

Zum Recycling von Holzspanplatten und mitteldichten Faserplatten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs für Forstwissenschaften und Waldökologie
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Reiner Franke
geboren in Rheine

Göttingen, im April 1999

Die vorliegende Arbeit wurde im Juli 1999 von der Niedersächsischen Staats- und Universitätsbibliothek, Platz der Göttinger Sieben 1, 37073 Göttingen, unter folgender Internet-Adresse veröffentlicht:

<http://webdoc.sub.gwdg.de/diss/1999/franke/inhalt.htm>

Teile der Arbeit wurden mit Genehmigung des Dekans der Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie der Georg-August-Universität Göttingen bereits veröffentlicht:

1. *Franke, R., Roffael, E. 1998:*

Zum Recycling von Span- und MDF-Platten. Teil 1: Über die Hydrolyseresistenz von ausgehärteten Harnstoff-Formaldehydharzen (UF-Harzen). Holz als Roh- und Werkstoff, 56. Jg., Nr. 1, S. 79 - 82

2. *Franke, R., Roffael, E. 1998:*

Zum Recycling von Span- und MDF-Platten. Teil 2: Einfluß der thermischen Behandlung von zerkleinerten UF-gebundenen Span- und MDF-Platten sowie Kiefernspänen auf die Formaldehyd- und Ammoniakabgabe. Holz als Roh- und Werkstoff, 56. Jg., Nr. 6, S. 381 - 385

D 7

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. E. Roffael

2. Berichterstatter: PD Dr. A. Kharazipour

Tag der mündlichen Prüfung: 01.04.1999

Meinem Sohn Max gewidmet.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Holzbiologie und Holztechnologie (ehemals Institut für Forstbenutzung) der Georg-August-Universität in Göttingen in der Zeit von Juli 1995 bis Januar 1999.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der Stiftung Industrieforschung gefördert. Hierfür möchte ich meinen Dank aussprechen.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Holzbiologie und Holztechnologie für ihre Unterstützung bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich beim Institut für Forstbotanik, insbesondere bei Herrn PD Dr. A. Kharazipour und dem Wilhelm-Klauditz-Institut für die stete Hilfsbereitschaft.

Schließlich bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern, die mir das Studium und den weiteren Werdegang ermöglicht haben sowie bei meiner Ehefrau Anja, die mir stets über die kleineren und größeren Unwegsamkeiten während dieser Zeit hinweggeholfen hat.

Abkürzungsverzeichnis

a: Jahr

Abb.: Abbildung

AFZ: Allgemeine Forstzeitschrift

AM: Ausgangsmaterial

atro: absolut trocken (nach Trocknung bei 103°C bis zur Gewichtskonstanz)

BFH: Bundesanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (in Hamburg)

BRD: Bundesrepublik Deutschland

bzw.: beziehungsweise

cm: Zentimeter

cm³: Kubikzentimeter

CO₂: Kohlendioxid

DM: Deutsche Mark

EN: Europäische Norm

evt.: eventuell

g: Gramm

ggf.: gegebenenfalls

h: Stunde

Hrsg.: Herausgeber

i. d. R.: in der Regel

Jg.: Jahrgang

Kap.: Kapitel

kg: Kilogramm

kJ: Kilojoule

Konz.: Konzentration

KrW-/AbfG: Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz

l: Liter

lutro: lufttrocken (nach Lagerung bei Raumtemperatur und -feuchte)

m: molar

m³: Kubikmeter

MDF: mitteldichte Faserplatte (medium density fibreboard)

min: Minute

Mio.: Million

ml: Milliliter

mm: Millimeter

mm²: Quadratmillimeter

mmol: Millimol

N: Newton

N: normal

NaOH: Natriumhydroxid

nm: Nanometer

n. n.: nicht nachweisbar

Nr.: Nummer

NRW: Nordrhein-Westfalen

o. g.: obengenannt

OSB: Oriented Strand Board

PF: Phenol-Formaldehyd

PMDI: Polymere Diphenylmethan Diisocyanate

ppm: parts per million

prEN: vorläufige Europäische Norm

PS: Recyclingplatte mit Anteil an chemisch aufgeschlossener PMDI-Spanplatte

q₂, q₂₄: Dickenquellung nach 2 bzw. 24 Stunden

Ref.: Referenzprobe (-platte)

rel.: relativ

rd.: rund

rm: Raummeter

s.: siehe

S.: Seite

Spanpl.: Spanplatte

sog.: sogenannt

t: Tonne

TA: Technische Anleitung

Tab.: Tabelle

therm.: thermisch

U: Umdrehungen

UF: Harnstoff-Formaldehyd

UM: Recyclingplatte mit Anteil an chemisch aufgeschlossener UF-MDF-Platte

US: Recyclingplatte mit Anteil an chemisch aufgeschlossener UF-Spanplatte

vgl.: vergleiche

VHI: Verband der deutschen Holzwerkstoffindustrie

VOC: Volatile Organic Compounds

WKI: Wilhelm-Klauditz-Institut (Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Braunschweig)

z. B.: zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Zielsetzung | 9 |
| 3 | Stand der Kenntnisse beim Recycling von Holzwerkstoffen | 10 |
| 4 | Material und Methoden | 19 |
| 4.1 | Untersuchungsmaterial | 19 |
| 4.2 | Thermohydrolytische und chemische Aufschlüsse | 20 |
| 4.3 | Thermische Behandlung | 25 |
| 4.4 | Mechanische Zerkleinerung und Fraktionierung | 25 |
| 4.5 | Herstellung von Laborplatten | 25 |
| 4.6 | Chemische Untersuchungsmethoden | 27 |
| 4.6.1 | Ammoniakabgabe..... | 27 |
| 4.6.2 | Asche- und Sandgehalt | 27 |
| 4.6.3 | Formaldehydabgabe..... | 28 |
| 4.6.4 | Ligningehalt..... | 28 |
| 4.6.5 | Pentosengehalt..... | 29 |
| 4.6.6 | pH-Wert..... | 30 |
| 4.6.7 | Pufferkapazität..... | 31 |
| 4.6.8 | Stickstoffgehalt..... | 31 |

| | | |
|------------|--|----|
| 4.7 | Physikalische Untersuchungsmethoden | 32 |
| 4.7.1 | Ausbeute | 32 |
| 4.7.2 | Ausgleichsfeuchte | 33 |
| 4.7.3 | Biegefestigkeit | 33 |
| 4.7.4 | Dickenquellung | 33 |
| 4.7.5 | Feuchte- und Feststoffgehalt | 33 |
| 4.7.6 | Querzugfestigkeit | 34 |
| 4.7.7 | Rohdichte | 34 |
| | | |
| 5 | Ergebnisse und Diskussion | 35 |
| | | |
| 5.1 | Thermische Behandlung im 400 ml Autoklaven | 35 |
| 5.1.1 | Formaldehydabgabe des thermisch unbehandelten Materials | 35 |
| 5.1.2 | Formaldehydabgabe des thermisch behandelten Materials | 38 |
| 5.1.3 | Ammoniakabgabe des thermisch behandelten Materials | 39 |
| 5.1.4 | pH-Wert des thermisch behandelten Materials | 40 |
| 5.1.5 | Ausgleichsfeuchte des thermisch behandelten Materials | 41 |
| | | |
| 5.2 | Thermohydrolytische Aufschlüsse im 400 ml Autoklaven | 43 |
| 5.2.1 | pH-Wert | 43 |
| 5.2.2 | Span-/Faserausbeute | 45 |
| 5.2.3 | Stickstoffgehalt | 46 |
| 5.2.4 | Pentosangehalt | 48 |
| | | |
| 5.3 | Chemische Aufschlüsse im 400 ml Autoklaven | 49 |
| 5.3.1 | Span-/Faserausbeute | 49 |
| 5.3.2 | Stickstoffgehalt | 51 |
| 5.3.3 | Pentosangehalt | 54 |
| 5.3.4 | Ablaugeausbeute | 56 |
| 5.3.5 | pH-Wert der Ablauge | 58 |
| 5.3.6 | Pufferkapazität der Ablauge | 60 |
| 5.3.7 | Vergleich zwischen Aufschlüssen im 400 ml und im 50 l Autoklaven | 62 |

| | |
|---|-----|
| 5.4 UF-gebundene Recyclingplatten aus mechanisch zerkleinertem und thermisch behandeltem UF-Plattenmaterial | 64 |
| 5.4.1 Formaldehydabgabe..... | 64 |
| 5.4.2 Dickenquellung | 66 |
| 5.5 PF-gebundene Recyclingplatten aus mechanisch zerkleinertem und thermisch behandeltem UF-Plattenmaterial | 68 |
| 5.5.1 Formaldehydabgabe..... | 68 |
| 5.5.2 Dickenquellung | 72 |
| 5.5.3 Querzugfestigkeit | 74 |
| 5.6 PF-gebundene Recyclingplatten mit Material aus chemischen Aufschlüssen von Span- und Faserplatten | 76 |
| 5.6.1 Formaldehydabgabe..... | 76 |
| 5.6.2 Dickenquellung | 77 |
| 5.6.3 Biege- und Querzugfestigkeit..... | 78 |
| 5.7 PF-gebundene Spanplatten, deren Leim mit Ablauge aus chemischen Aufschlüssen von Span- und Faserplatten gestreckt wurde .. | 81 |
| 5.7.1 Formaldehydabgabe..... | 82 |
| 5.7.2 Dickenquellung | 83 |
| 5.7.3 Biege- und Querzugfestigkeit..... | 84 |
| 6 Zusammenfassung | 87 |
| 7 Ausblick | 95 |
| 8 Literaturverzeichnis | 97 |
| 9 Anhang | 104 |

1 Einleitung

Wachsende Müllberge und die Verknappung von Ressourcen haben in den letzten zwei Jahrzehnten dazu geführt, daß weltweit die Umweltschutzgesetzgebung forciert und der Recyclinggedanke auf immer mehr Branchen ausgeweitet wurde. So trat beispielsweise in der Bundesrepublik Deutschland 1996 das neue Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz in Kraft (KrW-/AbfG), welches das bis dahin geltende Abfallgesetz von 1986 ablöste. 1993 sind die Technische Anleitung zur Vermeidung, Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (TA-Siedlungsabfall) und eine geänderte Verordnung über die Vermeidung von Verpackungsabfällen (Verpackungsverordnung - VerpackV) in Kraft getreten. Einige wesentliche Inhalte der genannten Recyclingmaßnahmen sind in Übersicht 1 wiedergegeben.

1. Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (07.10.96)

- Schonung der natürlichen Ressourcen
- umweltverträgliche Beseitigung von Abfällen
- Produktverantwortung und Entsorgungspflicht des Herstellers

2. TA-Siedlungsabfall (01.06.93)

- Abfälle, die mehr als 5 % organischen Anteil enthalten, dürfen seit dem 01.06.93 (mit einer Übergangsfrist von 12 Jahren) nicht mehr auf konventionellen Deponien abgelagert werden

3. Verpackungsverordnung (26.10.93)

- Verpackungen sollen aus umweltfreundlichen Materialien hergestellt werden
- Verpackungsabfall soll eine Gewichts- und Volumenbeschränkung erfahren
- Verpackungen sollen stofflich verwertet werden

Übersicht 1: Umweltrelevante Maßnahmen der Bundesregierung (wesentliche Inhalte)

Nach der TA-Siedlungsabfall dürfen spätestens ab Juli 2005 ausgediente Holzwerkstoffe nicht mehr als Sperrmüll auf Haus- oder Gewerbemülldeponien abgelagert werden, da ihr organischer Anteil den vorgegebenen Höchstwert von 5 % um ein Vielfaches übersteigt. Beispielsweise bestehen Rohspan- und -faserplatten zu ca. 90 % aus Holz und zu ca. 10 % aus organischen Bindemitteln und anderen Zusätzen (Kharazipour und Roffael 1997).

Der Recyclinggedanke ist in der Holzwerkstoffindustrie relativ alt. Schließlich war es der Grundgedanke bei der Erfindung der Spanplatte, Holzabfälle zu einem qualitativ hochwertigen Plattenwerkstoff wieder zusammenzufügen (Deppe und Ernst 1982). Bald darauf wurde auch das betriebsinterne Recycling durch den erneuten Materialeinsatz von Fehlschüttungen, Fehlpressungen und anderen Produktionsresten praktiziert. Heute bewegt sich dieser Anteil, je nach Anlage und Produkt, mengenmäßig zwischen 3 % und 7 % (Kharazipour und Roffael 1997). Später schloß sich ein Recycling im heutigen Sinne an, wobei schon gebrauchte Güter wie Kisten, Paletten und sonstiges Verpackungsmaterial zerspannt und dem Materialfluß beigemischt wurden. Dieser aus umweltrelevanter Sicht sehr erfreuliche Entwicklungsverlauf ist sicherlich nicht nur auf ein gesteigertes Umweltbewußtsein der Holzwerkstoffindustrie zurückzuführen, sondern auch ein Resultat des Wettbewerbs der Rohstoffe bei der Plattenherstellung untereinander. Trotz des steigenden Einsatzes an Altmaterial konnte der Qualitätsstandard der Platten stets gesteigert werden. So gehen die Bestrebungen der Holzwerkstoffindustrie dahin, sich rechtzeitig nach geeigneten Recyclingverfahren für ihre ausgedienten Produkte umzuschauen, um die bevorstehenden Aufgaben bewältigen zu können.

Die Grundsätze und Grundpflichten des KrW-/AbfG sind in den §§ 4 und 5 festgelegt und in ihrer Reihenfolge in Übersicht 2 aufgeführt.

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none">1. Vermeidung: Abfälle sind in erster Linie zu vermeiden.2. Verwertung: Abfälle sind in zweiter Linie stofflich oder energetisch zu verwerten.3. Beseitigung: Abfälle sind in letzter Linie zu beseitigen. Es sei denn, daß die Beseitigung durch Deponierung oder Verbrennung umweltverträglicher ist als die Verwertung. |
|--|

Übersicht 2: Grundsätze und Grundpflichten nach §§ 4 und 5 des KrW-/AbfG

Die stoffliche Verwertung zielt auf die Gewinnung von verwertbaren Rohstoffen aus dem Abfall ab. Sie muß wirtschaftlich sein und darf nicht die Beseitigung von Schadstoffen als Hauptziel haben. Bei der energetischen Verwertung soll aus dem Abfall durch Verbrennung Energie gewonnen werden. Sie ist nicht zu verwechseln mit der thermischen Behandlung von Hausmüll, da hier die Beseitigung und nicht die Energiegewinnung im Vordergrund steht. Der Vorrang zwischen stofflicher oder energetischer Verwertung wird dem Verfahren mit der besseren Umweltverträglichkeit gegeben und ist in zusätzlichen Rechtsverordnungen geregelt. Falls in bestimmten Fällen noch keine Rechtsverordnung vorliegt, ist die energetische Verwertung nur zulässig, wenn die vier Voraussetzungen der Übersicht 3 erfüllt sind.

Eine energetische Verwertung ist nur zulässig, wenn:

1. der Heizwert des Abfalls mindestens 11.000 kJ/kg beträgt,
2. der Feuerungswirkungsgrad mindestens 75 % erzielt,
3. die entstehende Wärme genutzt wird und
4. die bei der Verwertung anfallenden Abfälle möglichst ohne Weiterbehandlung abgelagert werden können.

Übersicht 3: Voraussetzungen für eine energetische Verwertung nach dem KrW-/AbfG

Abfälle aus nachwachsenden Rohstoffen können energetisch verwertet werden, wenn die Voraussetzungen 2. bis 4. erfüllt sind. Einige Vorteile der stofflichen und energetischen Verwertung von Holz und Holzprodukten sind in Übersicht 4 aufgeführt.

- Rückführung von Abfällen in den Wirtschaftskreislauf
- Schonung von Ressourcen
- Erweiterung der Rohstoffbasis
- Minderung der Trocknungsenergie und VOC-Emissionen*
- Substitution von fossilen Brennstoffen (CO₂-Neutralität)**
- Höhere Energieausbeute durch niedrigeren Feuchtegehalt**
- Zerstörung von Schadstoffen oder deren Ausschleusung aus der Ökosphäre**

* bei stofflicher Verwertung

** bei energetischer Verwertung

Übersicht 4: Vorteile der Verwertung von Gebrauchtholz (Marutzky, 1997)

Welchen Weg die Holzwerkstoffindustrie nach der Rücknahme ihrer ausgedienten Waren beschreiten wird, ist noch ungewiß. Sicherlich werden kostenrelevante Aspekte hierbei den Ausschlag geben. Beim Rücknahmesystem im Rahmen der Produktverantwortung geht Marutzky (1995, 1997) davon aus, daß zunächst der Handel die ausgedienten Waren vom Endverbraucher entgegennimmt und die Produzenten sich anschließend aktiv an der Entsorgung beteiligen. Beispielsweise verfügen sie über eigene Feuerungsanlagen mit entsprechenden Kapazitäten zur Heiz- und Prozeßenergieerzeugung und bedürfen gleichzeitig einer kontinuierlichen Bereitstellung dieser Energien auf gleichbleibendem Niveau für die eigene Produktion.

Um das Bild der Verwertungsansätze abzurunden, sei noch auf die Möglichkeit der Kompostierung hingewiesen. Die mikrobiologische Umsetzung bei der Kompostierung könnte Substrate liefern, die als Ersatzstoffe für Humus, Torf oder Rindenmulch eingesetzt werden könnten. Untersuchungen von Molitor (vgl. Marutzky 1995) zeigen, daß UF-Platten brauchbare Ergebnisse liefern, hingegen scheinen PF-Platten eher ungeeignet zu sein. Voraussetzung für die Kompostierung sind störstofffreie, unbehandelte Platten.

Kharazipour und Hüttermann (1997) weisen neben der Kompostierung durch Mikroorganismen auf den Abbau von Holzwerkstoffen mittels Weißfäulepilzen zu Kompost hin. Vor dem Pilzwachstum werden die Platten thermohydrolytisch nach dem "Pfleiderer-Verfahren" (s. Kap. 3) aufgeschlossen und können später der Produktion von Viehfutter oder dem Verkauf von Pilzfruchtkörpern dienen.

Das Aufkommen an alten Holzwerkstoffen soll am Beispiel von Spanplatten in Altmöbeln, welche die Rohstoffbasis für eine stoffliche Verwertung von Holzwerkstoffen darstellen, demonstriert werden. Da die Angaben über das Altmöbelaufkommen in Deutschland laut einer Literaturrecherche der BFH Hamburg (1994) mit Werten von 0,36 bis 2,5 Mio. t/a sehr weit auseinandergehen, wird im folgenden versucht, eine eigene Prognose für den zu erwartenden Anfall an Altspanplatten abzugeben. Laut ZMP-Bilanz (1997) wurden 1983 ca. 6 Mio. m³ Spanplatten in Deutschland verbraucht (Abb. 1), wovon ein Anteil von rd. 60 % (Sondermann 1994) auf die Möbelindustrie entfiel. Geht man davon aus, daß aus Holzwerkstoffen hergestellte Möbel eine mittlere Nutzungsdauer von 15 Jahren haben, so standen 1998 ca. 3,6 Mio. m³ Spanplatten in Form von Altmöbeln zur Entsorgung an.

Dieses entspricht bei einer angenommenen durchschnittlichen Spanplattenrohichte von $0,7 \text{ t/m}^3$ einem Gewicht von 2,5 Mio. t. Diese Zahl deckt sich mit den oberen Angaben der erwähnten Literaturrecherche. Eine mögliche Zweitnutzung oder Wiederverwendung im Sinne eines "Direkt-Recycling" (z. B. alter Wohnzimmerschrank wird in Ferienwohnung aufgestellt oder als Vorratsschrank weitergenutzt), deren Grad bei ca. 30 % liegt (BFH 1994), bleibt bei dieser Schätzung außer Betracht, da davon ausgegangen wird, daß in der Bundesrepublik Deutschland der Status Quo an Möbeln erreicht ist und für jedes neu erworbene Möbelstück ein altes aus der Nutzung ausscheidet. Ebenso werden Verluste durch Verschnitt und ähnliches bei der Produktion vernachlässigt.

Da, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, der Spanplattenverbrauch nach 1983 weiter angestiegen ist, ist künftig mit noch größeren Mengen an Altmöbeln bzw. Altspanplatten zu rechnen, so daß die Rohstoffzufuhr für ein Spanplattenrecycling als gesichert angesehen werden kann. Derzeit liegt er bei rund 9 Mio. m^3 und entspricht damit annähernd der deutschen Produktion an Spanplatten, die wiederum ca. 30 % der europäischen Produktion ausmacht. Leukens (1998) rechnet allein in der deutschen Holzwerkstoffindustrie (Spanplatten, Faserplatten, Sperrholz) mit neuen Produktionskapazitäten von 1,5 Mio. m^3 bis zur Jahrtausendwende. Die Mehrproduktion soll überwiegend in Deutschland abgesetzt werden - unter anderem anhand des steigenden Bedarfs im Zuge von Renovierungs- und Modernisierungsarbeiten.

