C	2,105	1,998	28,1	29,9	157,5	132,5	77	84,9	23,87	27,4
40) Sulfat Pöls STR 6 4300/100/10/8	2,07	2,039	28	30	195,4	132,9	77,2	84,9	25,73	26,9
41) Sulfat Pöls STR 6 4300/1000/10/8	2,107	2,039	28,1	29,9	182,7	132,9	77,5	85,1	24,77	25,87
42) Sulfat Pöls STR 6 4300/550/35/8	2,076	2,006	27,9	29,9	187,2	128,7	77,1	85,1	25,03	26,4
43) Sulfat Pöls STR 6 4300/100/60/8	2,064	2,047	27,9	29,9	182,8	133	77,1	85,3	24,53	26,93
44) Sulfat Pöls STR 6 4300/1000/60/8	2,061	1,972	28	29,7	186,4	128,5	77,3	85,6	23,95	29,63
47) Sulfat Pöls ECO 4300/99,29/10/8	2,107	2,013	28	29,9	170	135,2	77	84,5	23,1	26,07
48) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/10/8	2,05	1,991	28,1	30	206,5	131,4	77,1	85,4	26,15	26,3
49) Sulfat Pöls ECO 4300/546/35/8	2,081	2,004	28	29,9	178,3	139,4	77,1	85,3	25	26,6
50) Sulfat Pöls ECO 4300/99,29/60/8	2,092	2,016	28	30	177,8	134,4	77,1	85	24,13	26,03
51) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/60/8	2,09	1,991	28,1	29,9	176	134,9	77	84,9	24,38	26,3
52) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 45°C	2,12	0,679	27,9	33,1	192,4	103,3	77,4	87,2	26,86	41,17
53)LF Sulfit ECO 2700/545/35/7-A	2,009	1,046	28,1	32,4	181,4	117,9	79,5	86,2	31,25	41,27
54)LF Sulfit ECO 2700/545/35/7-B	1,998	1,143	28	32,3	177,9	118,4	79,7	86,1	30,65	38,1
55)LF Sulfat ECO 4300/992,9/60/8 45°C	2,12	0,679	27,9	33,1	192,4	103,3	77,4	87,2	26,86	41,17
56)LF Sulfit ECO 1500/545/35/7	2,002	1,276	28,1	31,4	197,4	128,4	79,5	85,7	30,33	36,13

Bei Versuch 38 wurden die Daten nicht abgespeichert und gingen verloren

Tabelle 9: Faser-und Papiereigenschaften I

Bezeichnung	Mahlgrad vorher [SR]	Mahlgrad nachher [SR]	WRV vorher [g/g]	WRV nachher [g/g]	Zeta-Pot. vorher [mV]	Zeta-Pot. nachher [mV]	FbM [g/m ²]	Dicke [µm]	Dichte [g/cm ³]	Volumen [cm ³ /g]
1) Sappi OE 0/0/60/7	12,5		0,827		-24,33		79,83	161	0,496	2,016
2) Sappi OE 0/0/60/4,8	14,4		0,821		-13,27		80,31	165	0,488	2,051
3) Sappi OE 2700/0/60/7	12,5	23	0,827	1,22	-24,33	-15,73	80,44	121	0,667	1,5
4) Sappi OE 2700/0/60/4,8	14,4	21,2	0,821	1,188	-13,27	-13,15	80,87	120	0,675	1,481
5) Sappi STR6 0/100/60/7	13,4		0,816		-21,7		81,07	164	0,493	2,028
6) Sappi STR6 0/1000/60/7	13,2		0,823		-20,67		80,53	160	0,503	1,988
7) Sappi STR6 0/100/60/4,8	13,4		0,807		-16,03		78,83	163	0,485	2,064
8) Sappi ECO 0/91,1/60/7	12,6		0,82		-19,13		78,63	159	0,494	2,024
9) Sappi ECO 0/911/60/7	11,8		0,917		-17,77		79,32	161	0,492	2,033
10) Sappi ECO 0/91,1/60/4,8	12,8		0,831		-14,73		79,64	160	0,498	2,009
11) Sappi STR6 2700/100/10/7	12,5	21,8	0,79	1,189	-20	-16,6	79,98	116	0,69	1,45
12) Sappi STR6 2700/1000/10/7	12,5	21,5	0,788	1,208	-20,2	-16,4	80,42	116	0,695	1,438
13) Sappi STR6 2700/550/35/7 - A	14,4	24,6	0,846	1,251	-19,95	-16,05	81,34	122	0,668	1,497
14) Sappi STR6 2700/100/60/7	13,4	21,4	0,816	1,197	-21,7	-16,47	81,15	120	0,674	1,484
15) Sappi STR6 2700/1000/60/7	13,2	25,1	0,823	1,277	-20,67	-16,35	80,52	120	0,672	1,488
16) Sappi STR6 2700/550/35/7 - B	13,9	23	0,803	1,206	-20,23	-16,35	80,28	119	0,676	1,479
17) Sappi STR6 2700/100/60/4,8	12,8	22,3	0,807	1,197	-16,03	-11,83	81,09	118	0,685	1,459
18) Sappi STR6 2700/193/60/7	12,7	22,1	0,82	1,222	-21,63	-16,53	80,57	118	0,683	1,464
19) Sappi ECO 2700/91,1/10/7	13,9	22,3	0,816	1,228	-20,5	-16,53	79,73	116	0,688	1,454
20) Sappi ECO 2700/911/10/7	11,8	33,1	0,835	1,35	-19	-16,2	80,96	110	0,736	1,359
21) Sappi ECO 2700/91,1/60/7	12,6	26	0,82	1,235	-17,77	-16,47	79,68	115	0,694	1,441
22) Sappi ECO 2700/911/60/7	11,8	50,3	0,917	1,563	-14,73	-16,37	81,35	98	0,827	1,21
23) Sappi ECO 2700/545/35/7	12,6	36,4	0,863	1,371	-19	-17	80,56	108	0,745	1,342
24) Sappi ECO 2700/60/60/4,8	12,6	22,1	0,786	1,175	-13,05	-11,9	79,4	120	0,662	1,511
25) Sappi ECO 2700/96,28/60/7	13,3	27,7	0,826	1,271	-17,97	-14,4	79,91	116	0,687	1,455
26) KF Sulfat OE 1500/0/60/7		24		1,085		-20,9	81,38	132	0,615	1,626
27) KF Sulfat STR 6 1500/100/10/7	15,9	25,8	0,734	1,07	-24,3	-21,8	80,18	132	0,61	1,64
28) KF Sulfat STR6 1500/1000/10/7	15,7	26,1	0,742	1,079	-23,15	-20,05	81,21	131	0,62	1,612
29) KF Sulfat STR 6 1500/550/35/7	15,4	26	0,722	1,062	-22,83	-20,45	81,26	131	0,621	1,609
30) KF Sulfat STR6 1500/100/60/7	15,3	24,7	0,677	1,031	-21,75	-19,9	82,31	135	0,61	1,64
31) KF Sulfat STR6 1500/1000/60/7	15,4	25,6	0,749	1,071	-21,8	-20,5	81,01	131	0,617	1,621
34) KF Sulfat ECO 1500/43,54/10/7	16,2	24,5	0,761	1,077	-25,37	-23,07	80,87	131	0,619	1,616
35) KF Sulfat ECO 1500/435,5/10/7	14,3	28,4	0,763	1,144	-24,87	-20,65	81,34	127	0,639	1,565
36) KF Sulfat ECO 1500/239,5/35/7	14,9	28	0,785	1,138	-22,5	-20,3	80,62	125	0,644	1,552
37) KF Sulfat ECO 1500/43,54/60/7	15,8	27,9	0,774	1,133	-23,63	-20,5	80,42	129	0,626	1,599
38) KF Sulfat ECO 1500/435,4/60/7	15,6	36,1	0,84	1,244	-21	-18,8	80,18	121	0,664	1,505
39) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 75°C	12,2	25	0,727	1,204	-20,1	-12,3	79,54	118	0,675	1,481
40) Sulfat Pöls STR 6 4300/100/10/8	11,6	24,2	0,738	1,207	-21,25	-13,35	79,53	118	0,674	1,483
41) Sulfat Pöls STR 6 4300/1000/10/8	11,7	23,4	0,745	1,196	-21,13	-13,3	79,71	119	0,667	1,499
42) Sulfat Pöls STR 6 4300/550/35/8	11,9	24,4	0,73	1,207	-20,37	-12,95	80,18	120	0,67	1,494
43) Sulfat Pöls STR 6 4300/100/60/8	11,8	27,1	0,708	1,213	-20,7	-12,9	80,3	119	0,676	1,48
44) Sulfat Pöls STR 6 4300/1000/60/8	12	25,1	0,709	1,219	-20,53	-12,75	80,38	120	0,669	1,495
47) Sulfat Pöls ECO 4300/99,29/10/8	13,1	24,9	0,735	1,179	-20,95	-13,3	81,02	119	0,681	1,468
48) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/10/8	13,4	26,8	0,686	1,222	-19,9	-11,8	80,05	118	0,677	1,478