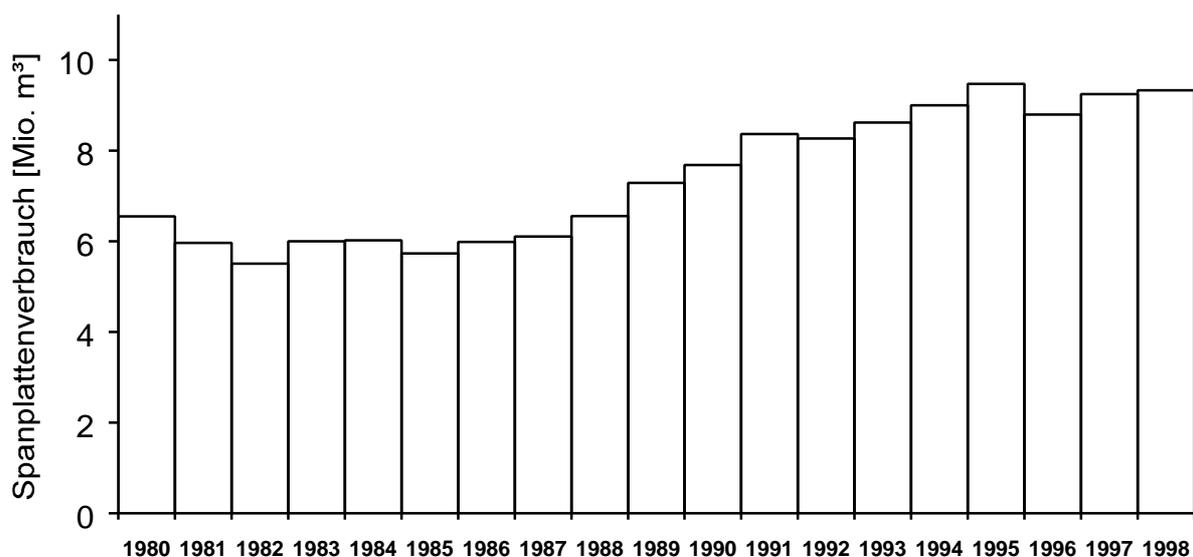


Abb. 1: Rechnerischer Spanplattenverbrauch in Deutschland von 1980 bis 1998
(ZMP 1997, Anonymus 1998a, für 1998 geschätzt)

Jedoch ergab ein Pilotversuch in Nordrhein-Westfalen (NRW), bei dem Altküchen gesammelt, eingeteilt und verwertet wurden, daß vom holzhaltigen Material nur 3 % stofflich und 97 % thermisch verwertet wurden (Schorn 1996). Das Mißverhältnis zu Ungunsten der stofflichen Verwertung liegt darin begründet, daß beschichtete Platten, die den Hauptanteil von Küchenmöbeln ausmachen, thermisch verwertet wurden, da keine geeigneten Recyclingverfahren für eine stoffliche Verwertung bereitstanden.

Der Freistaat Sachsen bilanzierte 1998 etwas bessere, aber immer noch unbefriedigende Zahlen (Anonymus 1998b). Demnach werden in Sachsen 80 % des Altmöbelaufkommens auf Deponien abgelagert, 15 % stofflich oder energetisch verwertet und 5 % einer Wiederverwendung (Möbel-Rebuilding) zugeführt. Im Gegensatz zu NRW sei die Altmöbelverwertung in Sachsen in technologischer Hinsicht gelöst. Die dort jährlich in Mengen von 200.000 t anfallenden Altmöbel enthalten durchschnittlich 50 % Holz- bzw. Holzwerkstoffanteile. Über erste zaghafte Versuche der Verwertung sei es bislang noch nicht hinausgekommen. Als Ursachen dieser stagnierenden Entwicklung sind die hohen Kosten bei der Erfassung, Aufbereitung und Verwertung anzusehen, die die Deponierungskosten für Altmöbel zum Teil erheblich überschreiten und somit die Wirtschaftlichkeit der Altmöbelverwertung ernsthaft in Frage stellen.

Künftig soll schon bei der Möbelkonstruktion bedacht werden, daß nicht mehr wiederverwendbare Möbel leicht in ihre Bestandteile zerlegt und diese wiederum ohne großen Aufwand stofflich getrennt werden können. Aufgrund der sich verringernden Zahl an Deponien für Siedlungsabfälle im Freistaat Sachsen ist ein separates Erfassungs- und Sammelsystem für Altmöbel unerlässlich. Von einigen Möbelherstellern bzw. -händlern werden Altmöbel, unter anderem aus Imagegründen, bereits zurückgenommen.

Bei der weiteren Verwertung erweisen sich insbesondere Polstermöbel als problematisch. Aufgrund der breiten Palette an eingesetzten Werkstoffen und Verarbeitungstechniken, die Aufarbeitungskosten von 500 bis 1.000 DM/t verursachen, kommen sie für eine stoffliche Verwertung kaum in Betracht, zumal die derzeitigen Deponierungskosten 200 DM/t und weniger betragen. Für sie würde sich möglicherweise ein Möbel-Rebuilding oder eine thermische Verwertung anbieten. Studien zeigen, daß alte Polstermöbel brikettiert werden

können und sich in Vergasungsanlagen durch einen hohen Heizwert auszeichnen. Jedoch sind Altmöbelbriketts bisher noch nicht als Brennstoff anerkannt, so daß sie "nur" als brennbarer Abfall eingestuft werden und mit Annahmehöhen bis zu 200 DM/t bei der Verbrennung gerechnet werden muß (Anonymus 1998).

Etwas globaler als die erwähnten Beispiele zeigt die Abb. 2 die Entwicklung von Menge und Zusammensetzung des Holzsortiments für die Spanplattenherstellung. Der Anteil an Waldindustrieholz ist seit 1970 zugunsten des Industrierestholzes rückläufig. Seit den 90er Jahren werden Anteile an Gebrauchtholz verzeichnet. 1995 betrug der Anteil an Recyclingholz (Vollholz und Holzwerkstoffe) am Rohstoffmix der deutschen Spanplattenindustrie gemäß Abb. 2 ca. 10 %.

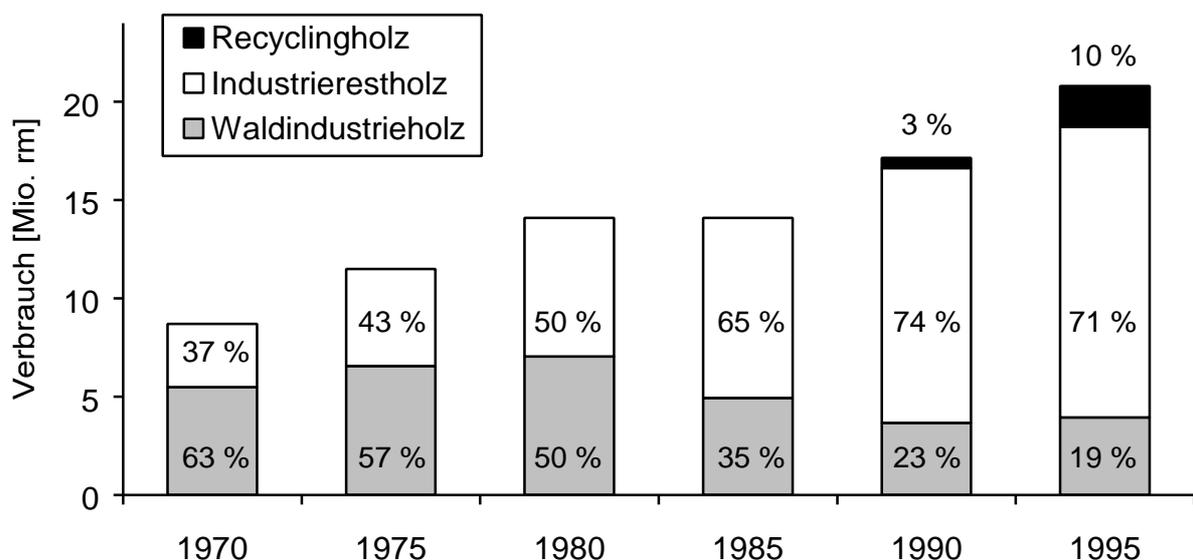


Abb. 2: Entwicklung von Menge und Zusammensetzung des Holzsortiments für die Spanplattenherstellung seit 1970 (Marutzky, 1996)

Deppe (1998) schätzt den Anteil von Altholz am Rohstoffverbrauch für die Spanplattenherstellung für das Jahr 1997 auf 12 %. Roffael und Hüster (1997) gehen künftig von 8 - 10 % aus. Jedoch zeigen Beispiele aus dem Ausland (z. B. Italien), daß einzelne Anlagen durchaus in der Lage sind, Recyclingquoten von bis zu 100 % zu erreichen (Roffael 1997b). Diese Dimensionen bleiben in heimischen Werken bislang unerreicht.

Ein weiteres Problem bei der Wiederverwertung von gebrauchtem Holz bzw. gebrauchten Spanplatten im Spanplattenherstellungsprozeß ist die mögliche Kontamination der Recyclingspäne mit Schadstoffen wie Pentachlorphenol (PCP) oder Lindan (HCLH), die im späteren Produkt ebenfalls zugegen sein würden. Zur Zeit werden in den verschiedenen Bundesländern Regelwerke erstellt, die diese Gefahr minimieren sollen (Leukens 1998).

2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Eignung von Altspanplatten und Altfaserplatten (MDF) als Rohstoff für neue Span- und Faserplatten zu untersuchen. Im Rahmen dieser Zielsetzung sollten Methoden entwickelt werden, die Eigenschaften von Recyclingspänen, insbesondere durch thermische Behandlung, zu verbessern, um diese als Rohstoff für "Recyclingplatten" mit besonderen Eigenschaften einzusetzen.

Eine weitere Zielsetzung war die Gewinnung von Spänen und Faserstoffen aus Altspan- und Altfaserplatten nach dem von Roffael und Dix (1995) entwickelten chemischen Aufschlußverfahren (DE-PS 43 34 422 A 1). Die hierbei anfallenden Ablaugen sollten auf ihre Eignung als Streckmittel für konventionelle Bindemittel geprüft werden, wodurch die Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens aufgezeigt werden sollten.

3 Stand der Kenntnisse beim Recycling von Holzwerkstoffen

Um einen Überblick über den derzeitigen Stand der stofflichen Verwertungsmöglichkeiten von Holzwerkstoffen zu erlangen, werden im folgenden die bislang zu dieser Thematik angemeldeten und erteilten Patente (Übersicht 5) sowie die erschienenen Publikationen näher betrachtet.

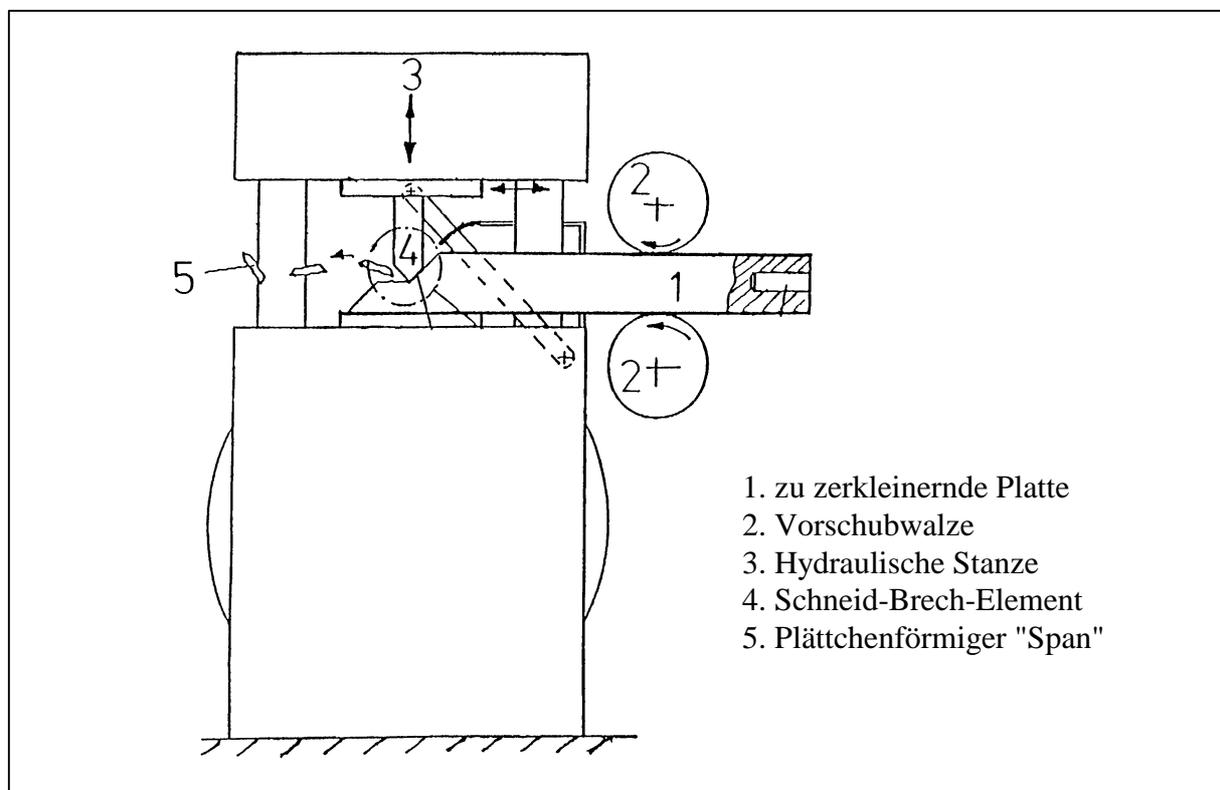
| Verfahren nach | Verfahrensart |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 1. Möller (1994) | mechanische Zerkleinerung |
| 2. Roffael et al. (1994) | mechanische Zerkleinerung + Tannin |
| 3. Sandberg (1965) | thermo-hydrolytischer Aufschluß |
| 4. Pfeleiderer (1994) | thermo-hydrolytischer Aufschluß |
| 5. Michanickl und Boehme (1995) | thermo-hydrolytischer Aufschluß |
| 6. Roffael und Dix (1995) | chemo-thermischer Aufschluß |

Übersicht 5: Verfahren zum Recycling von Holzwerkstoffen

Das derzeit wohl einfachste und kostengünstigste Verfahren ist die Herstellung von Recyclingspänen im Trockenverfahren. Hierbei werden Spanplatten zunächst in langsam rotierenden Vorbrechern in größere Stücke vorgebrochen und anschließend mit feinschneidenden Hackern zu Spänen nachzerkleinert. Je nach Verunreinigungsgrad folgen noch einige Stufen der Störstoffreinigung (Buermann et al. 1998). Die Späne können zu gewissen Anteilen in der Mittelschicht neuer Spanplatten verwendet werden. Das Verfahren ist für Spanplatten geeigneter als für Faserplatten. Die ursprüngliche Spanform wird durch die Aufbereitung verändert. Es entstehen Späne mit einer für die Plattenfestigkeit ungünstigeren Geometrie als bei Frischspänen aus Rundholz. Eine anschließende Trocknung ist normalerweise nicht erforderlich. Sie wird jedoch vorgenommen, da die Recyclingspäne dem frischen Spangut vor der Trocknerstufe zugegeben werden.

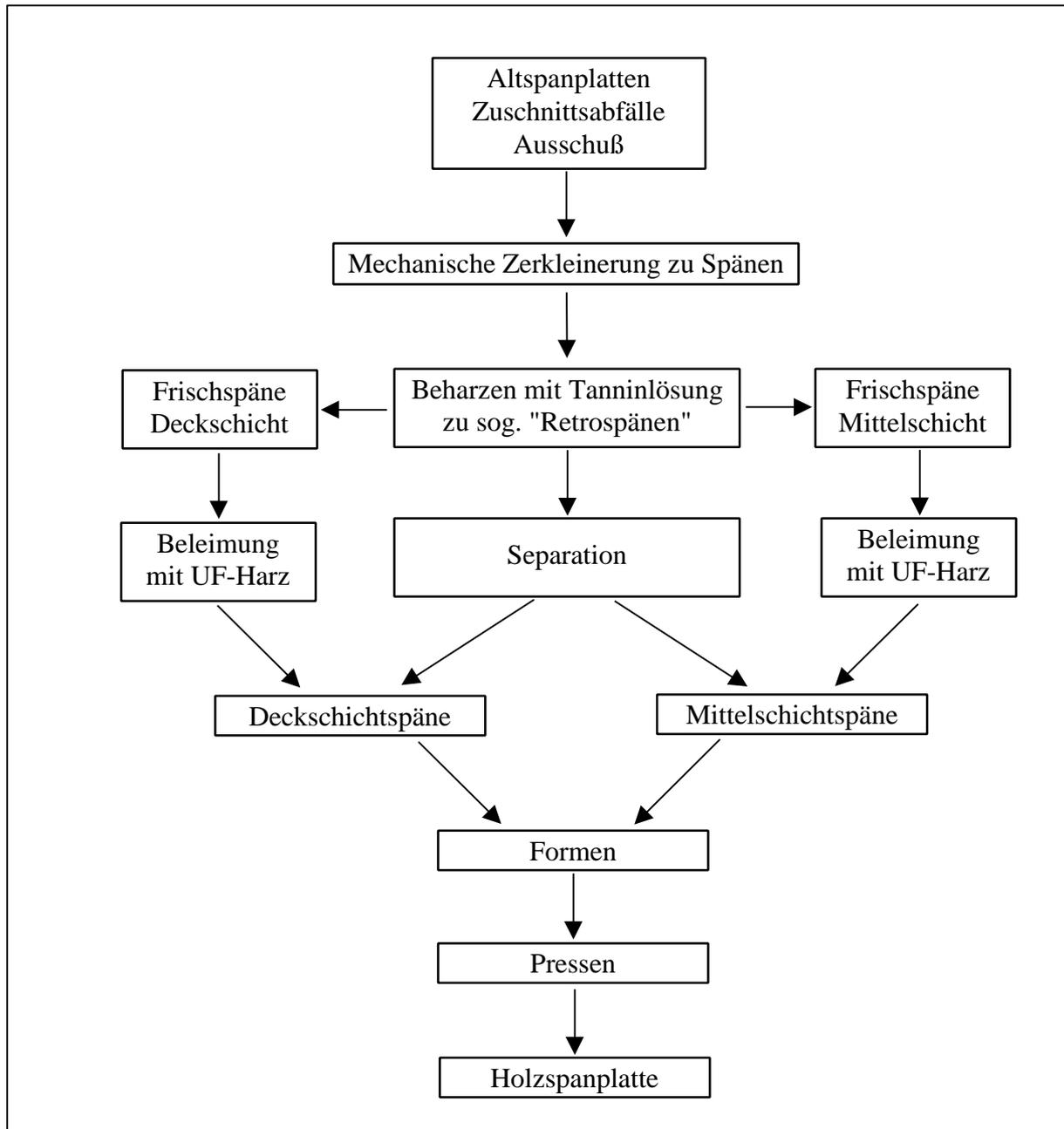
Ein im Pilotmaßstab befindliches Trockenverfahren ist das sog. "Reholz-Verfahren", welches von Möller (1994) entwickelt wurde. Hierbei werden mittels einer Stanze oder rotierenden Walze die alten Platten durch einen Schneid-Brech-Vorgang in bis zu 8 mm dicke Streifen

zerlegt, die schon während des Abtrennens in kleinere Stücke zerfallen oder zu plättchenförmigen Elementen nachzerkleinert werden (Übersicht 6). Die Plättchen werden anschließend, ohne Trocknung, mit Phenol-Formaldehydharzen verleimt und heiß verpreßt. Es werden ausschließlich Platten aus 100 % Recyclingmaterial hergestellt, wobei der Bindemitteltyp der alten Holzwerkstoffe keine Rolle spielt. Da diese jedoch i. d. R. aus Zeiten stammen, in denen Leime mit hohem Formaldehydgehalt verwendet wurden, setzt man als Formaldehydfänger 35 %ige Harnstofflösung ein. Auf diese Art werden Platten mit Dicken bis zu 1 m und Rohdichten von 450 - 1.000 kg/m³ gefertigt, die später ihren Einsatz von Verpackungen und Verschalungen über Türen und Fertighausteile bis hin zu Designermöbeln finden.



Übersicht 6: Schematische Darstellung des "Reholz-Verfahrens" nach Möller (1994)
 (Darstellung nach Möller 1994)

Als nächstes sei auf ein Patent hingewiesen, bei dem Zerkleinerungsprodukte von Spanplatten mit Tanninen (Gerbstoffen) beleimt werden (Roffael et al. 1994). Die folgende Übersicht 7 zeigt eine schematische Darstellung dieses sog. "Retro-Verfahrens".

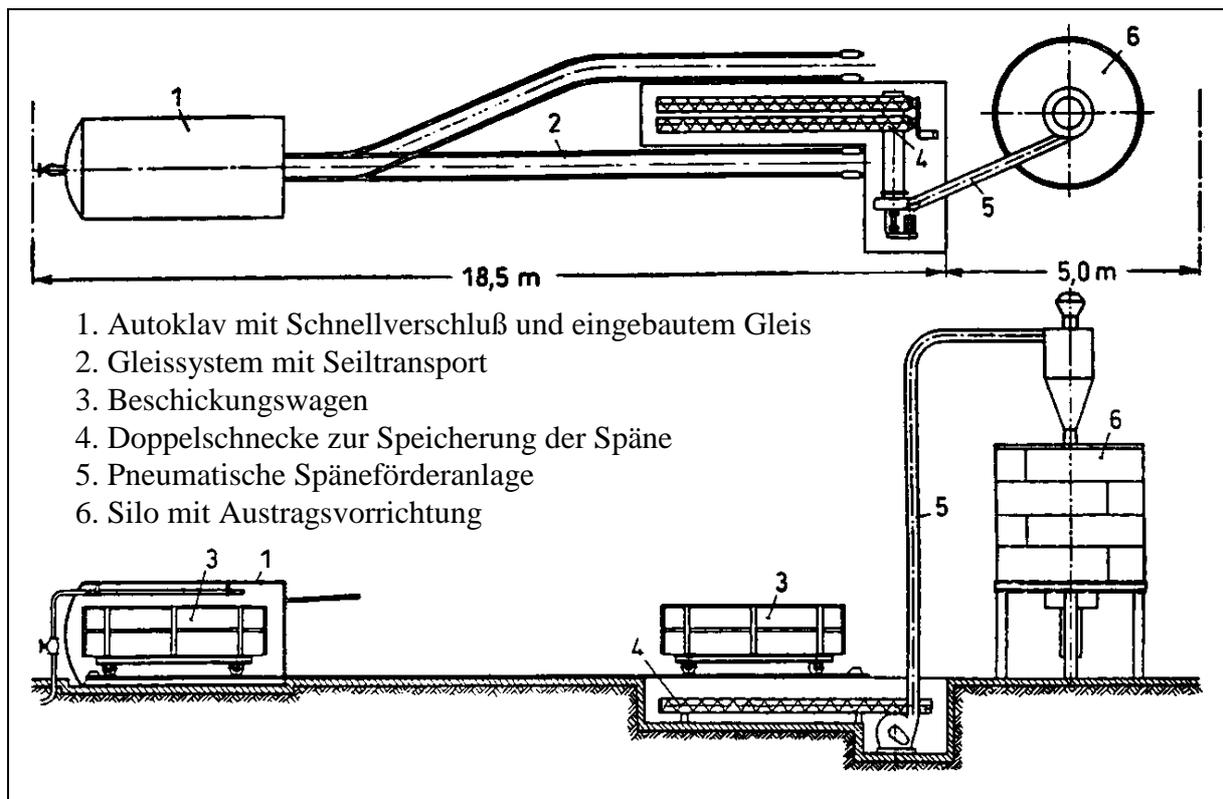


Übersicht 7: Schematische Darstellung zum "Retro-Verfahren"
(Darstellung nach Kharazipour und Roffael 1997)

Beim Heißpressen wird durch Thermohydrolyse Formaldehyd aus den alten Spänen freigesetzt, welcher das zugegebene Tannin vernetzt. Auf diese Weise wird nicht nur das in den alten Spanplatten vorhandene Lignocellulosematerial genutzt, sondern auch das sich darin befindende Bindemittel aktiviert und in gewissem Sinne recyclet. Auch hier können Anteile frischer, aus Vollholz hergestellter Späne durch tanninbeleimte Recyclingspäne ersetzt werden. Da eine Trocknung der mechanisch zerkleinerten Altplatten nicht nötig ist, wird Trocknungsenergie eingespart, Trocknungskapazitäten freigesetzt und weniger Wasserdampf in die Atmosphäre entlassen.