49) Sulfat Pöls ECO 4300/546/35/8	13,4	25,9	0,728	1,19	-19,97	-12,45	80,39	119	0,674	1,484
50) Sulfat Pöls ECO 4300/99,29/60/8	12,7	24,4	0,728	1,207	-20,83	-12,65	80,55	119	0,676	1,479
51) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/60/8	13,5	25,5	0,749	1,174	-20,23	-12,75	80,69	118	0,683	1,465
52) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 45°C	12,1	24,1	0,753	1,218	-21,67	-12,1	79,33	118	0,673	1,485
53)LF Sulfat ECO 2700/545/35/7-A	12	38,1	0,845	1,365	-18,77	-14,85	79,77	110	0,725	1,38
54)LF Sulfat ECO 2700/545/35/7-B	12,6	36,7	0,836	1,398	-18,23	-16,1	79,87	111	0,719	1,39
55)LF Sulfat ECO 4300/992,9/60/8 45°C	11,6	68,6	0,85	1,49	-14,7	-11,4	81,51	99	0,825	1,213
56)LF Sulfat ECO 1500/545/35/7	12,2	24,8	0,823	1,232	-17,45	-15,15	79,99	120	0,668	1,496

Tabelle 10: Papiereigenschaften II

Bezeichnung	Luftdurchlässigkeit Bendtsen	Luftdurchlässigkeit Gurley [s]	Weißgrad [%]	Opazität [%]	Biegesteifigkeit [mN]	Bruchkraft [N]	Tensile strength [kN/m]	Bruchkraftindex x	Dehnung [%]	Elastizitätsmodul [N/mm ²]
1) Sappi OE 0/0/60/7		1,13	83,11	80,55	85	22,08	1,47	18,44	1,63	1,91
2) Sappi OE 0/0/60/4,8		1,21	82,59	81,1	93	19,8	1,32	16,44	1,58	2,12
3) Sappi OE 2700/0/60/7	1100	11,64	80,96	74,18	106	71,18	4,75	58,99	2,88	5,03
4) Sappi OE 2700/0/60/4,8	1307	9,87	80,07	75,2	108	67,67	4,51	55,78	2,63	5,49
5) Sappi STR6 0/100/60/7		1,18	83,74	80,49	88	20,54	1,37	16,89	1,59	2,35
6) Sappi STR6 0/1000/60/7		1,18	83,55	79,86	91	21,94	1,46	18,17	1,79	1,98
7) Sappi STR6 0/100/60/4,8		0,91	82,53	80,35	79	17,29	1,15	14,63	1,33	2,09
8) Sappi ECO 0/91,1/60/7		0,94	82,94	78,86	89	23,08	1,54	19,57	1,69	2,07
9) Sappi ECO 0/911/60/7		0,83	83,15	78,58	89	22,8	1,52	19,16	1,45	2,29
10) Sappi ECO 0/91,1/60/4,8		1,11	82,68	80,06	86	22,44	1,50	18,78	1,81	1,94
11) Sappi STR6 2700/100/10/7	1081	11,6	82,19	73,44	104	69,14	4,61	57,64	2,65	5,43
12) Sappi STR6 2700/1000/10/7	898	14,09	81,26	74,09	103	67,88	4,53	56,27	2,71	5,26
13) Sappi STR6 2700/550/35/7 - A	1055	11,97	81	74,35	111	68,64	4,58	56,26	2,83	5,44
14) Sappi STR6 2700/100/60/7	1135	11,41	80,83	74,25	109	69,37	4,62	56,99	2,76	5,27
15) Sappi STR6 2700/1000/60/7	910	13,86	80,51	74,33	110	70,41	4,69	58,3	2,82	5,22
16) Sappi STR6 2700/550/35/7 - B	890	14,7	80,9	73,55	104	75,35	5,02	62,58	2,86	5,83
17) Sappi STR6 2700/100/60/4,8	1166	10,77	80,56	75,05	107	69,55	4,62	57,18	2,78	5,5
18) Sappi STR6 2700/193/60/7	976	12,76	79,82	74,91	104	69,41	4,63	57,43	2,82	5,28
19) Sappi ECO 2700/91,1/10/7	902	13,93	81,01	73,26	103	73,18	4,88	61,19	2,89	5,24
20) Sappi ECO 2700/911/10/7	309	41,39	80,45	71,55	95	75,42	5,03	62,11	2,59	6,05
21) Sappi ECO 2700/91,1/60/7	702	17,96	80,61	73,06	102	75,52	5,03	63,18	2,83	5,57
22) Sappi ECO 2700/911/60/7	36	338,49	79,1	70,32	80	65,98	4,40	54,07	1,93	7,09
23) Sappi ECO 2700/545/35/7	200	62,33	79,72	72,15	97	73,93	4,93	61,18	2,7	5,99