Weitere Vorteile sind die Senkung der Rohstoffkosten und eine Ressourcenschonung durch die Verwendung eines natürlichen, auf der Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellten Bindemittels. In Labor- und Betriebsversuchen (auf einer Conti-Anlage / Durchlaufpresse) konnte gezeigt werden, daß Mengen von ca. 10 % mit Tannin beleimter "Retro-Späne" in die Mittelschichten UF-gebundener Platten eingebracht werden können, ohne die physikalisch-technologischen Platteneigenschaften zu verschlechtern. Insbesondere wurde die Formaldehydabgabe reduziert (Kharazipour und Roffael 1997).

Die weiteren Verfahren sind aufwendiger, wobei sich die nächsten drei Patentanmeldungen der Aufhebung der Holz-Leim-Bindung durch Hydrolyse des Leimes in wasserdampfgesättigter Atmosphäre bedienen. Das Grundprinzip beruht auf einer schwedischen Erfindung von Sandberg (1965). Bei der Methode werden Besäumungsreste, Schleifstäube und sonstige Plattenreste aus der Spanplattenerzeugung in einen großen Behälter gegeben und bis zu 4 Stunden der Einwirkung von Dampf ausgesetzt (Übersicht 8).



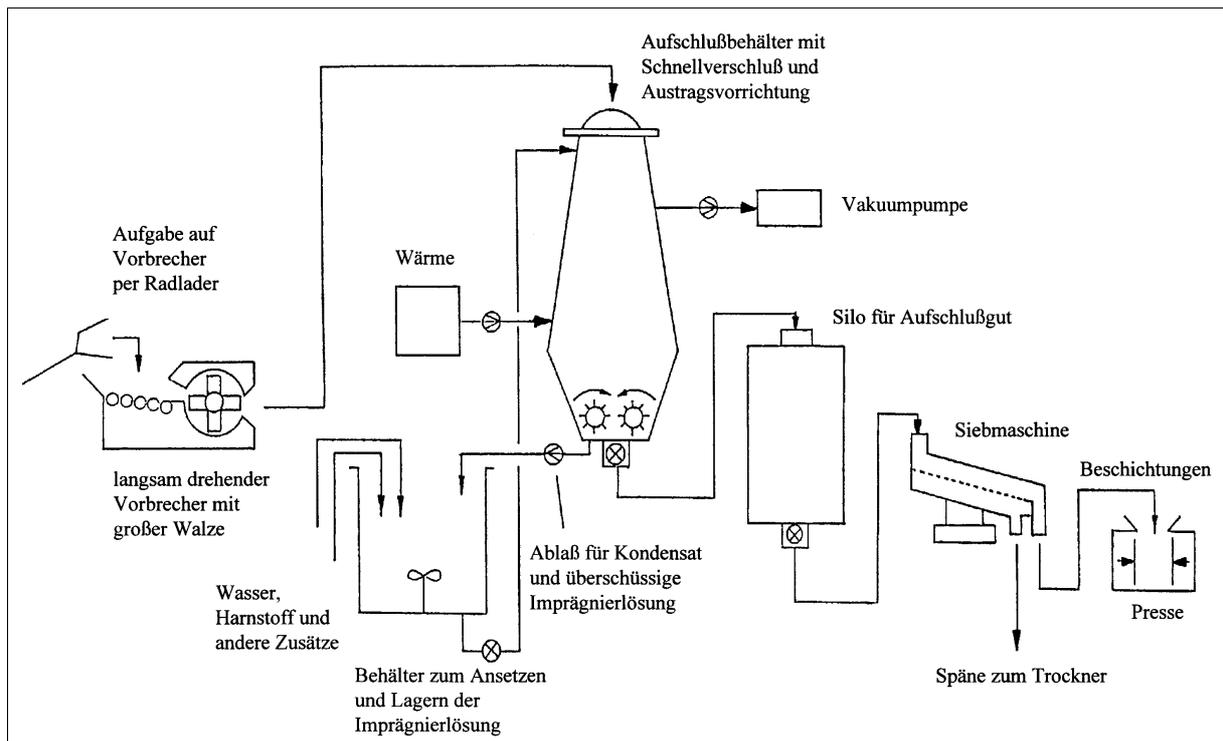
Übersicht 8: Schematische Darstellung des Sandberg-Verfahrens (1965)
 (Darstellung nach Schlipphak 1965)

In dem geschlossenen Behälter stellt sich je nach Behandlungsdauer ein Überdruck von bis zu 5 bar ein. Nach dem Aufschluß erhält man ein überwiegend spaniges Material. Noch zusammenhängende Stücke können leicht mechanisch nachzerkleinert werden. Das Material muß keiner Trocknung unterzogen werden und wird in Mengen von bis zu 30 % den frischen Spänen vor der Beileimung beigegeben, ohne daß nennenswerte Festigkeitsverluste an den neuen Platten entstehen. Schon damals konnten in einem einzigen Spanplattenwerk durch das betriebsinterne Recycling 25 t Spanmaterial pro Tag der Produktion wieder zugeführt werden.

Aufbauend auf das Sandberg-Verfahren wurden weitere Patente hinterlegt, die die angewendete Technik verfeinerten. Beim "Pfleiderer-Verfahren" wird die Verweildauer des Aufschlußgutes im Dampfbehälter teilweise auf 2 min gesenkt und die Temperatur in bestimmten Fällen auf 180°C gesteigert werden (Anonymus, 1994). Der später für die Herstellung der neuen Platten verwendete Leim wird in seinem Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff (F : U) den recycelten Spänen derart angepaßt, daß der den Spänen anhaftende Restharnstoff durch eine höher dosierte Formaldehydmenge genutzt werden kann. Ferner besteht die Möglichkeit, beschichtete Plattenreste oder schon genutzte, metallhaltige Möbelteile zu verwerten. Die Recyclingspäne können auch mit Wasser vom Bindemittel ausgewaschen und anschließend getrocknet werden.

Michanickl und Boehme (1995) versetzen die zu recycelnden Spanplattenreste zunächst mit einer sog. Imprägnierlösung, welche im wesentlichen aus Wasser, Harnstoff und weiteren, nicht näher definierten Stoffen besteht (vgl. Übersicht 9). Sie soll zum einen bewirken, daß sich der Spanverbund später leichter lösen läßt, zum anderen soll der Formaldehydgehalt der alten Platten reduziert werden. Nach der Dampfbehandlung müssen die Späne nach dieser Methode getrocknet werden. Die Herstellung von Platten aus 100 % Recyclingmaterial ist möglich. Die Platten weisen gegenüber Spanplatten aus frischen Spänen sogar eine geringere Formaldehydabgabe auf. Eine Pilotanlage, die nach diesem Verfahren arbeitet, steht in Germersheim und wird von der Nolte-Gruppe betrieben. Sie verfügt über einen 15.000 l fassenden Druckbehälter und hat eine Kapazität von 55.000 t/Jahr (Vollborn 1996).

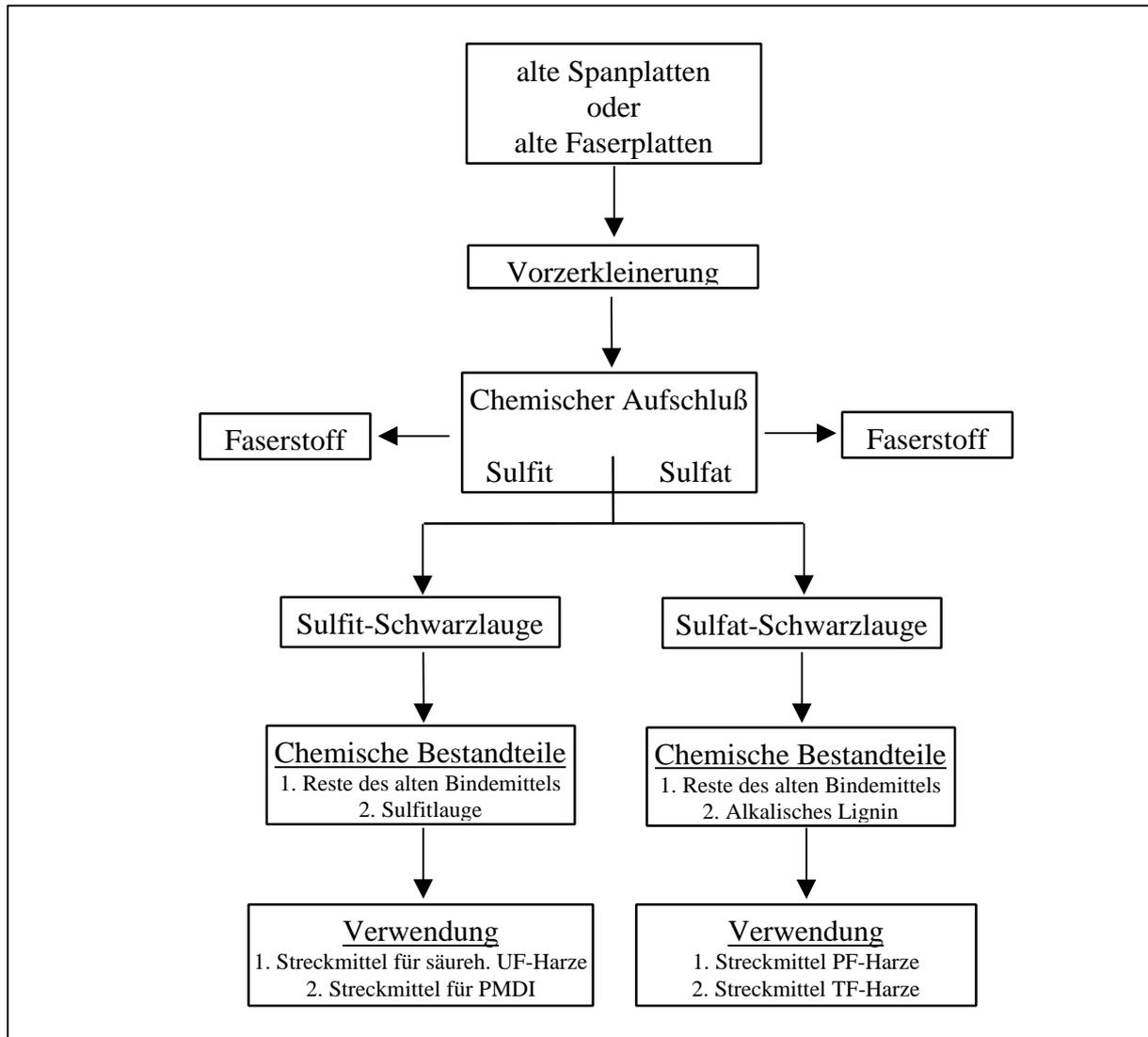
Alle bisher beschriebenen Verfahren sind nur in der Lage, UF-gebundene Holzwerkstoffe in befriedigender Weise zu verwerten und sehen für die erneute Verleimung wiederum nur diesen Bindemitteltyp vor.



Übersicht 9: Schematische Darstellung des Verfahrens von Michanickl und Boehme (1995)
(Darstellung nach Michanickl und Boehme 1995)

Zum Abschluß soll das Verfahren vorgestellt werden, welches dieser Arbeit in wesentlichen Teilen zugrunde liegt. Es handelt sich um ein Verfahren, das sich an die bekannten chemischen Holzaufschlußverfahren anlehnt und Roffael und Dix (1995) als Patent erteilt wurde. Eine schematische Darstellung zeigt die Übersicht 10. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Verfahrensschritte ist dem Kapitel 4.2 zu entnehmen.

Vorgebrochene Holzwerkstoffreste werden nach dem von Roffael und Dix entwickelten Verfahren zusammen mit einer Kochlauge in einen Hochdruckbehälter (Autoklaven) gegeben und für 2 - 6 h bei 180 - 200°C aufgeschlossen. Je nach Aufschlußdauer, Aufschlußtemperatur, Befüllungsgrad und Autoklavengröße stellt sich ein Druck bis zu 25 bar ein. Die Aufschlußbedingungen können beispielsweise bei Spanplatten so variiert werden, daß man anschließend ein Material erhält, das von Spänen bis hin zu einem zellstoffähnlichen Faserstoff reicht. Entsprechend erhält man bei MDF-Platten Holzfasern oder Zellstoff. Die spätere Anwendungspalette sieht ähnlich breit aus. Sie reicht von Spanplatten über MDF bis hin zu Papieren geringerer Qualität. Es können Platten aus 100 % Altmaterial hergestellt werden, jedoch ist es empfehlenswert, das Recyclingmaterial frischem Span- und Fasergut zuzusetzen.



Übersicht 10: Schematische Darstellung des chemischen Aufschlußverfahrens nach Roffael und Dix (1995) (Darstellung nach Franke und Roffael 1995)

Ferner wurde festgestellt, daß bei dem beschriebenen Aufschlußprozeß außer dem Holzmaterial auch Ablauge anfällt, die, je nach Aufschlußbedingungen, einen unterschiedlichen Anteil des alten Bindemittels enthält. Nach Eindickung der Ablauge kann diese z. B. Phenol-Formaldehydharzen als Streckmittel zugegeben werden, ohne die technologischen Platteneigenschaften negativ zu beeinträchtigen. Im Hinblick auf die Weiterverwendung kommt der Ablauge somit eine wirtschaftliche Bedeutung zu.

Nach dem Verfahren lassen sich UF-, MUF, PMDI- und PF-gebundene Holzwerkstoffe chemisch aufschließen. Die Entlignifizierung kann durch eine vorgeschaltete biologische Behandlung der Platten mit Fäulepilzen beschleunigt werden (Roffael et al. 1997).

Ein Problem, das alle vorgestellten Verfahren berührt, ist die sorgfältige Aufbereitung des Altmaterials vor dem eigentlichen Recyclingprozeß. Keines der Verfahren ist in der Lage, ganze Möbelstücke zu einem homogenen Endgut zu verwerten. Grund hierfür ist die Vielfalt der in der Möbelindustrie eingesetzten Materialien. Sie reichen von Vollholz über Holzwerkstoffe, Kleber, Lacke und Kunststoffe bis hin zu Metallen, Leder, Textilien oder Schaumstoffen. Selbst wenn eine sortenreine Trennung dieser Materialien gelänge, stellte sich immer noch das Problem, die verschiedenen Plattentypen auseinanderzuhalten, um den meist UF-spezifischen Recyclingverfahren auch nur die Harnstoff-Formaldehydharz-gebundenen Holzwerkstoffe zuführen zu können. Erleichtert wird dieser Umstand durch die Tatsache, daß ca. 90 % aller Spanplatten mit UF-Harzen gebunden sind. Sofern nicht schon bei der Sortierung geschehen, wäre ein Verfahren von Vorteil, welches störende Begleitstoffe wie PVC, schwermetallhaltige Lacke, Chloride oder Borate während des Prozeßablaufs unschädlich macht oder im Anschluß eine einfache Entsorgung ermöglicht.

Jüngste Bestrebungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), bundeseinheitliche Regelungen hinsichtlich der Entsorgung von Holzabfällen zu schaffen, sind gescheitert. Beispielsweise war eine Reglementierung der zur Herstellung von Holzwerkstoffen verwendeten Holzabfälle vorgesehen. Sie sollten unbehandelt sein und keine Lackierungen, Holzschutzmittel oder halogenorganischen Beschichtungen enthalten. So bestehen weiterhin länderunterschiedliche Regelungen. Eine Leitlinie des Ministeriums für Umwelt und Forsten des Landes Rheinland-Pfalz über das Gebrauchtholzrecycling sieht die in Tab. 1 angegebenen Richtwerte für holzfremde Stoffe in Gebrauchtholz vor. Die Angaben beziehen sich auf die Trockensubstanz von Mischproben, die für die stoffliche Verwertung in der Holzwerkstoffindustrie vorgesehen sind.

Sofern die Werte eingehalten bzw. unterschritten werden, gilt die beprobte Charge als "nicht mit Holzschutzmitteln behandelt" sowie als "unerheblich schadstoffbelastet". Die Summe der Störstoffanteile darf, je nach Sortiment, 0,5 % bis 2 % der Masse betragen. Es werden die Sortimente vorgebrochenes Gebrauchtholz, Recyclinghackschnitzel und Recyclingspäne unterschieden, an die wiederum gewisse Anforderungen an die äußere Beschaffenheit (z. B. max. Kantenlänge) gestellt werden, bevor sie in den Verkehr gebracht werden dürfen. Der Aufbereitungsprozeß des Gebrauchtholzes umfaßt die Stufen Sortierung, Zerkleinerung, Reinigung und Klassierung.

| Element/Verbindung | Richtwerte [mg/kg] |
|---------------------------|---------------------------|
| Arsen (As) | 2 |
| Kupfer (Cu) | 20 |
| Quecksilber (Hg) | 0,4 |
| Blei (Pb) | 30 |
| Chrom (Cr) | 30 |
| Chlor (Cl) | 600 |
| Fluor (F) | 100 |
| Pentachlorphenol (PCP) | 5 |
| Teeröle (Benzo-(a)-pyren) | 0,5 |

Tab. 1: Richtwerte für holzfremde Stoffe in Gebrauchtholzzyklaten für die stoffliche Verwertung (Ministerium für Umwelt und Forsten des Landes Rheinland-Pfalz 1998)

Ein für den Schutz des Verbrauchers weitaus bedeutenderer Aspekt, nämlich die Festsetzung zulässiger Höchstwerte für diejenigen Holzwerkstoffe, die mit Anteilen an Gebrauchtholz hergestellt und in den Verkehr gebracht werden sollen, blieb bei den bisherigen Bestrebungen nahezu unberücksichtigt.

4 Material und Methoden

4.1 Untersuchungsmaterial

Als Untersuchungsmaterial wurden handelsübliche UF-gebundene Span- und MDF-Rohplatten sowie isocyanatgebundene (PMDI-gebundene) Rohspanplatten in V100-Qualität herangezogen. Die Platten wurden direkt von den Herstellern bezogen. Weiterhin wurden reine Kiefernmittelschichtspäne sowie ein Gemisch aus Nadelholzmittelschichtspänen und Nadelholzfäsern (für MDF) in die Untersuchungen einbezogen. An den Platten wurden die in der Tab. 2 aufgeführten Parameter erhoben. Die hierfür angewendeten Methoden sind in den nächsten Abschnitten ausführlich beschrieben.

| Parameter | Einheit | UF-MDF | UF-Spanplatte | PMDI-Spanplatte |
|--------------------------------------|----------------------|--------|---------------|-----------------|
| Platten-Solldicke | [mm] | 19 | 18 | 19 |
| Rohdichte | [g/cm ³] | 0,75 | 0,65 | 0,70 |
| bei Ausgleichsfeuchte | [%] | 8,13 | 9,34 | 10,62 |
| Formaldehydabgabe | | | | |
| Prüfkammerwert | [ppm] | 0,06 | 0,07 | 0,02 |
| WKI-3h-Wert | [mg/kg atro Probe] | 3,67 | 4,24 | 0,44 |
| WKI-24h-Wert | [mg/kg atro Probe] | 43,43 | 62,42 | 4,57 |
| pH-Wert der 2h-Kaltwasserextrakte | ----- | 5,40 | 4,81 | 5,23 |
| Stickstoffgehalt | [%] | 4,58 | 4,28 | 0,42 |
| Pentosengehalt | [%] | 6,02 | 10,91 | 9,20 |
| Aschegehalt | [%] | 0,32 | 0,93 | 0,56 |
| Sandgehalt | [%] | 0,02 | 0,15 | 0,16 |
| Ligningehalt | [%] | 25,99 | 25,03 | 30,82 |
| Querzugfestigkeit | [N/mm ²] | 0,83 | 0,55 | 0,60 |
| Biegefestigkeit | [N/mm ²] | 41,12 | 15,03 | 13,37 |
| Dickenquellung | | | | |
| nach 2 h | [%] | 0,43 | 0,99 | 1,66 |
| nach 24 h | [%] | 3,86 | 8,77 | 5,12 |

Tab. 2: Charakterisierung des Untersuchungsmaterials

4 Material und Methoden

4.1 Untersuchungsmaterial

Als Untersuchungsmaterial wurden handelsübliche UF-gebundene Span- und MDF-Rohplatten sowie isocyanatgebundene (PMDI-gebundene) Rohspanplatten in V100-Qualität herangezogen. Die Platten wurden direkt von den Herstellern bezogen. Weiterhin wurden reine Kiefernmittelschichtspäne sowie ein Gemisch aus Nadelholzmittelschichtspänen und Nadelholzfäsern (für MDF) in die Untersuchungen einbezogen. An den Platten wurden die in der Tab. 2 aufgeführten Parameter erhoben. Die hierfür angewendeten Methoden sind in den nächsten Abschnitten ausführlich beschrieben.

| Parameter | Einheit | UF-MDF | UF-Spanplatte | PMDI-Spanplatte |
|--------------------------------------|----------------------|--------|---------------|-----------------|
| Platten-Solldicke | [mm] | 19 | 18 | 19 |
| Rohdichte | [g/cm ³] | 0,75 | 0,65 | 0,70 |
| bei Ausgleichsfeuchte | [%] | 8,13 | 9,34 | 10,62 |
| Formaldehydabgabe | | | | |
| Prüfkammerwert | [ppm] | 0,06 | 0,07 | 0,02 |
| WKI-3h-Wert | [mg/kg atro Probe] | 3,67 | 4,24 | 0,44 |
| WKI-24h-Wert | [mg/kg atro Probe] | 43,43 | 62,42 | 4,57 |
| pH-Wert der 2h-Kaltwasserextrakte | ----- | 5,40 | 4,81 | 5,23 |
| Stickstoffgehalt | [%] | 4,58 | 4,28 | 0,42 |
| Pentosengehalt | [%] | 6,02 | 10,91 | 9,20 |
| Aschegehalt | [%] | 0,32 | 0,93 | 0,56 |
| Sandgehalt | [%] | 0,02 | 0,15 | 0,16 |
| Ligningehalt | [%] | 25,99 | 25,03 | 30,82 |
| Querzugfestigkeit | [N/mm ²] | 0,83 | 0,55 | 0,60 |
| Biegefestigkeit | [N/mm ²] | 41,12 | 15,03 | 13,37 |
| Dickenquellung | | | | |
| nach 2 h | [%] | 0,43 | 0,99 | 1,66 |
| nach 24 h | [%] | 3,86 | 8,77 | 5,12 |

Tab. 2: Charakterisierung des Untersuchungsmaterials

4.2 Thermohydrolytische und chemische Aufschlüsse

Thermohydrolytische Aufschlüsse erfolgten nur mit Wasser und ohne Chemikalien. Bei chemischen Aufschlüssen wurde Natriumhydroxid (NaOH) zugegeben. Die zugegebene Menge an NaOH wurde auf die trockene Span- bzw. Faserplattenmenge bezogen:

$$\text{NaOH [\%]} = \frac{\text{NaOH (fest) [g]} \cdot 100}{\text{Span - /Faserplattenmenge (atro) [g]}}$$

Die Aufschlüsse wurden wie folgt durchgeführt:

Zerkleinerte Span- oder Faserplatten wurden in einen Druckbehälter (Autoklav) eingebracht, mit Wasser und ggf. mit NaOH versetzt und für eine bestimmte Zeit bei einer bestimmten Temperatur aufgeschlossen. Die Kochdauer lag bei 2 h, 4 h und 6 h und versteht sich exklusive Aufheiz- und Abkühlzeit. Die Kochtemperaturen lagen bei 180°C und 200°C.

Hochdruckautoklaven

Bei den Geräten (Abb. 3, unten) handelt es sich um Sonderanfertigungen der Firma Zirbus (Bad Grund, BRD). Die Behälter fassen Volumina von 20 l bzw. 50 l und haben Öffnungen von 20 cm bzw. 25 cm im Durchmesser. Am Deckel sind außer dem Druck- und Unterdruckmonometer zwei Oliven angebracht. Mit der einen können nach erfolgter Kochung der Restdruck und die entweichenden Gase abgeleitet werden, die andere bietet die Möglichkeit, vor Aufschlußbeginn ein Vakuum von bis zu 1 bar Unterdruck im Behälter zu erzeugen, um die Aufheizphase zu verkürzen. Am Schalterpult können Kochtemperatur, Kochdauer und Abkühltemperatur eingestellt werden. Der 20 l Autoklav schwenkt während des Arbeitsprozesses permanent von seiner Ausgangsstellung über Kopf bis zu einem Winkel von ca. 200 Grad und dann wieder zurück in seine Ausgangsstellung. Der 50 l Autoklav dreht ohne Schwenkbegrenzung permanent um 360 Grad. Die Kühlung wird nach Ablauf der Kochdauer aktiviert und erfolgt mit Leitungswasser über eine Kühlschlange, die um den Behälter verläuft. Durch die Kühlung werden die Arbeitszyklen erheblich verkürzt, so daß ca. 1 h nach Beendigung der Kühlperiode der Autoklav geöffnet und mit der Weiterbearbeitung des Aufschlußgutes begonnen werden kann. Dieses weist dann eine Temperatur von ca. 50°C auf.

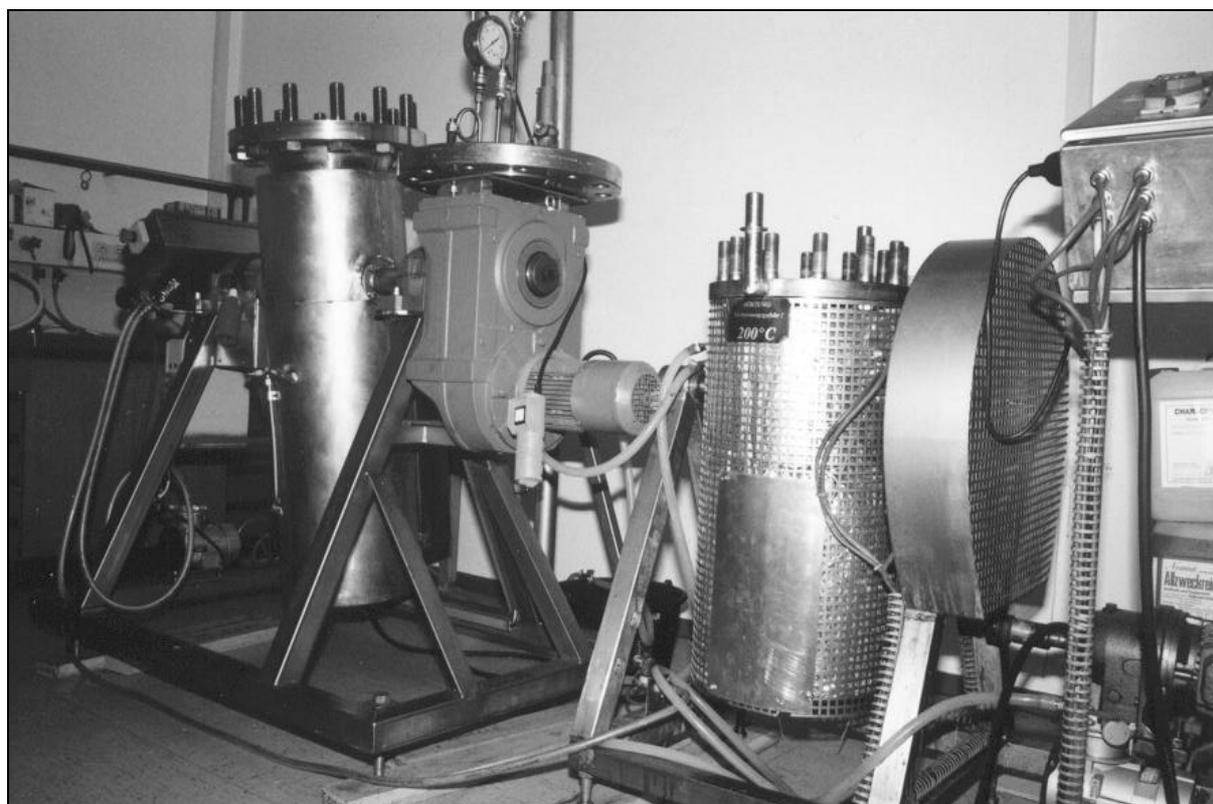
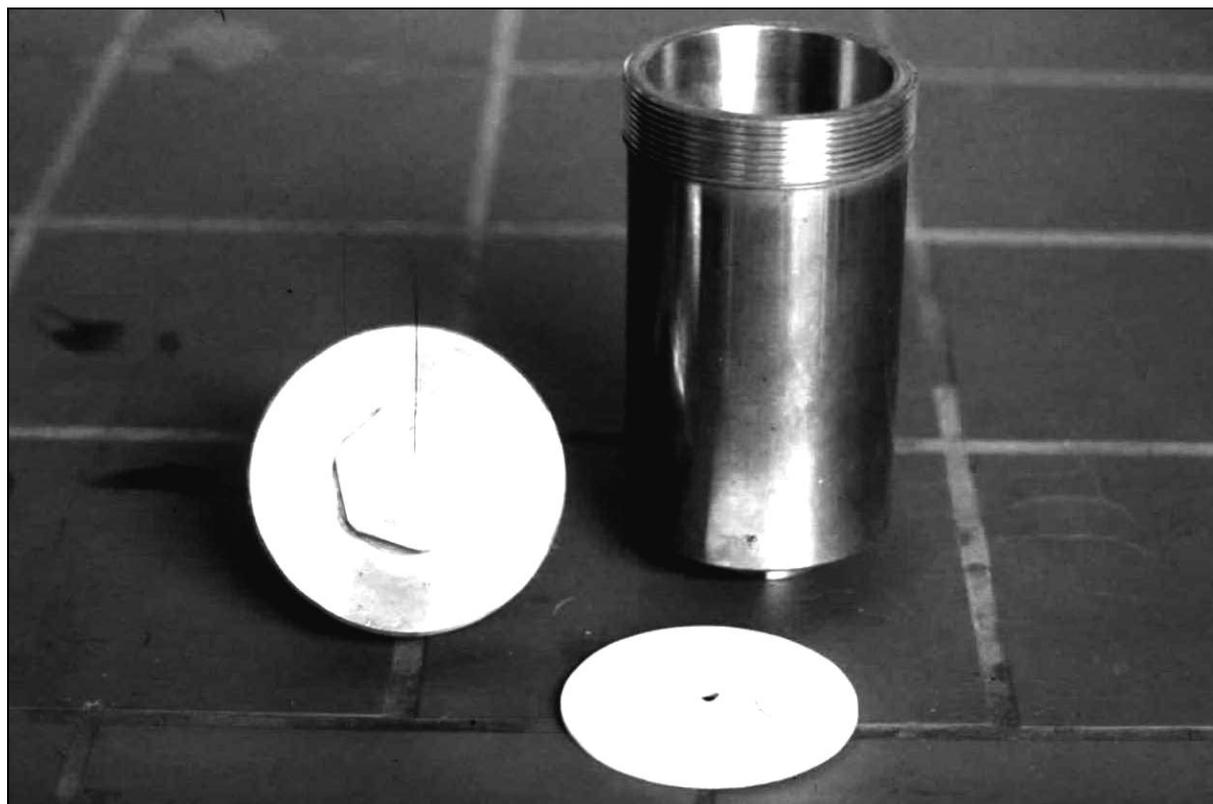


Abb. 3: Hochdruckautoklaven

oben: 400 ml, unten rechts: 20 l (Zirbus HDA 20/30), unten links: 50 l (Zirbus HDA 25/40)

Nach erfolgter Wasserkühlung auf eine Solltemperatur von 20°C benötigte der geschlossene Autoklav weitere 15 - 20 h bis zum Erreichen der Raumtemperatur. Grundsätzlich sind zwei Arten von Aufschlüssen zu unterscheiden:

- Kleinaufschlüsse in 400 ml Autoklaven
- Großaufschlüsse im 50 l Autoklaven

Bei Großaufschlüssen erfolgt die Wärmeübertragung auf den aufzuschließenden Stoff durch die im Mantel des Behälters eingegossene elektrische Heizung direkt auf das Kochgut. Bei Kleinaufschlüssen werden neun kleine Autoklaven von einem Trägergestell aufgenommen, welches in den 20 l Behälter eingebracht wird. Dazu wird ca. 1 l Wasser gegeben, das durch Erhitzen in Wasserdampf übergeht und das Gestell indirekt erwärmt. Da die Temperatur im Mantel des großen Behälters gemessen wird und bei der indirekten Wärmeübertragung mit Verlusten zu rechnen ist, wurde die Temperatur bei Kleinaufschlüssen empirisch von 180°C auf 200°C heraufgesetzt, um eine Vergleichbarkeit zum Großaufschluß zu gewährleisten. Sinn der Kleinkochungen war es, mit wenig Aufwand ein möglichst breites Variantenspektrum abzudecken. Von jeder Variante wurden parallel Aufschlüsse durchgeführt. Das Aufschlußverfahren läuft in folgenden Schritten ab:

1. Vorzerkleinern

Die plattenförmigen Proben wurden mittels Kreissäge in Klötzchen des Formates 2,5 cm x 2,5 cm x Plattendicke eingeschnitten. Dieser etwas aufwendige Weg wurde zum einen gewählt, um zu gewährleisten, daß sich die Proben von ihren Abmessungen sowohl für den kleinen als auch für den großen Autoklaven eignen, ohne daß sie sich beim Aufschluß durch Quellung verkanten. Zum anderen wurde eine gleichbleibende Angriffsfläche gewährleistet. Zudem mußten die Proben ohnehin für einige Untersuchungen auf dieses Format gebracht werden. Probeaufschlüsse an maschinell vorgebrochenem Material mit größeren und unregelmäßigeren Kantenlängen lieferten dem gesägten Material vergleichbare Faserstoffqualitäten in bezug auf ihre chemischen Eigenschaften.

2. Einbringen von Material, Wasser und Chemikalien

Bei Großaufschlüssen wurde 5 kg atro Material auf 0,1 g genau und bei Kleinaufschlüssen 50 g atro Material auf 0,01 g genau eingewogen. Die Chemikalienmenge wurde auf 0,01 g

genau eingewogen und ist in den Ergebnistabellen und Abbildungen als Prozentwert angegeben, der sich auf die atro Probenmenge an Platten bezieht. Bei der Wassermenge wurde der Feuchtegehalt des Materials berücksichtigt. Bei allen Aufschlüssen wurde ein Flottenverhältnis zwischen Probenmaterial (atro) zu Wasser von 1 : 4 gewählt.

3. Einstellen von Kochtemperatur und Kochdauer

Am Schaltpult wurden die Kochtemperatur und -dauer des entsprechenden Aufschlusses eingestellt. Die Soll-Abkühltemperatur wurde bei allen Kochungen auf 20°C festgelegt. Nach Verschluss des Deckels und Anlegen des Vakuums wurden die Kühlwasser- und Stromzufuhr etc. eingeschaltet.

4. Ausschleudern

Nach Beendigung des Aufschlußprozesses wurde das Aufschlußgut bei Großkochungen in einem flüssigkeitsdurchlässigen Sack aufgefangen und in einer Wäscheschleuder (Miele WZ 268) bei 2.800 U/min ausgeschleudert, so daß die Ablauge vom Fasergut getrennt wurde. Bei Kleinkochungen wurde das Aufschlußgut in einen Porzellantrichter (nach DIN 12905) gegeben, abgenutscht und ausgequetscht.

5. Neutralwaschen

Das ausgeschleuderte Fasergut wurde bei Großkochungen samt Sack in eine Wanne gegeben und mit Leitungswasser neutralgewaschen. Bei Kleinkochungen verblieb das Material im o. g. Trichter und wurde in diesem neutralgewaschen. In Fällen, wo das Alkali dem Aufschlußgut hartnäckig anhaftete, wurde zur schnelleren Erreichung des Neutralpunktes etwas verdünnte Essigsäure hinzugegeben. Das Neutralwaschen sollte einerseits bewirken, daß anhaftende Laugenrückstände das Material bei der Lagerung nicht weiter angreifen und andererseits, daß im Material vorhandene Alkalireste bei der Beleimung nicht den Härtungsvorgang des Bindemittels stören.

6. Nachzerkleinern/Entfasern

Eine Nachzerkleinerung des nassen Materials wurde mit einem Ultra-Turrax (Janke & Kunkel T50, mit Dispergierwerkzeug S50N-G45G) bei 10.000 U/min durchgeführt. Dem nassen Material wurde zur besseren Dispergierung noch etwa die 5fache Menge an Wasser zugegeben.

7. Ausschleudern

Vor dem Trocknen wurde das nachzerkleinerte Material nochmals in der o. g. Schleuder zentrifugiert.

8. Trocknen

Das Material wurde für 24 - 48 h bei 50°C im Trocknungsschrank (Memmert ULE 800) getrocknet, so daß sich eine Faserfeuchte von 4 - 10 % (atro-bezogen) einstellte.

9. Auffasern

Vor der Lagerung und Weiterverarbeitung wurde das aus den Großkochungen stammende Material in einer Stiftmühle (Pallmann PXL 18) bei 12.400 U/min aufgefasernt. Das Material aus den Kleinkochungen wurde zur besseren Handhabung bei den chemischen Analysen in einer Schlagkreuzmühle (Retsch SR 2, Siebeinsatz mit 1 mm Lochweite und Conidurlochung) bei 2.810 U/min nachzerkleinert.

10. Lagern

Das Material wurde bis zur Analyse und Weiterverarbeitung in verschlossenen Plastikbeuteln/-säcken bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gelagert.

11. Weiterbehandlung der Ablaugen

Die im Arbeitsschritt 4 gewonnenen Ablaugen wurden durch ein Prüfsieb mit einer Maschenweite von 0,2 mm gesiebt, um sie von evt. Grobstoffen zu reinigen. Anschließend wurden das Gewicht, der pH-Wert, die Pufferkapazität und der Feststoffgehalt ermittelt. Danach wurden die Ablaugen der Großaufschlüsse in einem Rotationsverdampfer (Büchi Rotavapor R-153) bis zu einem Feststoffgehalt zwischen 40 % und 50 % eingeeengt. Auf diese Weise wurde Lagerkapazität eingespart und die Ablaugen glichen sich in ihrem Feststoffgehalt dem des Leimes an, so daß wesentliche Störungen des Wasserhaushaltes der Recyclingplatten ausgeschlossen werden konnten. Bis zur Verarbeitung wurden die Ablaugen bei 4°C im Kühlschrack gelagert. Die aus Kleinkochungen gewonnenen Ablaugen wurden nicht eingedickt, da die Mengen zu gering waren, um sie als Streckmittel einzusetzen.

4.3 Thermische Behandlung

Bei der thermischen Behandlung wurde mechanisch zerkleinertes Probenmaterial, welches ggf. auch fraktioniert wurde (s. Kap. 4.4), in einen Hochdruckautoklaven eingebracht und bei Temperaturen von 140°C und 160°C für 1 h, 3 h und 6 h (exklusive Aufheiz- und Abkühlphase) behandelt. I. d. R. wurden dabei ca. 20 g lutro Probe in einen 400 ml Autoklaven eingebracht und im Trocknungsschrank erhitzt. Bei größeren Mengen wurde dementsprechend der 20 l oder 50 l Autoklav verwendet und 2 kg bzw. 5 kg Material eingewogen (s. Abb. 3).

4.4 Mechanische Zerkleinerung und Fraktionierung

Bei der mechanischen Zerkleinerung wurden die Platten mit der Kreissäge in 5 cm breite Streifen eingeschnitten und anschließend in einem schnell-rotierenden Brecher (Electra Industrie, 15 mm Siebmaschenweite) zerkleinert. Die zerkleinerten Proben wurden fraktioniert und zur Herstellung von Laborplatten verwendet. Bei einigen Varianten wurden die fraktionierten Proben vor der Plattenherstellung thermisch behandelt (s. Kap. 4.3).

Die Fraktionierung erfolgte mit einem Retsch-Fraktionierer (Modell KS 100). Hierzu wurden entweder mechanisch zerkleinerte Platten oder industriell gefertigte Späne auf das oberste Sieb gegeben und auf der höchsten Stufe für 8 min geschüttelt. Die Maschenweite der Siebe betrug 1 mm und 4 mm. Die 1 - 4 mm Fraktion entspricht in ihren Abmessungen (nicht zwingenderweise in der Spanform) in etwa denen industrieller Späne.

4.5 Herstellung von Laborplatten

Es wurden vier Plattengrundtypen auf einer Joos-Laborpresse (Typ HP-S 200) unter den in Tab. 3 aufgeführten Versuchsbedingungen hergestellt:

- UF-gebundene Recyclingplatten mit gestaffeltem Anteil an mechanisch zerkleinertem und thermisch behandeltem UF-Plattenmaterial
- PF-gebundene Recyclingplatten mit gestaffeltem Anteil an mechanisch zerkleinertem und thermisch behandeltem UF-Plattenmaterial

4.3 Thermische Behandlung

Bei der thermischen Behandlung wurde mechanisch zerkleinertes Probenmaterial, welches ggf. auch fraktioniert wurde (s. Kap. 4.4), in einen Hochdruckautoklaven eingebracht und bei Temperaturen von 140°C und 160°C für 1 h, 3 h und 6 h (exklusive Aufheiz- und Abkühlphase) behandelt. I. d. R. wurden dabei ca. 20 g lutro Probe in einen 400 ml Autoklaven eingebracht und im Trocknungsschrank erhitzt. Bei größeren Mengen wurde dementsprechend der 20 l oder 50 l Autoklav verwendet und 2 kg bzw. 5 kg Material eingewogen (s. Abb. 3).