24) Sappi ECO 2700/60/60/4,8	1093	11,53	79,05	75,28	104	68,66	4,58	57,63	2,77	5,02
25) Sappi ECO 2700/96,28/60/7	597	20,67	80,16	73,06	99	76,1	5,07	63,49	3	5,18
26) KF Sulfat OE 1500/0/60/7	2758	4,52	89,03	77,72	134	56,72	3,78	46,46	1,63	4,2
27) KF Sulfat STR 6 1500/100/10/7	2738	4,48	89,1	77,4	129	62,18	4,15	51,7	2,14	4,46
28) KF Sulfat STR6 1500/1000/10/7	2348	5,22	89,14	77,34	137	71,52	4,77	58,71	2,81	4,68
29) KF Sulfat STR 6 1500/550/35/7	2369	5,24	89,2	77,54	127	65,83	4,39	54,01	2,9	4,42
30) KF Sulfat STR6 1500/100/60/7	2529	4,95	89,12	77,88	132	63,38	4,23	51,33	2,71	4,45
31) KF Sulfat STR6 1500/1000/60/7	2295	5,43	89,21	77,35	124	64,19	4,28	52,83	2,86	4,43
34) KF Sulfat ECO 1500/43,54/10/7	2360	5,26	88,98	77,32	126	67,15	4,48	55,36	2,88	4,81
35) KF Sulfat ECO 1500/435,5/10/7	1937	6,53	88,94	76,86	123	69,3	4,62	56,8	3	4,93
36) KF Sulfat ECO 1500/239,5/35/7	1864	6,73	88,88	76,65	122	69,99	4,67	57,88	3,05	4,82
37) KF Sulfat ECO 1500/43,54/60/7	2215	5,68	88,93	77,06	124	69,83	4,66	57,88	3,11	4,34
38) KF Sulfat ECO 1500/435,4/60/7	995	12,78	88,68	76,05	111	66,33	4,42	55,15	2,71	4,77
39) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 75°C	613	21,02	87,87	69,42	112	98,15	6,54	81,97	3,06	6,18
40) Sulfat Pöls STR 6 4300/100/10/8	550	23,46	87,77	69,41	113	97,63	6,51	81,84	2,96	6,21
41) Sulfat Pöls STR 6 4300/1000/10/8	619	20,28	87,97	69,41	122	100,72	6,71	81,84	3,04	9,29
42) Sulfat Pöls STR 6 4300/550/35/8	668	19,09	87,89	69,7	114	98,56	6,57	81,95	3,02	6,09
43) Sulfat Pöls STR 6 4300/100/60/8	613	21,26	88,24	69,43	113	98,44	6,56	81,73	2,89	6,17
44) Sulfat Pöls STR 6 4300/1000/60/8	634	19,8	88,28	69,54	114	95,44	6,36	81,73	3,07	8,85
47) Sulfat Pöls ECO 4300/99,29/10/8	541	23,31	87,98	69,93	121	94,72	6,31	77,94	3,03	5,95
48) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/10/8	513	24,92	88,05	69,13	115	99,98	6,67	83,5	3,13	6,09
49) Sulfat Pöls ECO 4300/546/35/8	589	21,99	88,14	69,51	116	99,19	6,61	82,26	3,19	5,99
50) Sulfat Pöls ECO 4300/99,29/60/8	570	22,31	88,04	69,8	122	94,35	6,29	78,09	3,09	5,84
51) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/60/8	554	23,08	88,3	69,54	121	95,17	6,34	78,63	2,89	6,06
52) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 45°C	579	22,39	87,16	69,73	109	96,34	6,42	80,92	2,94	6,09
53)LF Sulfit ECO 2700/545/35/7-A	177	71,55	80,29	71,09	93	76,29	5,09	63,76	2,63	6,4
54)LF Sulfit ECO 2700/545/35/7-B	230	54,51	80,69	71,5	98	75,24	5,02	62,8	2,74	6,13
55)LF Sulfat ECO 4300/992,9/60/8 45°C	14	880,21	86,19	65,92	82	74,83	4,99	61,21	2,06	7,07
56)LF Sulfit ECO 1500/545/35/7	1019	12,75	81,85	73,26	106	67,04	4,47	55,87	2,64	5,45

Tabelle 11: Papiereigenschaften III

Bezeichnung	Arbeitsaufnahme [J/m ²]	Durchreißeindex [mN.g]	Spaltfestigkeit Scott-Bond [J/m ²]	Restbruchlast [N]