4.4 Mechanische Zerkleinerung und Fraktionierung

Bei der mechanischen Zerkleinerung wurden die Platten mit der Kreissäge in 5 cm breite Streifen eingeschnitten und anschließend in einem schnell-rotierenden Brecher (Electra Industrie, 15 mm Siebmaschenweite) zerkleinert. Die zerkleinerten Proben wurden fraktioniert und zur Herstellung von Laborplatten verwendet. Bei einigen Varianten wurden die fraktionierten Proben vor der Plattenherstellung thermisch behandelt (s. Kap. 4.3).

Die Fraktionierung erfolgte mit einem Retsch-Fraktionierer (Modell KS 100). Hierzu wurden entweder mechanisch zerkleinerte Platten oder industriell gefertigte Späne auf das oberste Sieb gegeben und auf der höchsten Stufe für 8 min geschüttelt. Die Maschenweite der Siebe betrug 1 mm und 4 mm. Die 1 - 4 mm Fraktion entspricht in ihren Abmessungen (nicht zwingenderweise in der Spanform) in etwa denen industrieller Späne.

4.5 Herstellung von Laborplatten

Es wurden vier Plattengrundtypen auf einer Joos-Laborpresse (Typ HP-S 200) unter den in Tab. 3 aufgeführten Versuchsbedingungen hergestellt:

- UF-gebundene Recyclingplatten mit gestaffeltem Anteil an mechanisch zerkleinertem und thermisch behandeltem UF-Plattenmaterial
- PF-gebundene Recyclingplatten mit gestaffeltem Anteil an mechanisch zerkleinertem und thermisch behandeltem UF-Plattenmaterial

4.3 Thermische Behandlung

Bei der thermischen Behandlung wurde mechanisch zerkleinertes Probenmaterial, welches ggf. auch fraktioniert wurde (s. Kap. 4.4), in einen Hochdruckautoklaven eingebracht und bei Temperaturen von 140°C und 160°C für 1 h, 3 h und 6 h (exklusive Aufheiz- und Abkühlphase) behandelt. I. d. R. wurden dabei ca. 20 g lutro Probe in einen 400 ml Autoklaven eingebracht und im Trocknungsschrank erhitzt. Bei größeren Mengen wurde dementsprechend der 20 l oder 50 l Autoklav verwendet und 2 kg bzw. 5 kg Material eingewogen (s. Abb. 3).

4.4 Mechanische Zerkleinerung und Fraktionierung

Bei der mechanischen Zerkleinerung wurden die Platten mit der Kreissäge in 5 cm breite Streifen eingeschnitten und anschließend in einem schnell-rotierenden Brecher (Electra Industrie, 15 mm Siebmaschenweite) zerkleinert. Die zerkleinerten Proben wurden fraktioniert und zur Herstellung von Laborplatten verwendet. Bei einigen Varianten wurden die fraktionierten Proben vor der Plattenherstellung thermisch behandelt (s. Kap. 4.3).

Die Fraktionierung erfolgte mit einem Retsch-Fraktionierer (Modell KS 100). Hierzu wurden entweder mechanisch zerkleinerte Platten oder industriell gefertigte Späne auf das oberste Sieb gegeben und auf der höchsten Stufe für 8 min geschüttelt. Die Maschenweite der Siebe betrug 1 mm und 4 mm. Die 1 - 4 mm Fraktion entspricht in ihren Abmessungen (nicht zwingenderweise in der Spanform) in etwa denen industrieller Späne.

4.5 Herstellung von Laborplatten

Es wurden vier Plattengrundtypen auf einer Joos-Laborpresse (Typ HP-S 200) unter den in Tab. 3 aufgeführten Versuchsbedingungen hergestellt:

- UF-gebundene Recyclingplatten mit gestaffeltem Anteil an mechanisch zerkleinertem und thermisch behandeltem UF-Plattenmaterial
- PF-gebundene Recyclingplatten mit gestaffeltem Anteil an mechanisch zerkleinertem und thermisch behandeltem UF-Plattenmaterial

- PF-gebundene Platten mit gestaffeltem Anteil an Recyclingmaterial aus chemischen Aufschlüssen
- PF-gebundene Platten, deren Leim mit gestaffeltem Anteil an Ablauge aus chemischen Aufschlüssen gestreckt wurde

| | |
|---|------------------------|
| Soll-Rohdichte | 0,70 g/cm ³ |
| Solldicke (nach Schleifen) | 19 mm |
| Plattenformate (nach Streuung und Vorverdichtung) | |
| Platten ohne Biegefestigkeitsprüfung | 45cm x 45cm |
| Platten mit Biegefestigkeitsprüfung | 55cm x 55 cm |
| Anzahl der Schichten | 1 |
| Preßzeit (exklusive Schließen und Öffnen) | |
| UF-Platten | 13 s/mm |
| PF-Platten | 19 s/mm |
| Preßtemperatur | 190°C |
| Leimmenge (Festleim bezogen auf atro Späne/Fasern) | |
| UF-Platten | 10 % |
| PF-Platten (PF-Leim, ggf. inklusive Ablauge) | 8 % |
| Härtungsbeschleuniger (Festhärter bezogen auf Festleim) | |
| UF-Platten (Ammoniumsulfat als 25 %ige Lösung) | 3 % |
| PF-Platten (Kaliumcarbonat als 50 %ige Lösung) | 3 % |

Tab. 3: Versuchsbedingungen für die Herstellung von Laborplatten

Als UF-Leim wurde BASF K 471 mit 66 % Feststoffgehalt und als PF-Leim Bakelite 1279 V mit 48 % Feststoffgehalt und einem Alkaligehalt von < 10 % verwendet. Die Platten wurden nach dem Pressen für 24 h bei 40°C im Trocknungsschrank gelagert. Außer den selbsthergestellten Recyclingspänen und -fasern wurden industrieübliche Späne und Fasern eingesetzt. Je Variante wurden ein bis zwei Platten hergestellt. Angaben über den spezifischen Preßdruck können nicht gemacht werden, da mit Distanzleisten gearbeitet und die Presse auf Maximaldruck gefahren wurde.

4.6 Chemische Untersuchungsmethoden

Unter den chemischen Untersuchungsmethoden werden im folgenden die Bestimmung der Ammoniakabgabe, des Asche- und Sandgehaltes, der Formaldehydabgabe, des Ligningehaltes, des Pentosangehaltes, des pH-Wertes, der Pufferkapazität und des Stickstoffgehaltes näher beschrieben.

4.6.1 Ammoniakabgabe

Die Ammoniakabgabe wurde nach der Indophenolmethode in Anlehnung an Bergmeyer (1970) bestimmt. Hierzu wurden von der Absorptionslösung der Formaldehydbestimmung nach der "Flaschen-Methode" (s. Kap. 4.6.3) 0,2 ml in ein Reagenzglas abpipettiert und mit 5 ml Phenol-Nitroprussidlösung und 5 ml Hypochloritlösung versetzt. Das Reagenzglas wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, geschüttelt und für 30 min bei 37°C im Schüttelwasserbad stehen gelassen. Anschließend wurde die Extinktion am Spektralphotometer bei 630 nm gemessen und die zugehörige Konzentration aus der Kalibrierkurve ermittelt. Beim Blindversuch wurde anstelle der Absorptionslösung entionisiertes Wasser verwendet. Die Analysen erfolgten als Doppelbestimmungen. Die Ammoniakabgabe wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Ammoniakabgabe [mg/100 g atro Einwaage]} = \frac{\text{Konz. der Absorptionslösung [mg/ml]} \cdot 500}{\text{atro Probeneinwaage [g]}}$$

4.6.2 Asche- und Sandgehalt

Für die Bestimmung des Asche- und Sandgehaltes wurden die Platten mittels einer Kreissäge in dünne Streifen geschnitten und in einer Schlagkreuzmühle zerkleinert. Anschließend wurden ca. 10 g (lutro) des zerkleinerten Materials in einen Quarztiegel auf 0,001 g genau eingewogen und bei 550°C im Muffelofen solange verascht, bis eine weißliche ausgeglühte Asche vorlag. Nach Abkühlung im Exsikkator wurden die Tiegel mit der Asche ausgewogen. Danach wurde die Asche mit 20 ml ca. 18,5 %iger Salzsäure versetzt und aufgekocht. Nach Erkalten wurde die Lösung vorsichtig abdekantiert, ohne den Bodensatz mit auszugießen. Daraufhin wurde der Tiegelinhalt noch dreimal mit destilliertem Wasser nachgewaschen, um

alle gelösten Bestandteile zu entfernen. Zuletzt wurde dem zurückbleibenden säureunlöslichen Anteil der Asche (= Sand) im Muffelofen die Feuchte entzogen und dann ausgewogen. Die Analysen erfolgten als Doppelbestimmung. Der Asche- und Sandgehalt wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Aschegehalt [\%]} = \frac{\text{Aschegewicht [g]} \cdot 100}{\text{atro Probeneinwaage [g]}}$$

$$\text{Sandgehalt [\%]} = \frac{\text{Sandgewicht [g]} \cdot 100}{\text{atro Probeneinwaage [g]}}$$

4.6.3 Formaldehydabgabe

Die Formaldehydabgabe der Platten wurde nach prEN 717-1 "Prüfkammer-Methode" und nach EN 717-3 "Flaschen-Methode" durchgeführt.

In einigen Versuchsabschnitten wurde die EN-717-3, den Fragestellungen entsprechend, in folgenden Punkten abgewandelt:

- Verlängerung der Versuchsdauer auf 24 h und 48 h
- der Versuchstemperatur auf 100°C oder 150°C, wobei anstelle der PE-Flaschen Edelstahlautoklaven verwendet wurden
- Verminderung der Einwaage auf ca. 2 g, unter Verwendung von Tee-Eiern

4.6.4 Ligningehalt

Die Bestimmung des Ligningehaltes erfolgte in Anlehnung an Halse (1926) als Doppelbestimmung. Abweichend von der Bestimmung wurden die Proben zuvor nicht extrahiert, da der Einfluß der Extraktion sich als geringfügig erwies. Außerdem blieb der Silikatgehalt unberücksichtigt, da Stichproben ergaben, daß er weit unter 0,1 % lag und im Hinblick auf den Ligningehalt vernachlässigt werden konnte.

Etwa 1 g Lignin, das in einer Ultra-Zentrifugalmühle (Retsch ZM 100, Siebeinsatz mit 0,08 mm Lochweite und Conidurlochung) bei 18.000 U/min zu Holzmehl vermahlene Probe wurde in einem 250 ml Erlenmeyerkolben mit 50 ml 37 %iger Salzsäure versetzt und für 15 min stehengelassen. Anschließend wurden 5 ml 97 %iger Schwefelsäure hinzugefügt und die Probe gut durchmischt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, dann in ein 1.000 ml Becherglas überführt und mit entionisiertem Wasser auf etwa 500 ml aufgefüllt. Die Suspension wurde 10 min gekocht und danach über einen getrockneten Filtertiegel (Porosität 3 - 4) abgesaugt. Das Filtrat wurde bis zur Neutralität mit heißem Wasser gespült, anschließend bei 105°C über Nacht getrocknet und nach Abkühlung im Exsikkator ausgewogen. Der Ligningehalt wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Ligningehalt [\%]} = \frac{\text{atro Ligningewicht [g]} \cdot 100}{\text{atro Probeneinwaage [g]}}$$

4.6.5 Pentosengehalt

Die Bestimmung des Pentosengehaltes erfolgte nach einem von Jayme und Büttel (1968) beschriebenen Verfahren (Nr. 3) als Doppelbestimmung. Dabei wird aus Pentosanen bzw. Pentosen Furfurol unter dem Einfluß von Mineralsäure und Hitze gebildet, das anschließend quantitativ bestimmt wird.

Apparatur

Die Apparatur setzt sich aus einer Pilzheizhaube, einem 500 ml Rundkolben sowie einem Destillieraufsatz mit einem 100 ml Tropftrichter zusammen. Der Destillieraufsatz ist durch einen Kugelgelenkschliff mit einem Kugelkühler verbunden. Das furfurolhaltige Destillat wird in einem 250 ml Meßzylinder aufgefangen.

Destillation

Für die Destillation wurde eine 2 g atro entsprechende Probenmenge in einen 500 ml Rundkolben eingewogen, mit 200 ml bromfreier 3,2 N Bromwasserstoffsäure versetzt und zum Kochen gebracht. Innerhalb von 30 min wurden 90 ml des Rundkolbeninhaltes überdestilliert. Die 90 ml des Destillats wurden durch Zugabe entionisierten Wassers über den Tropftrichter ersetzt. Nach 60 min Kochen der Probe wurden weitere 90 ml überdestilliert,

erneut Wasser zugefügt und die Destillation bis zum Erhalt von 240 ml Destillat fortgesetzt. Das Destillat wurde für die anschließende Titration mit entionisiertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt und gut durchmischt.

Titration

In einem 200 ml Erlenmeyerkolben wurden 50 ml des Destillats mit 30 ml einer Lösung aus Natriumchlorid, Salzsäure und Kaliumbromid (87 ml 37 %ige Salzsäure, 195 g Natriumchlorid und 80 g Kaliumbromid in 1.000 ml Wasser gelöst) und 20 ml einer 0,025 N Kaliumbromatlösung versetzt. 2 min nach Zugabe der Kaliumbromatlösung wurden 20 ml einer 1 m Kaliumjodidlösung und 10 ml einer 4 m Natriumacetatlösung zugegeben. Das überschüssige Bromid-Bromat wurde mit einer 0,025 N Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert, wobei Stärke als Indikator diente. Beim Blindversuch wurde anstelle des furfurolhaltigen Destillats 50 ml entionisiertes Wasser verwendet.

Berechnung

Der Pentosengehalt wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Pentosengehalt [\%]} = \frac{33,03 \cdot (b - a) \cdot N}{\text{atro Probeneinwaage [g]} \cdot 0,878}$$

N = Normalität der Natriumthiosulfatlösung (hier: 0,1)

a = Verbrauch an 0,1 N Natriumthiosulfatlösung beim Versuch in ml

b = Verbrauch an 0,1 N Natriumthiosulfatlösung beim Blindversuch in ml

0,878 = empirisch ermittelte Destillationsausbeute (gemäß Jayme und Büttel, 1968)

4.6.6 pH-Wert

Der pH-Wert wurde an den Ablaugen vor (Kleinaufschlüsse) und ggf. nach dem Eindicken (Großaufschlüsse) 4 min nach Eintauchen der Einstabmeßkette bei Raumtemperatur gemessen (WTW-pH-Meter 526). PH-Werte von kaltwäßrigen Extrakten wurden ebenfalls wie oben beschrieben gemessen. Die pH-Werte, von denen in Kap. 5.1.4 berichtet wird, wurden in der Absorptionslösung der Formaldehydbestimmung (EN 717-3) gemessen.

Für die Bestimmung des pH-Wertes an Platten-, Span- oder Faserproben wurden Kaltwasserextrakte hergestellt. Die Mengenverhältnisse wurden so gewählt, daß sie denen der Aufschlüsse im 400 ml Hochdruckautoklaven entsprachen. Somit wurde eine 50 g atro entsprechende Probenmenge in einem 300 ml Erlenmeyerkolben mit 200 ml Aqua dest. versetzt und für 2 h - 6 h geschüttelt. Aufgrund des hohen Wasseraufnahmevermögens der Kiefernspäne wurde bei diesen die Einwaage halbiert und das Flottenverhältnis auf 1 : 8 erhöht. Der wäßrige Extrakt wurde anschließend abfiltriert. Die Analysen erfolgten als Doppelbestimmung.

4.6.7 Pufferkapazität

Die Pufferkapazität wurde an den Ablaugen, bei Kleinaufschlüssen vor und bei Großaufschlüssen nach dem Eindicken, mit einem automatischen Titriersystem (Schott Titration Controller 1200, mit Kolbenbürette Titronic T110) als Doppelbestimmung ermittelt. Hierzu wurden ca. 10 g Flüssigablauge mit ca. 10 ml Aqua dest. verdünnt und gegen 0,5 m Schwefelsäure titriert. Die Pufferkapazität wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Pufferkapazität [mmol H}_2\text{SO}_4/100 \text{ g Festablauge]} = \frac{\text{Verbrauch an 0,5 m H}_2\text{SO}_4 \text{ [ml]} \cdot 50}{\text{Einwaage Festablauge [g]}}$$

4.6.8 Stickstoffgehalt

Der Stickstoffgehalt wurde in Anlehnung an Merkblatt IV/54/73 des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure (1973) als Doppelbestimmung vorgenommen. Es handelt sich um den Kjeldahl-Aufschluß zur Erfassung des organisch gebundenen Stickstoffs. Die Proben werden mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Katalysator erhitzt, so daß die organischen Substanzen zersetzt werden. Anschließend wird das Gemisch überdestilliert und diejenigen Verbindungen, die ihren Stickstoff unter diesen Reaktionsbedingungen abgegeben haben, werden durch eine titrimetrische Bestimmung des überdestillierten Ammoniaks erfaßt.

Abweichend vom o. g. Merkblatt wurden anstelle des Selen-Reaktionsgemisches zwei sog. Kjeldahl-Tabletten (Merck-Nr. 16469) als Katalysator eingesetzt. Die Probennahme erfolgte

zufällig und wurde auf 1 g luto beschränkt. Die Probe wurde mit 20 ml 98 %iger Schwefelsäure versetzt. Der Aufschluß und die Destillation wurden mit Geräten der Firma Gerhardt durchgeführt (Aufschlußsystem: Kjeldatherm KB 8 S, Wasserdampf-Destillationsapparatur: Vapodest 30). Für die Destillation wurden folgende Größen festgelegt: Zugabe von 70 ml Aqua dest. und 50 ml ca. 30 %iger Natronlauge sowie eine Dauer von 5 min. Anstelle von 0,1 N Schwefelsäure wurde bei der Destillation 0,1 N Salzsäure vorgelegt. Die Berechnung beruht auf der Beziehung, daß 1 ml verbrauchte 0,1 N Salzsäure 1,4 mg Stickstoff entspricht. Der Stickstoffgehalt wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Stickstoffgehalt [\%]} = \frac{(a - b) \cdot 0,14}{\text{atro Probeneinwaage [g]}}$$

a = Verbrauch an 0,1 N Salzsäure beim Versuch in ml

b = Verbrauch an 0,1 N Salzsäure beim Blindversuch in ml

4.7 Physikalische Untersuchungsmethoden

Unter den physikalischen und mechanischen Untersuchungsmethoden werden im folgenden die Ermittlung der Ausbeute, der Biegefestigkeit, der Dickenquellung, des Feuchte- und Feststoffgehaltes, der Querkzugfestigkeit und der Rohdichte näher beschrieben.

4.7.1 Ausbeute

Die Ausbeute wurde für die Größen "Faserstoff" und "Ablauge" erhoben. Bei der Ablaugeausbeute wurde die Chemikalienmenge, die ggf. beim Aufschluß zugegeben wurde, mit berücksichtigt. Die Ablaugeausbeute wurde vor dem Eindicken, die Faserstoffausbeute vor der Auffaserung ermittelt (siehe Kap. 4.2). Durch das Eindicken bzw. die Auffaserung verminderte sich die Ausbeute nur geringfügig. Die Ausbeuten wurden wie folgt berechnet:

$$\text{Faserstoffausbeute [\%]} = \frac{\text{atro Faserstoff [g]} \cdot 100}{\text{atro Probeneinwaage [g]}}$$

$$\text{Ablaugeausbeute [\%]} = \frac{\text{Feststoffgewicht Ablauge [g]} \cdot 100}{\text{atro Probeneinwaage [g]} + \text{Chemikalienmenge (fest) [g]}}$$

zufällig und wurde auf 1 g luto beschränkt. Die Probe wurde mit 20 ml 98 %iger Schwefelsäure versetzt. Der Aufschluß und die Destillation wurden mit Geräten der Firma Gerhardt durchgeführt (Aufschlußsystem: Kjeldatherm KB 8 S, Wasserdampf-Destillationsapparatur: Vapodest 30). Für die Destillation wurden folgende Größen festgelegt: Zugabe von 70 ml Aqua dest. und 50 ml ca. 30 %iger Natronlauge sowie eine Dauer von 5 min. Anstelle von 0,1 N Schwefelsäure wurde bei der Destillation 0,1 N Salzsäure vorgelegt. Die Berechnung beruht auf der Beziehung, daß 1 ml verbrauchte 0,1 N Salzsäure 1,4 mg Stickstoff entspricht. Der Stickstoffgehalt wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Stickstoffgehalt [\%]} = \frac{(a - b) \cdot 0,14}{\text{atro Probeneinwaage [g]}}$$

a = Verbrauch an 0,1 N Salzsäure beim Versuch in ml

b = Verbrauch an 0,1 N Salzsäure beim Blindversuch in ml

4.7 Physikalische Untersuchungsmethoden

Unter den physikalischen und mechanischen Untersuchungsmethoden werden im folgenden die Ermittlung der Ausbeute, der Biegefestigkeit, der Dickenquellung, des Feuchte- und Feststoffgehaltes, der Querkzugfestigkeit und der Rohdichte näher beschrieben.

4.7.1 Ausbeute

Die Ausbeute wurde für die Größen "Faserstoff" und "Ablauge" erhoben. Bei der Ablaugeausbeute wurde die Chemikalienmenge, die ggf. beim Aufschluß zugegeben wurde, mit berücksichtigt. Die Ablaugeausbeute wurde vor dem Eindicken, die Faserstoffausbeute vor der Auffaserung ermittelt (siehe Kap. 4.2). Durch das Eindicken bzw. die Auffaserung verminderte sich die Ausbeute nur geringfügig. Die Ausbeuten wurden wie folgt berechnet:

$$\text{Faserstoffausbeute [\%]} = \frac{\text{atro Faserstoff [g]} \cdot 100}{\text{atro Probeneinwaage [g]}}$$

$$\text{Ablaugeausbeute [\%]} = \frac{\text{Feststoffgewicht Ablauge [g]} \cdot 100}{\text{atro Probeneinwaage [g]} + \text{Chemikalienmenge (fest) [g]}}$$

4.7.2 Ausgleichsfeuchte

Die Ausgleichsfeuchte wurde als atro-bezogene Materialfeuchte nach Klimatisierung bei 20°C/65% rel. Luftfeuchte bis zur Massekonstanz definiert. Die Klimatisierung erfolgte entsprechend Punkt 5.3 der EN 310. Die Materialfeuchte wurde gemäß Kap. 4.7.5 bestimmt.

4.7.3 Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit wurde nach EN 310 bestimmt, wobei die Anzahl der Proben bei den Laborplatten, aufgrund des geringen Plattenformates, auf sieben Stück pro Platte reduziert wurde. Die Biegefestigkeit wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Biegefestigkeit [N/mm}^2\text{]} = \frac{3 \cdot \text{Bruchkraft [N]} \cdot \text{Auflagerabstand [mm]}}{2 \cdot \text{Prüfkörperbreite [mm]} \cdot (\text{Prüfkörperdicke [mm]})^2}$$

4.7.4 Dickenquellung

Die Dickenquellung wurde nach EN 317 bestimmt und wie folgt berechnet:

$$\text{Dickenquellung [\%]} = \frac{(\text{Probendicke (gequollen) [mm]} - \text{Probendicke (klimat.) [mm]}) \cdot 100}{\text{Probendicke (klimatisiert) [mm]}}$$

4.7.5 Feuchte- und Feststoffgehalt

Der Feuchtegehalt wurde nach EN 322 oder mittels eines Feuchtebestimmers (Sartorius MA 30) ermittelt. Es wurden i. d. R. Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Norm wurde synonym auf den Feuchtegehalt von Faserstoffen und den Feststoffgehalt von Ablagen angewendet, wobei die Probeneinwaage auf 1 bis 5 g reduziert wurde. Der Feuchte- und Feststoffgehalt wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Feuchtegehalt [\%]} = \frac{(\text{lutro Probe [g]} - \text{atro Probe [g]}) \cdot 100}{\text{atro Probe [g]}}$$

$$\text{Feststoffgehalt [\%]} = \frac{\text{atro Probe [g]} \cdot 100}{\text{flüssige Probe [g]}}$$

4.7.6 Querkzugfestigkeit

Die Querkzugfestigkeit wurde nach EN 319 bestimmt und wie folgt berechnet:

$$\text{Querkzugfestigkeit [N/mm}^2\text{]} = \frac{\text{Bruchkraft [N]}}{\text{Prüfkörperlänge [mm]} \cdot \text{Prüfkörperbreite [mm]}}$$

4.7.7 Rohdichte

Die Rohdichte wurde nach EN 323 bestimmt und wie folgt berechnet:

$$\text{Rohdichte [g/cm}^3\text{]} = \frac{\text{Probengewicht (klimatisiert) [g]}}{\text{Probenvolumen (klimatisiert) [cm}^3\text{]}}$$

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Thermische Behandlung im 400 ml Autoklaven

Um die Auswirkungen einer Wärmeeinwirkung auf das Ammoniak- und Formaldehydabgabevermögen sowie den pH-Wert zu untersuchen, wurde das Probenmaterial unter den in Kap. 4.3 angegebenen Versuchsbedingungen bei 140°C und 160°C für 1 h, 3 h und 6 h thermisch behandelt (0 h = unbehandelt). Als Vergleich zu den Plattenwerkstoffen wurden industrielle Kiefernspäne, die aus Rundholz hergestellt wurden, in diesen Untersuchungsabschnitt einbezogen. Zuvor wurde die Formaldehydabgabe ohne thermische Behandlung gemessen (Kap. 5.1.1).

5.1.1 Formaldehydabgabe des thermisch unbehandelten Materials

An den unbehandelten, mechanisch zerkleinerten Proben wurde die Formaldehydabgabe im WKI-Flaschentest (in Anlehnung an die EN 717-3) bei 40°C, 100°C und 150°C Versuchstemperatur und bei Versuchsdauern von 3 h, 24 h und 48 h ermittelt. Die Ergebnisse sind im folgenden beschrieben.

40°C Versuchstemperatur (Abb. 4, unten)

Die Ergebnisse in Abb. 4 zeigen, daß die ermittelte Formaldehydabgabe aus den direkt aus Holz gewonnenen Kiefernspänen mit der Verlängerung der Hydrolysedauer bei 40°C im Flaschentest anstieg, dennoch blieb die Formaldehydabgabe der Kiefernholzspäne weit hinter der der Fasern und Späne aus alten Faser- und Spanplatten zurück. Während die Formaldehydabgabe der Kiefernholzspäne nach einer Versuchsdauer von 48 h nur 24 mg/kg erreichte, lagen die Werte für die Fasern und Späne aus den gebrauchten MDF- und Spanplatten nach dem gleichen Zeitraum bei rd. 350 mg/kg bzw. ca. 550 mg/kg.

100°C Versuchstemperatur (Abb. 4, Mitte)

Bei einer Erhöhung der Versuchstemperatur auf 100°C wurde die Differenz in der Formaldehydabgabe zwischen den Kiefernholzspänen zum einen und den Fasern und Spänen aus gebrauchten Faser- und Spanplatten zum anderen im Vergleich zu 40°C Versuchstemperatur besonders deutlich. Nach einer Versuchsdauer von 24 h erreichte die

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Thermische Behandlung im 400 ml Autoklaven

Um die Auswirkungen einer Wärmeeinwirkung auf das Ammoniak- und Formaldehydabgabevermögen sowie den pH-Wert zu untersuchen, wurde das Probenmaterial unter den in Kap. 4.3 angegebenen Versuchsbedingungen bei 140°C und 160°C für 1 h, 3 h und 6 h thermisch behandelt (0 h = unbehandelt). Als Vergleich zu den Plattenwerkstoffen wurden industrielle Kiefernspäne, die aus Rundholz hergestellt wurden, in diesen Untersuchungsabschnitt einbezogen. Zuvor wurde die Formaldehydabgabe ohne thermische Behandlung gemessen (Kap. 5.1.1).

5.1.1 Formaldehydabgabe des thermisch unbehandelten Materials

An den unbehandelten, mechanisch zerkleinerten Proben wurde die Formaldehydabgabe im WKI-Flaschentest (in Anlehnung an die EN 717-3) bei 40°C, 100°C und 150°C Versuchstemperatur und bei Versuchsdauern von 3 h, 24 h und 48 h ermittelt. Die Ergebnisse sind im folgenden beschrieben.

40°C Versuchstemperatur (Abb. 4, unten)

Die Ergebnisse in Abb. 4 zeigen, daß die ermittelte Formaldehydabgabe aus den direkt aus Holz gewonnenen Kiefernspänen mit der Verlängerung der Hydrolysedauer bei 40°C im Flaschentest anstieg, dennoch blieb die Formaldehydabgabe der Kiefernholzspäne weit hinter der der Fasern und Späne aus alten Faser- und Spanplatten zurück. Während die Formaldehydabgabe der Kiefernholzspäne nach einer Versuchsdauer von 48 h nur 24 mg/kg erreichte, lagen die Werte für die Fasern und Späne aus den gebrauchten MDF- und Spanplatten nach dem gleichen Zeitraum bei rd. 350 mg/kg bzw. ca. 550 mg/kg.

100°C Versuchstemperatur (Abb. 4, Mitte)

Bei einer Erhöhung der Versuchstemperatur auf 100°C wurde die Differenz in der Formaldehydabgabe zwischen den Kiefernholzspänen zum einen und den Fasern und Spänen aus gebrauchten Faser- und Spanplatten zum anderen im Vergleich zu 40°C Versuchstemperatur besonders deutlich. Nach einer Versuchsdauer von 24 h erreichte die

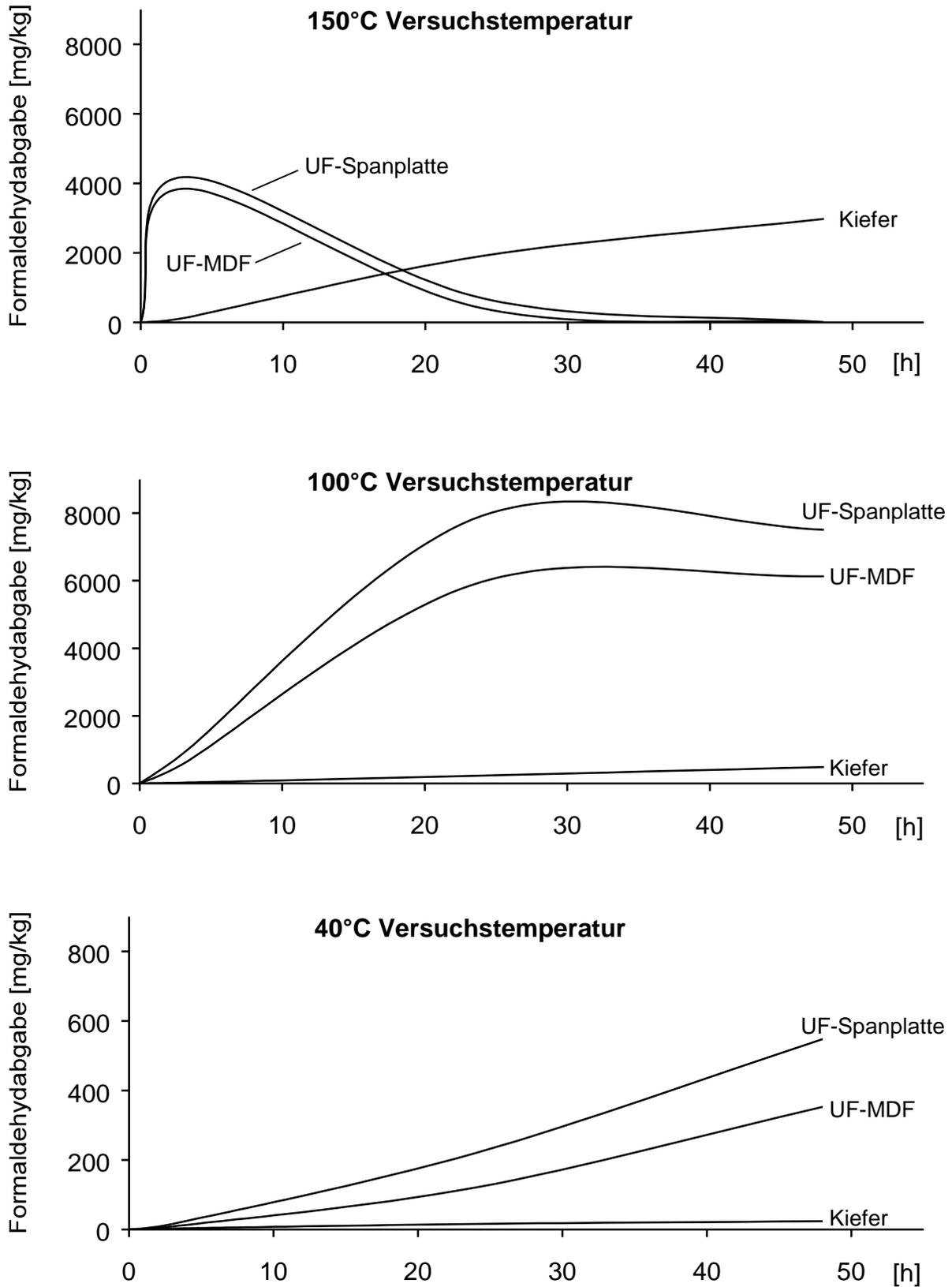


Abb. 4: Formaldehydabgabe von Kiefernspänen sowie von Spänen und Fasern aus UF-MDF- und UF-Spanplatten in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Gemessen nach der WKI-Flaschen-Methode bei Versuchstemperaturen von 40°C (unten), 100°C (Mitte) und 150°C (oben).

Formaldehydabgabe der Kiefernspäne nur rd. 230 mg/kg, während sie für die gebrauchten Spanplattenspäne nach demselben Versuchszeitraum etwa 8.000 mg/kg betrug. Die ermittelte Formaldehydabgabe der gebrauchten MDF-Fasern lag auf hohem Niveau dazwischen. Insgesamt waren die Werte bei 100°C um etwa eine Zehnerpotenz höher als bei einer Versuchstemperatur von 40°C. Zudem war eine deutliche Abweichung in den Kurvenverläufen festzustellen. Sie durchliefen bei 100°C nach einer Versuchsdauer von ca. 30 h ein schwaches Maximum und fielen nach einer Versuchsdauer von 48 h geringfügig ab; hingegen stieg die Formaldehydabgabe bei 40°C linear an. Im Unterschied zum Verhalten der Späne bzw. Fasern aus gebrauchten Span- und Faserplatten hatte die Erhöhung der Versuchstemperatur auf 100°C keine Auswirkung auf den Kurvenverlauf der Formaldehydabgabe von Kiefernspänen. Diese nahm, wie auch bei 40°C Versuchstemperatur, mit fortgesetzter Versuchsdauer stetig zu.

150°C Versuchstemperatur (Abb. 4, oben)

Bei einer weiteren Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 150°C nahm die Formaldehydabgabe der frischen Kiefernholzspäne ebenfalls deutlich zu und erreichte bei einer Versuchsdauer von 24 h knapp 2.000 mg/kg und nach einer Versuchsdauer von 48 h sogar fast 3.000 mg/kg. Demgegenüber nahm die Kurve, die die Formaldehydabgabe von Holzspänen aus alten Spanplatten und Fasern aus alten MDF-Platten zum Ausdruck bringt, einen anderen Verlauf. Hier stieg die Formaldehydabgabe zu Beginn der thermischen Behandlung deutlich an, durchlief ein ausgeprägtes Maximum und fiel wieder signifikant ab. Nach einer Behandlungsdauer von 3 h lag sie für die Späne aus gebrauchten Spanplatten über 4.000 mg/kg, verminderte sich nach 24 h auf ca. 700 mg/kg. Mit fortgesetzter Versuchsdauer sank die Formaldehydabgabe bis an die Nachweisgrenze ab. Die Formaldehydabgabekurve der MDF-Fasern zeigte einen ähnlichen Verlauf. Interessant ist weiterhin die Feststellung, daß bei dieser Behandlungstemperatur die Formaldehydabgabe der Späne aus frischem Holz bereits nach 24 h mehr als doppelt so hoch lag wie die der Späne aus gebrauchten Holzspan- und Holzfasernplatten. Dies läßt die Annahme zu, daß während der thermischen Behandlung bei hohen Temperaturen anscheinend zwei entgegengesetzte Mechanismen zur Wirkung kommen. Zum einen wurden durch den thermohydrolytischen Abbau des Harzes Formaldehyd und Harnstoff gebildet, wodurch die Formaldehydabgabe der Späne bzw. der Fasern zunahm, zum anderen führte der Abbau des Harnstoffs zur Bildung von Ammoniak,

das mit dem Formaldehyd reagierte und zugleich, infolge der Ammoniakbildung, eine Erhöhung des pH-Wertes in der Absorptionslösung im Flaschentest mit sich brachte.

5.1.2 Formaldehydabgabe des thermisch behandelten Materials

In der folgenden Abb. 5 sind die Formaldehydabgabewerte des unbehandelten Materials (0 h) und des thermisch behandelten Materials (für 1 h, 3 h, 6 h bei 140°C und 160°C) dargestellt. Gemessen wurde nach der WKI-Flaschen-Methode bei 40°C und 24 h Versuchsdauer.

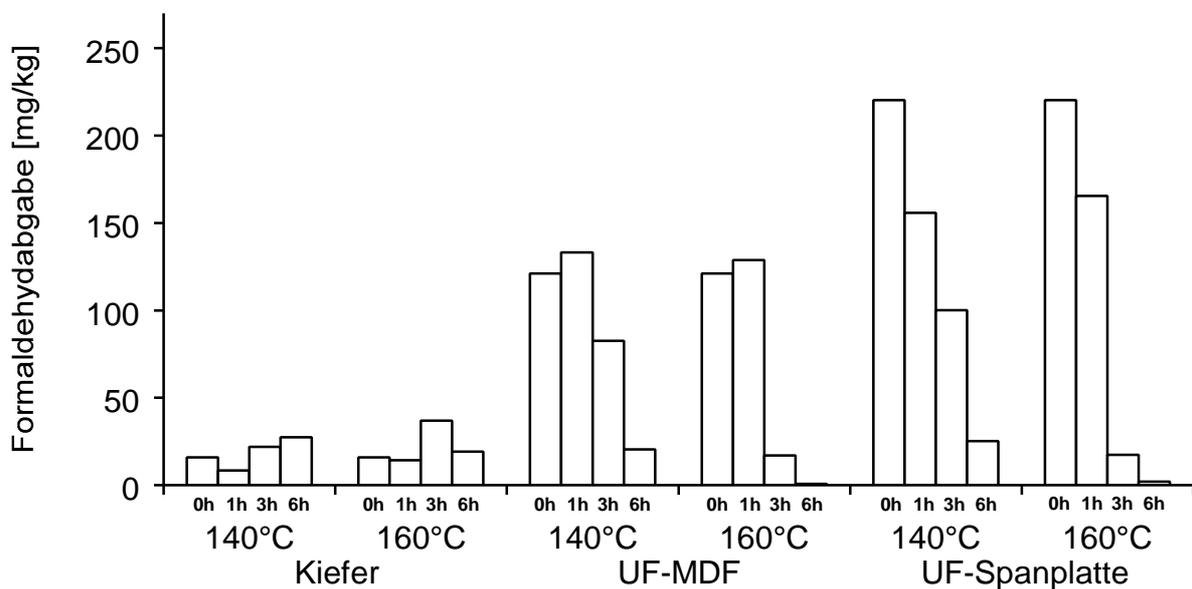


Abb. 5: Formaldehydabgabe nach der WKI-Flaschen-Methode von thermisch behandelten (für 1 h, 3 h, 6 h bei 140°C und 160°C) Kiefernspänen sowie Spänen und Fasern aus UF-gebundenen MDF- und Spanplatten und unbehandelten Proben (0 h)

Es zeigte sich auch hier, daß die Formaldehydabgabe der Kiefernholzspäne eher zunimmt als abnimmt und in Relation zu der der MDF-Fasern und Spanplattenspäne, wie zu erwarten war, immer noch recht niedrig lag. Die Formaldehydabgabewerte der Fasern wiesen nach anfänglichem Anstieg mit zunehmender Behandlungsdauer eine abfallende Tendenz auf. Der Abfall war jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den Spanplattenspänen. Bei diesen war von Beginn an ein Abfall mit fortgesetzter Behandlungsdauer zu beobachten. Hier ist auch ein Unterschied im Verhalten der Fasern und Späne gegenüber dem thermohydrolytischen Abbau über Wasser bei 150°C festzustellen (Abb. 4), wo die Formaldehydabgabe infolge der thermischen Behandlung bis zu einer Behandlungsdauer von 3 h zuerst ansteigt und später

abfällt. Es scheint so zu sein, daß die Bildung von Ammoniak durch die thermische Zersetzung des Harnstoffs der relativ trockenen Späne (6 - 8 % Feuchte) die Formaldehydabgabe zurückdrängt. Dies erklärt auch, warum bereits nach einer Behandlung von 6 h kaum nachweisbare Mengen an Formaldehyd ermittelt werden konnten.

5.1.3 Ammoniakabgabe des thermisch behandelten Materials

Die Werte für die Ammoniakabgabe in Abhängigkeit von der Prüfdauer sind in Abb. 6 zusammengestellt. Wie zu erwarten war, wurden sowohl bei den bei 140°C als auch bei den bei 160°C behandelten Kiefernspänen keine nachweisbaren Mengen an Ammoniak im Flaschentest abgegeben. Bei den MDF-Fasern stieg demgegenüber die Ammoniakabgabe in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer sowohl bei 140°C als auch bei 160°C deutlich an. So lag die Ammoniakkonzentration über 4 g/kg bei 160°C und 6 h Behandlungsdauer. Bei den gebrauchten Spanplattenspänen war ein ähnlicher Trend, wenn auch weniger ausgeprägt, festzustellen. Demnach scheint der Abbau von Harnstoff-Formaldehydharz in Faserplatten weitaus leichter vonstatten zu gehen als in Holzspanplatten. Die Klärung dieses Phänomens soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

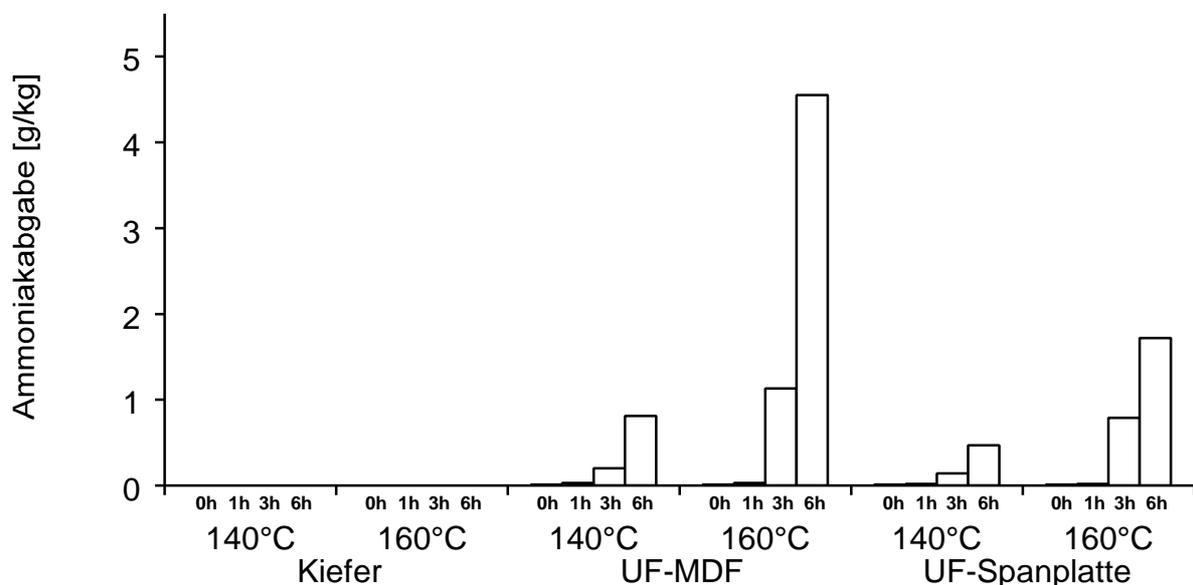
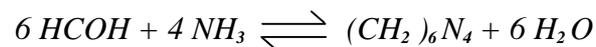


Abb. 6: Ammoniakabgabe von thermisch behandelten (für 1 h, 3 h, 6 h bei 140°C und 160°C) Kiefernspänen sowie Spänen und Fasern aus UF-gebundenen MDF- und Spanplatten und unbehandelten Proben (0 h)

Die relativ hohen Ammoniakmengen, die durch die thermische Zersetzung des Harzes entstanden sind, reichen anscheinend aus, um die durch den Abbau des Harzes freiwerdende Formaldehydmenge abzufangen. Dies erklärt auch den Befund, warum bei Temperaturen von 160°C und nach einer Behandlungsdauer von 6 h kein Formaldehyd mehr nachgewiesen werden konnte. Es darf noch angemerkt werden, daß die Ammoniakmengen, die durch die thermische Behandlung entstehen, weitaus größer sind, als für die Reaktion mit den freiwerdenden Mengen an Formaldehyd unter Bildung von Hexamethylentetramin (Hexa) gemäß folgender Gleichung erforderlich wären (Takaya und Minato 1997):



Darüber hinaus ist festzustellen, daß sich im alkalischen pH-Bereich, der sich durch die Freisetzung von Ammoniak einstellt, Hexa praktisch nicht zersetzt.