1) Sappi OE 0/0/60/7	18,19	7,82	87	21,8
2) Sappi OE 0/0/60/4,8	15,7	7,76	87	21,8
3) Sappi OE 2700/0/60/7	97,46	9,63	334	64,2
4) Sappi OE 2700/0/60/4,8	84,35	9,45	349	59,5
5) Sappi STR6 0/100/60/7	16,71	8	87	23,2
6) Sappi STR6 0/1000/60/7	20,2	8,28	87	24,9
7) Sappi STR6 0/100/60/4,8	11,45	6,85	98	18
8) Sappi ECO 0/91,1/60/7	19,89	8,72	114	25,1
9) Sappi ECO 0/911/60/7	16,68	7,43	111	21,2
10) Sappi ECO 0/91,1/60/4,8	21	8,17	102	24,1
11) Sappi STR6 2700/100/10/7	86,86	9,14	398	62,5
12) Sappi STR6 2700/1000/10/7	87,52	9,11	299	59
13) Sappi STR6 2700/550/35/7 - A	94,47	9,34	330	60,2
14) Sappi STR6 2700/100/60/7	91,41	9,57	233	50,4
15) Sappi STR6 2700/1000/60/7	91,59	8,52	381	57,5
16) Sappi STR6 2700/550/35/7 - B	103,13	9,1	429	61,9
17) Sappi STR6 2700/100/60/4,8	90,95	8,9	346	59,2
18) Sappi STR6 2700/193/60/7	93,15	8,85	364	58,1
19) Sappi ECO 2700/91,1/10/7	101,3	9	311	58,1
20) Sappi ECO 2700/911/10/7	92,77	6,05	560	39,7
21) Sappi ECO 2700/91,1/60/7	100,87	7,75	352	41
22) Sappi ECO 2700/911/60/7	60,23	2,75	nicht spaltbar	60,4
23) Sappi ECO 2700/545/35/7	93,8	5,11	575	13
24) Sappi ECO 2700/60/60/4,8	89,47	9,49	297	61,7
25) Sappi ECO 2700/96,28/60/7	105,23	8,5	353	54,9
26) KF Sulfat OE 1500/0/60/7	65,29	4,7	263	
27) KF Sulfat STR 6 1500/100/10/7	62,29	4,65	272	
28) KF Sulfat STR6 1500/1000/10/7	95,76	4,62	330	
29) KF Sulfat STR 6 1500/550/35/7	90,57	4,78	349	
30) KF Sulfat STR6 1500/100/60/7	82,21	4,99	297	
31) KF Sulfat STR6 1500/1000/60/7	89,07	4,82	276	
34) KF Sulfat ECO 1500/43,54/10/7	92,16	5,17	324	
35) KF Sulfat ECO 1500/435,5/10/7	99	4,19	403	
36) KF Sulfat ECO 1500/239,5/35/7	101,49	4,5	404	
37) KF Sulfat ECO 1500/43,54/60/7	103,65	5,01	323	
38) KF Sulfat ECO 1500/435,4/60/7	86,35	3,61	523	
39) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 75°C	139,5	11,03	335	
40) Sulfat Pöls STR 6 4300/100/10/8	131,76	11,37	339	
41) Sulfat Pöls STR 6 4300/1000/10/8	140,73	11,67	334	
42) Sulfat Pöls STR 6 4300/550/35/8	137,67	12,06	331	
43) Sulfat Pöls STR 6 4300/100/60/8	131,96	11,53	323	
44) Sulfat Pöls STR 6 4300/1000/60/8	138,19	11,49	332	
47) Sulfat Pöls ECO 4300/99,29/10/8	132,16	11,8	346	
48) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/10/8	142,17	11,44	333	
49) Sulfat Pöls ECO 4300/546/35/8	146,17	12,54	333	
50) Sulfat Pöls ECO 4300/99,29/60/8	135,86	12,32	348	
51) Sulfat Pöls ECO 4300/992,9/60/8	129,66	11,85	337	
52) Sulfat Pöls OE 4300/0/60/8 45°C	131,5	11,78	357	
53) LF Sulfit ECO 2700/545/35/7-A	95,84	4,87	428	
54) LF Sulfit ECO 2700/545/35/7-B	98,62	5,29	431	
55) LF Sulfat ECO 4300/992,9/60/8 45°C	75,33	3,17	nicht spaltbar	
56) LF Sulfit ECO 1500/545/35/7	83,01	5,9	339	

Vor den mit LF-Sulfit gelb unterlegten Scott-Bond Werten wurde mit Low Range gemessen, danach alle folgenden Werte mit High Range