5.1.4 pH-Wert des thermisch behandelten Materials

In grundsätzlicher Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Ammoniakabgabe stehen die Resultate der pH-Messungen. Bei 140°C Behandlungstemperatur nahm der pH-Wert der Kiefernspäne geringfügig zu, um mit fortgesetzter Versuchsdauer abzunehmen (Abb. 7).

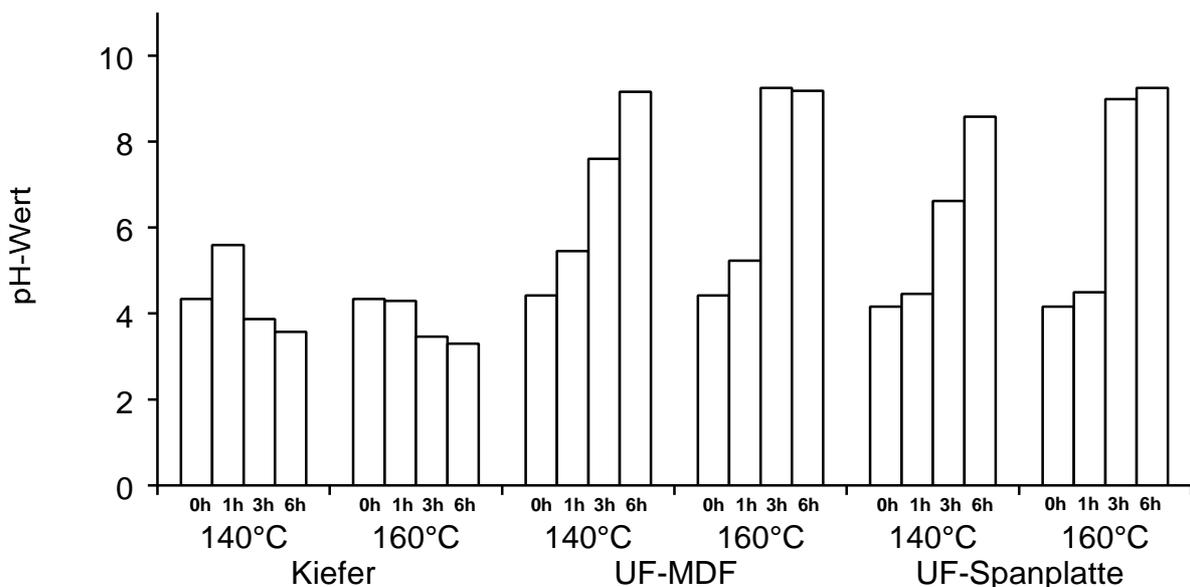


Abb. 7: pH-Werte von thermisch behandelten (für 1 h, 3 h, 6 h bei 140°C und 160°C) Kiefernspänen sowie Spänen und Fasern aus UF-gebundenen MDF- und Spanplatten und unbehandelten Proben (0 h)

Dies ist womöglich darauf zurückzuführen, daß zunächst die freien Säuren im Kiefernholz durch die thermische Behandlung abgegeben wurden, wodurch sich der pH-Wert erhöhte. Im weiteren Verlauf der thermischen Behandlung nahm jedoch der pH-Wert, vermutlich aufgrund der Bildung von Säuren durch Abspaltung von Acetylgruppen, ab (Roffael 1989). Während bei den Kiefernspänen sich die pH-Werte mit nur geringen Unterschieden im Bereich von rd. 3,5 bis etwa 6 bewegten, stiegen die absoluten pH-Werte der Extrakte der gebrauchten Fasern und Späne aus den Holzwerkstoffen von ca. 4 auf über 9 an. Der Anstieg ist auf die Bildung von Ammoniak durch die Zersetzung des Harnstoffs zurückzuführen. Eine Verlängerung der Behandlungsdauer bei 160°C von 3 h auf 6 h blieb auf den pH-Wert ohne bedeutende Auswirkung.

5.1.5 Ausgleichsfeuchte des thermisch behandelten Materials

Da vermutet wurde, daß sich durch die thermische Behandlung die Quellungseigenschaften positiv verändern, sollte dieses durch Messung der Ausgleichsfeuchten nach Klimatisierung bei 20°C und 65 % rel. Luftfeuchte überprüft werden.

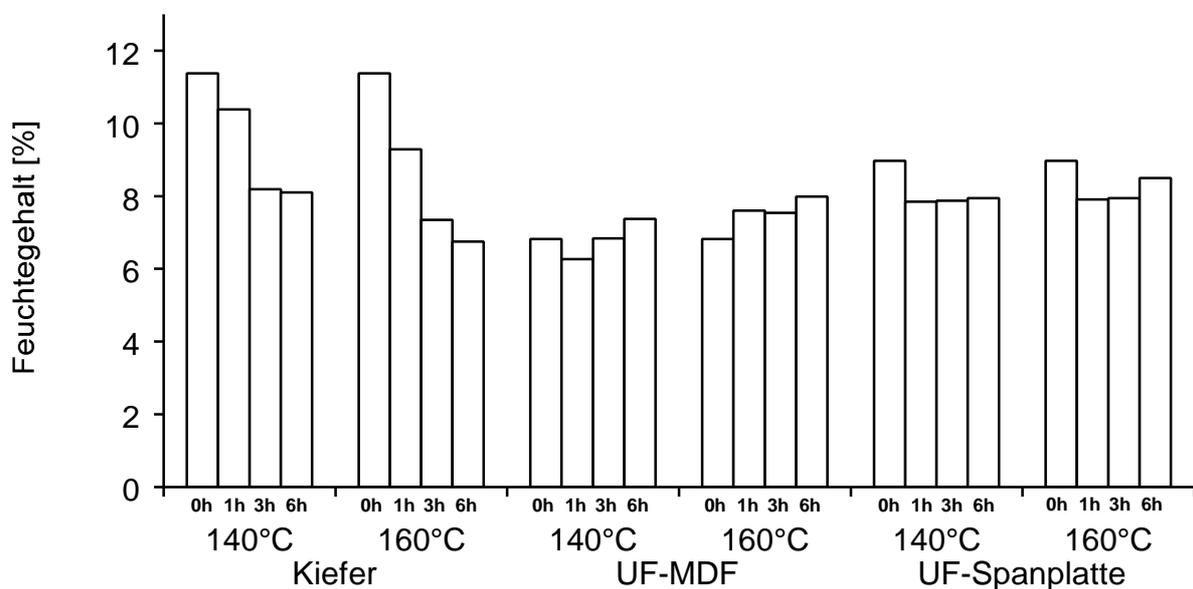


Abb. 8: Feuchtegehalt von thermisch behandelten (für 1 h, 3 h, 6 h bei 140°C und 160°C) Kiefernspänen sowie Spänen und Fasern aus UF-gebundenen MDF- und Spanplatten und unbehandelten Proben (0 h) nach Klimatisierung bei 20°C/65 % rel. Luftfeuchte

Wie sich herausstellte, konnte die Annahme jedoch nur für die Kiefernspäne verifiziert werden. Die Ergebnisse der ermittelten Feuchtegehalte sind in Abb. 8 gezeigt. Daraus wird deutlich, daß im Falle von Spänen aus Kiefernholz, Literaturangaben entsprechend (Kollmann und Schneider 1963), die Ausgleichsfeuchte durch die thermische Behandlung abnahm, während die der behandelten Fasern und Späne aus gebrauchten MDF- und Spanplatten bei 20°C und 65 % rel. Luftfeuchte keine eindeutige Tendenz erkennen ließ.

5.2 Thermohydrolytische Aufschlüsse im 400 ml Autoklaven

In diesem Versuchsabschnitt wurden UF-gebundene MDF- und Spanplatten sowie PMDI-gebundene Spanplatten im 400 ml Autoklaven unter Zugabe von Wasser (ohne Chemikalien) für 2 h, 4 h, und 6 h bei 200°C der Thermohydrolyse ausgesetzt (s. Kap. 4.2). Anschließend wurden die Formaldehyd- und Ammoniakabgabe sowie der pH-Wert, die Ausbeute, der Stickstoff- und der Pentosengehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln dargestellt, wobei die Qualität der Faserstoffe und Späne unberücksichtigt blieb.

5.2.1 pH-Wert

Der pH-Wert des Holzes wird in der Regel über die Ermittlung der Acidität der wässrigen Holzextrakte bestimmt und ist ein verleimungsrelevanter Faktor. Der pH-Wert gilt als wichtiger Hinweis darauf, inwieweit bei der Härtereinstellung besondere Maßnahmen getroffen werden müssen, damit die Kondensation des Bindemittelsystems während des Preßvorgangs nicht negativ beeinflusst wird. Abb. 9 zeigt die pH-Werte des wässrigen Extraktes vor (Kaltwasser) und nach der Behandlung der Proben im Hochdruckautoklaven (Thermohydrolyse).

Die Ergebnisse zeigen, daß durch die Hydrolyse bei den UF-Platten ein pH-Wert-Anstieg um etwa 3 Einheiten von ca. 5 auf ca. 8 zu verzeichnen ist. Die Aufschlußdauer scheint sich auf die Höhe des pH-Wertes insgesamt kaum auszuwirken. Insofern weisen UF-Platten bezüglich der pH-Wert-Änderung ein grundsätzlich anderes Verhalten bei der Hydrolyse auf als PMDI-Platten und das Holz (Kiefer) selbst. Eine Hydrolyse von Holz unter thermohydrolytischen Bedingungen führt grundsätzlich zu einer Abnahme des pH-Wertes (Packman 1960). Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß während der Thermohydrolyse des Holzes flüchtige Säuren wie Ameisen- und Essigsäure gebildet werden. Ferner führt die Hydrolyse zur Bildung von monomeren Zuckern, die im Rahmen von Folgereaktionen ebenfalls zur Bildung von Säuren führen. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Arbeiten von Dietrichs et al. (1978) hingewiesen.

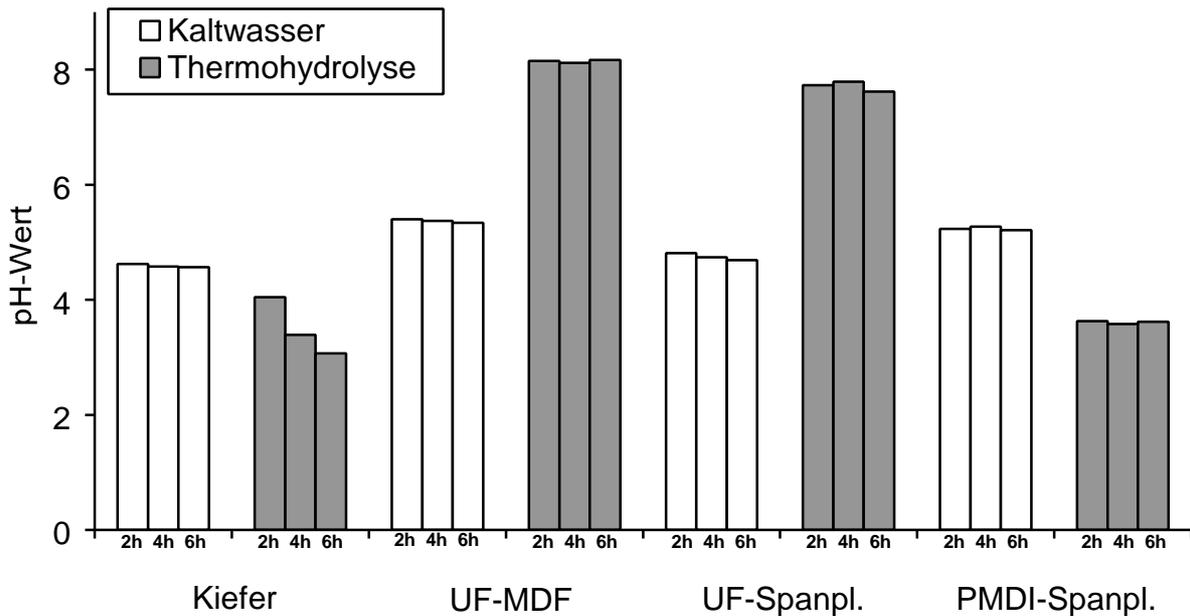
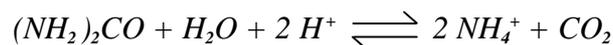


Abb. 9: pH-Wert kaltwässriger Extrakte und Extrakte nach Thermohydrolyse bei 200°C im 400 ml Autoklaven von Kiefernspänen, MDF- und Spanplatten nach 2 h, 4 h und 6 h

Der Einfluß der aus dem Holz freiwerdenden Säuren bei der Hydrolyse von Holzwerkstoffen scheint durch den Abbau des darin enthaltenen Harnstoffharzes überkompensiert zu werden. Der Anstieg des pH-Wertes infolge der Thermohydrolyse von UF-Platten ist auf die Umwandlung von Harnstoff oder Harnstoffpolymeren in Ammoniak bzw. Ammoniumionen gemäß der folgenden Gleichung zurückzuführen:



Harnstoff liegt teils frei, teils kondensiert mit Formaldehyd in den UF-Platten vor und unterliegt der Hydrolyse. Bereits in den fünfziger Jahren wurde die Hydrolyse von Harnstoff untersucht (Shaw und Bordeaux 1955). In Abb. 10 ist die Rate der Bildung von NH_4^+ -Ionen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration angegeben. Daraus wird deutlich, daß von einer bestimmten Konzentration an die Säure kaum Wirkung auf die Bildung von NH_4^+ -Ionen hat. In grundsätzlicher Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Shaw und Bordeaux (1955) scheint auch hier kein Einfluß der Hydrolysedauer auf den pH-Wert vorzuliegen.

Hingegen zeigt die PMDI-Platte durch die Abnahme des pH-Wertes vom Kaltwasser zur Thermohydrolyse (Abb. 9) ein dem Kiefernholz entsprechendes Verhalten, da das PMDI keinen Harnstoff enthält, der, wie bei den UF-Platten, über die Bildung von Ammoniak zur Anhebung des pH-Wertes unter thermohydrolytischen Bedingungen führt.

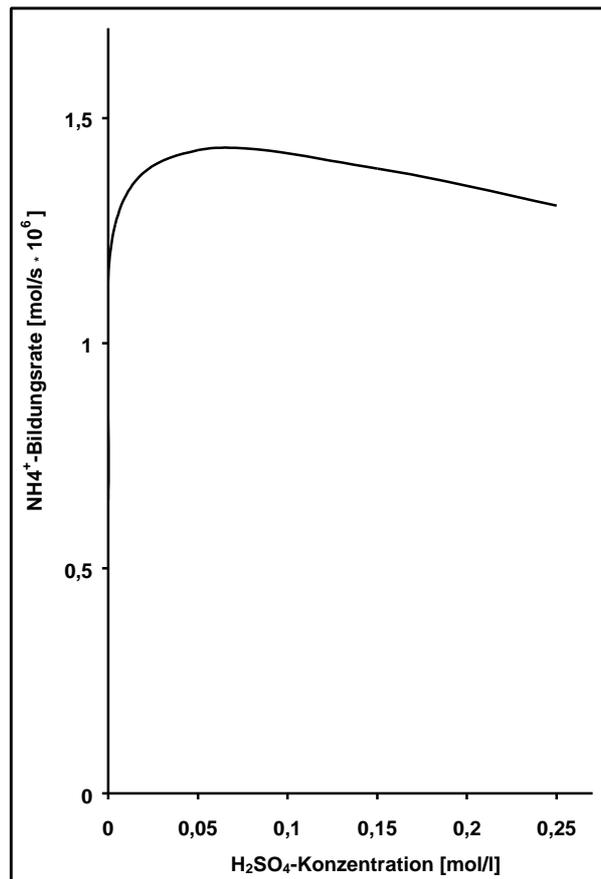


Abb. 10: Ammoniumbildungsrate in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration (Shaw und Bordeaux 1955)

5.2.2 Span-/Faserausbeute

Die Ausbeute lag bei der UF-MDF nach der Thermohydrolyse deutlich höher als bei der UF-Spanplatte (Abb. 11). Dies hängt womöglich damit zusammen, daß im Zuge der Herstellung von MDF das Holz bzw. die Hackschnitzel bereits einer Dampfhydrolyse unterworfen wurden. Interessanterweise zeigte sich außerdem, daß eine Verlängerung der Hydrolysedauer nur wenig Einfluß auf die Ausbeute hat. Dieses liegt vermutlich daran, daß zwischen dem Harnstoff und dem Formaldehyd unter den Hydrolysebedingungen eine Reaktion stattfindet, wobei das gebildete Polymer auf die Faser zurückfällt. Jayme (1966) hat bei der Kochung von Holz im alkalischen pH-Bereich ein ähnliches Phänomen festgestellt. Er fand, daß die Hemicellulosen beim Aufschluß zurückfallen. Den Ausbeuteergebnissen der PMDI-Spanplatte wird in diesem Zusammenhang keine Bedeutung beigemessen, da es sich um eine V100-Platte handelte, die unter rein thermohydrolytischen Versuchsbedingungen nicht aufgeschlossen werden konnte und nur durch starke mechanische Nachzerkleinerung in Späne zerlegt werden konnte. Die Werte sind nur der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

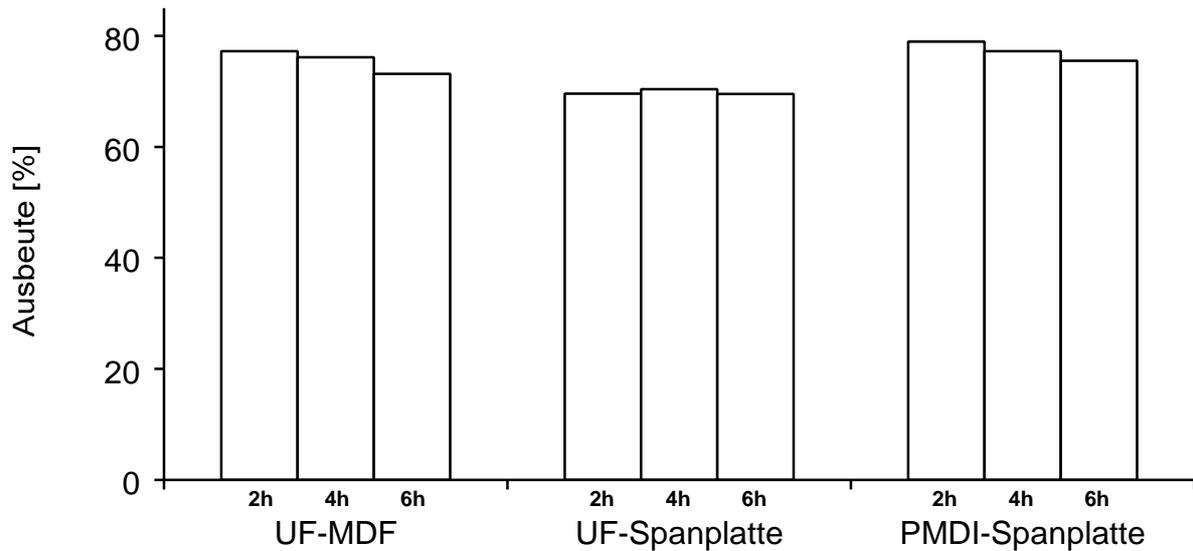


Abb. 11: Materialausbeute von MDF- und Spanplatten nach Hydrolyse mit Wasser bei 200°C im 400 ml Hochdruckautoklaven für 2 h, 4 h und 6 h

5.2.3 Stickstoffgehalt

Wie die Ergebnisse in Abb. 12 zeigen, nimmt der Stickstoffgehalt in der UF-Span- und UF-Faserplatte gegenüber dem des Ausgangsmaterials (AM) durch die Thermohydrolyse deutlich ab. Nach der Behandlung verbleibt jedoch immer noch ein erheblicher Anteil an Reststickstoff im Material. In den Spänen bis zu 2,27 % und in den Fasern bis zu 1,67 %. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß das UF-Harz in den Spänen und Fasern gegenüber Wasser teilweise eine starke Hydrolyseresistenz aufweist. Bemerkenswert ist ferner die Feststellung, daß durch eine Verlängerung der Hydrolysedauer eine Zunahme des Stickstoffgehaltes eingetreten ist. Dies ist womöglich auf eine Reaktion zwischen freiwerdendem Formaldehyd und Harnstoff und/oder Harnstoffpräpolymeren zurückzuführen, die nach ihrer Bildung vermutlich auf den Spänen ausfallen. Hier sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich, um dieses Phänomen einer Klärung näherzubringen. Die PMDI-Platte weist schon im Ausgangsmaterial einen viel geringen Stickstoffgehalt auf als die UF-Platten. Durch die Thermohydrolyse nimmt der Gehalt, prozentual gesehen, sogar leicht zu. Dies hängt damit zusammen, daß die Hemicellulosen stärker abgebaut werden als das Bindemittel (s. Abb. 14), wodurch sich die Bezugsgröße für die Berechnung des Stickstoffgehaltes absolut erniedrigt.

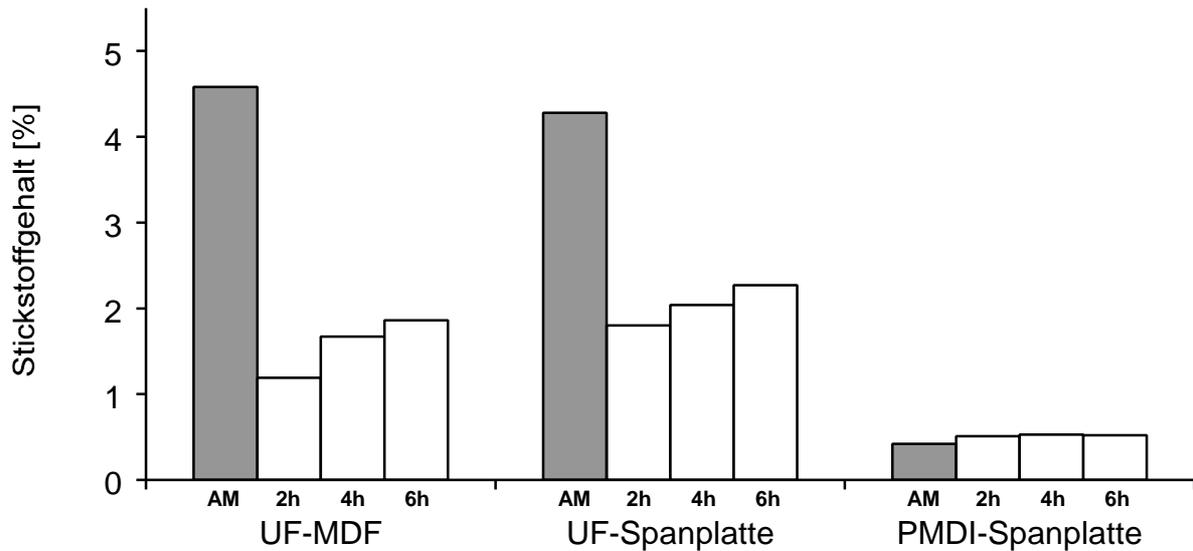


Abb. 12: Stickstoffgehalt von MDF- und Spanplatten nach Hydrolyse mit Wasser bei 200°C im 400 ml Hochdruckautoklaven für 2 h, 4 h und 6 h (AM = Ausgangsmaterial)

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß im gehärteten UF-Harz neben den leicht hydrolysierbaren Methylolgruppen schwer hydrolysierbare Methyletherbrückenbindungen und hydrolysestabile Methylenbrückenbindungen enthalten sind (Abb. 13).

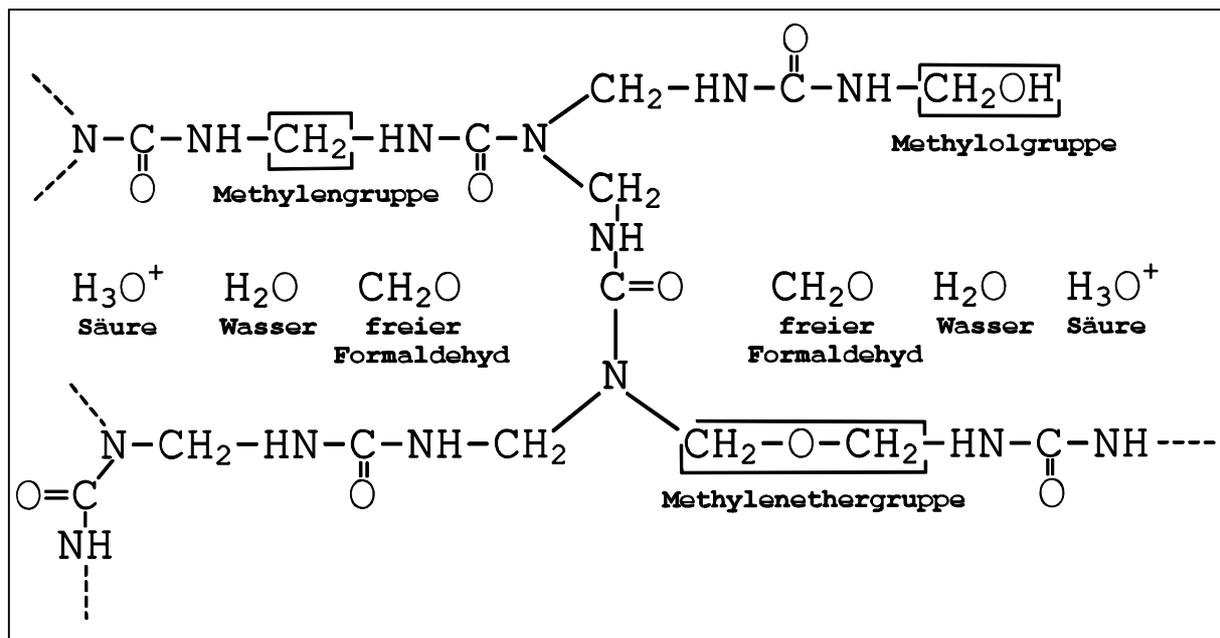


Abb. 13: Modell eines teilvernetzten Harnstoff-Formaldehydharzes in der Leimfuge von Holzwerkstoffen (Roffael 1982)

5.2.4 Pentosangehalt

Wie aus Abb. 14 zu ersehen ist, weist der Pentosangehalt bei allen Proben mit zunehmender Hydrolysedauer eine tendenzielle Abnahme auf. Bei beiden Spanplattenproben trat nach zweistündiger Hydrolysedauer ein deutlicher Abbau der Hemicellulosen im Vergleich zum Ausgangsmaterial auf, insbesondere fällt die starke Abnahme des Pentosangehaltes bei der PMDI-gebundenen Platte auf. Bei der MDF-Probe ist dieser thermohydrolytisch bedingte Abfall weitaus geringer ausgeprägt.

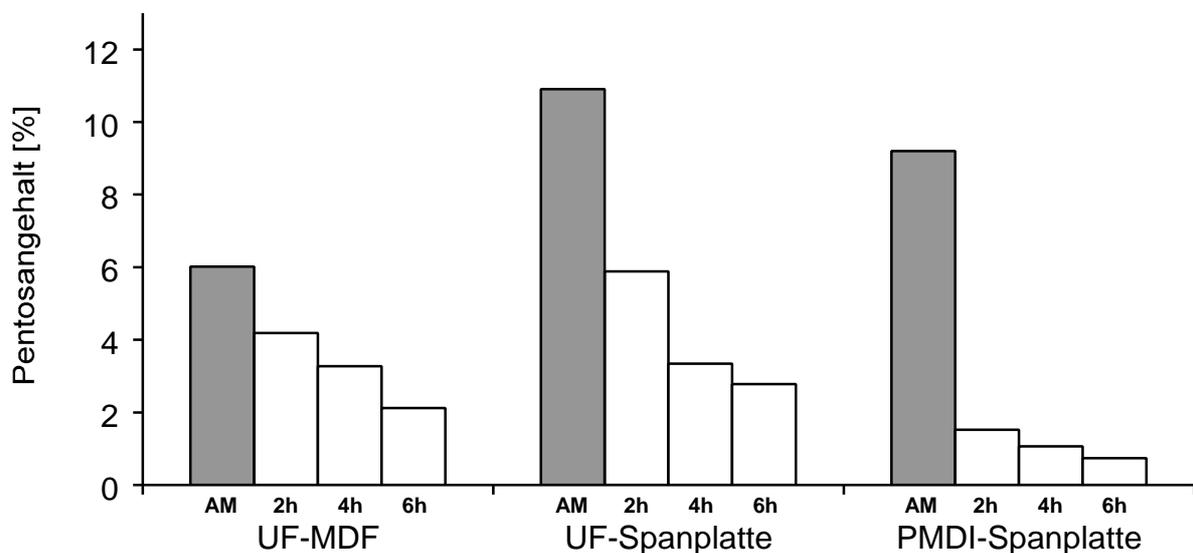


Abb. 14: Pentosangehalt von MDF- und Spanplatten nach Hydrolyse mit Wasser bei 200°C im 400 ml Hochdruckautoklaven für 2 h, 4 h und 6 h (AM = Ausgangsmaterial)

Bei längerer Hydrolysedauer (4 h und 6 h) werden die Unterschiede insgesamt geringer. Dieses unterschiedliche Verhalten zwischen MDF- und Spanplatten ist wahrscheinlich, wie oben bereits erwähnt, auf die Dampfbehandlung der Hackschnitzel bei der MDF-Herstellung zurückzuführen, die zu einer Reduzierung des Pentosangehaltes führt, so daß sich spätere Hydrolysebehandlungen weniger stark auf den Gehalt an Pentosanen auswirken. Ferner ist eine eindeutige Beziehung zwischen der Hydrolysedauer und dem Pentosangehalt festzustellen, wobei mit steigender Hydrolysedauer der Pentosangehalt abnimmt.

5.3 Chemische Aufschlüsse im 400 ml Autoklaven

UF-gebundene MDF- und Spanplatten sowie PMDI-gebundene Spanplatten (Tab. 2) wurden bei 200°C für 2 - 6 h mit 0 - 30 % NaOH in 400 ml Autoklaven aufgeschlossen. Anschließend wurden am Aufschlußgut die Ausbeute, der Pentosan- und der Stickstoffgehalt bestimmt, an der Ablauge wurden die Menge, der pH-Wert und die Pufferkapazität bestimmt. Die Ergebnisse sind im folgenden dargestellt. Als Vergleich zu den chemischen Aufschlüssen sind die thermohydrolytischen Aufschlüsse der Span- und MDF-Platten, über die in Kap. 5.2 berichtet wurde, der Vollständigkeit halber nochmals aufgeführt. Es handelt sich um die Kurven, die mit 0 % beschriftet sind. Bei MDF wurde eine andere Chemikalienabstufung gewählt als bei den Spanplatten. Sie reicht nur bis 20 % und enthält zusätzlich eine Zwischenabstufung bei 5 %. Grund hierfür war die Tatsache, daß bei MDF das Holz bereits als Fasern in den Platten vorliegt und eine NaOH-Zugabe von 20 % zu Faserstoffen führt, deren Eigenschaften schon sehr stark denen von Zellstoffen ähneln. Bei den Spanplatten trat dieser Punkt erst oberhalb von 20 % ein.

5.3.1 Span-/Faserausbeute

In der Abb. 15 ist die Span- bzw. Faserausbeute von Span- und MDF-Platten nach chemischem Aufschluß im Hochdruckautoklaven dargestellt. Bei allen Plattentypen ist eine deutliche Beziehung zwischen der Ausbeute und der eingesetzten NaOH-Menge zu verzeichnen. Dieses ist an der vertikalen Staffelung der Prozentangaben an den Kurven, welche bei allen Kochzeiten die gleiche Reihenfolge aufweisen, deutlich zu erkennen und führt zu der Aussage, daß mit steigendem Alkalieinsatz die Ausbeute an Span- und Fasergut abnimmt. Hingegen ist für den Einfluß der Kochdauer auf die Ausbeute keine so straffe Beziehung zu ersehen. Bis auf einige Ausnahmen nimmt die Ausbeute mit zunehmender Kochdauer leicht ab (vgl. UF-MDF in Abb. 15, oben).

Das breiteste Ausbeutespektrum zeigt sich bei der PMDI-gebundenen Spanplatte. Es reicht, unter den gegebenen Versuchsbedingungen, von 20 % bis zu 80 %, wobei, wie in Kap. 5.2.2 bereits erwähnt, die thermohydrolytischen Aufschlüsse (0%-Kurve) keine befriedigenden Spanqualitäten lieferten und eigentlich nicht als "Spanausbeute" bezeichnet werden können.

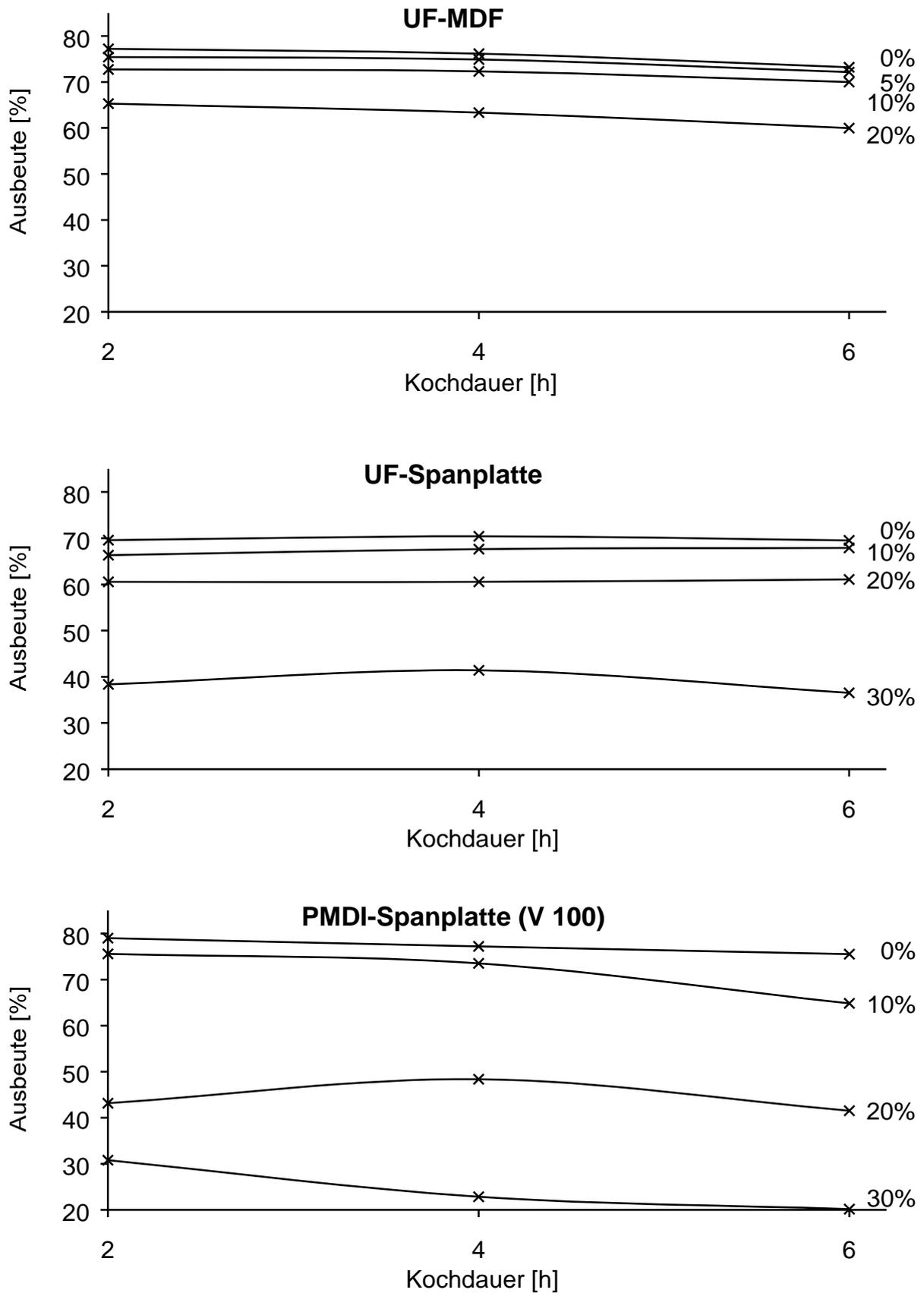


Abb. 15: Span-/Faserausbeute von Span- und MDF-Platten in Abhängigkeit von der Kochdauer unter Zugabe von 0 - 30 % NaOH

Überraschend ist die Feststellung, daß sich die Isocyanat-Platte unter Zugabe von NaOH extrem gut aufschließen ließ, wobei man beispielsweise bei Kochungen mit 30 % NaOH ein sehr feinfaseriges Aufschlußgut erhält, welches jedoch an relativ geringe Ausbeuten (20 - 30 %) gekoppelt ist. Zum einen konnten durch diese Ergebnisse die Erfahrungen von Boehme und Michanickl (1998) belegt werden, daß PMDI-gebundene V100-Platten sich unter thermohydrolytischen Bedingungen nicht in Späne zerlegen lassen. Zum anderen konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, diesen Plattentyp aufzuschließen, um ihn stofflich verwerten zu können.

Bei den UF-gebundenen Platten ist das Ausbeutespektrum geringer als bei der PMDI-Platte. Die UF-MDF erzielt hierbei, insgesamt betrachtet, die höchsten Werte. Auch die Staffelung zwischen den Kurven ist mit Werten zwischen 59 % und 78 % viel enger gefaßt. Bei der UF-Spanplatte zeigt sich, wie auch bei der PMDI-Spanplatte, ein deutliches Absinken von der 20%-Kurve zur 30%-Kurve. Bei der Isocyanat-Platte tritt zudem ein Sprung von 10 % auf 20 % auf, bei den anderen beiden Platten ist dort jedoch nur ein Abfall in abgeschwächerer Form zu verzeichnen. Es ist somit festzuhalten, daß mit steigender Alkalimenge die Span- und Faserstoffausbeute überproportional abnimmt.

Der zunehmende Ausbeuteverlust an Span- und Faserstoff geht mit einem Ausbeutezuwachs an Ablauge einher (s. Abb. 18), weshalb in diesem Zusammenhang kein Ausbeuteoptimum festgelegt werden kann. Dieses hängt wesentlich von der Zielsetzung ab. Will man Späne oder Fasern, ein zellstoffähnliches Material, ein Zwischenprodukt, die Ablauge, beides, oder ist man ohnehin nur an der bindemittelhaltigen Ablauge interessiert? Unter diesen Aspekten bieten chemische Aufschlüsse eine breite Palette von Möglichkeiten, die den Aufschluß mehr produktspezifisch als ausbeuteorientiert steuern.

5.3.2 Stickstoffgehalt

Der Stickstoffgehalt kann bei UF-gebundenen Platten als Maß für den Bindemittelgehalt angesehen werden. Dies ist auch bei isocyanatgebundenen Platten der Fall, wengleich beim Isocyanat der Gehalt bedeutend geringer ist als bei UF-Harzen. Die im Holz selbst vorhandenen Stickstoffmengen sind in den Ergebnissen enthalten. Sie liegen für

einheimisches Fichten- und Kiefernholz bei 0,07 % (Marutzky und Roffael 1977), so daß auf sie in den weiteren Ausführungen nicht weiter eingegangen wird.

Der Stickstoffgehalt des Ausgangsmaterials beträgt für die UF-MDF 4,58 %, für die UF-Spanplatte 4,28 % und für die PMDI-Platte 0,42 % (s. Kap. 4.1). Die Stickstoffgehalte der chemisch aufgeschlossenen Platten sind in Abb. 16 dargestellt. Es ist festzustellen, daß sowohl durch die thermohydrolytischen Aufschlüsse (0 % NaOH) als auch durch die chemischen Aufschlüsse (5 - 30 % NaOH) der Stickstoffgehalt der UF-Platten gegenüber dem des Ausgangsmaterials stark abgenommen hat. Die Kurven weisen für beide Plattentypen gleiche Tendenzen auf. Die wesentlichsten Aussagen sind: Der Stickstoffgehalt nimmt mit zunehmender NaOH-Menge ab und mit zunehmender Kochdauer zu. Diese Staffelung ist in Abb. 16 sehr gut zu erkennen. Am deutlichsten ist der Abfall bei der UF-Spanplatte zwischen 0 % und 10 % zu sehen. Hingegen wirkt sich eine Steigerung der NaOH-Zugabe von 20 % auf 30 % nur noch gering auf den Stickstoffgehalt aus. Bei vergleichsweise scharfen Aufschlußbedingungen (30 % NaOH) sinken die Werte deutlich unter 0,5 % und dokumentieren, daß nur noch ca. ein Zehntel des ursprünglichen Stickstoffs im Material enthalten ist. Der Anstieg des Stickstoffgehalts mit der Kochdauer ist vermutlich, wie bereits in Kap. 5.2.3 erwähnt, auf eine Reaktion zwischen freiwerdendem Formaldehyd und Harnstoff und/oder Harnstoffpräpolymeren zurückzuführen, die nach ihrer Bildung vermutlich auf den Spänen ausfallen. Ferner ist nicht auszuschließen, daß mit Erhöhung der Aufschlußchemikalienmenge mehr Lignocellulosen in Lösung gehen als Bindemittel abgebaut wird.

Es liegt die Vermutung nahe, daß das Bindemittel vom Plattenwerkstoff in die Ablauge übergegangen ist und diese dadurch gewisse Klebeeigenschaften aufweist. In den Ablaugen von unbeschichteten UF-Spanplatten konnten Stickstoffmengen nachgewiesen werden, die ca. 50 % des Ausgangsstickstoffgehaltes der eingesetzten Platten betragen. Auch eine Streckung von Phenolharzleimen mit Ablauge aus chemischen Alkaliaufschlüssen bis zu einem Substitutionsanteil von 40 % beeinflusst beispielsweise die Biegefestigkeit der daraus hergestellten Platten kaum. Hierauf wird in Kap. 5.7.3 näher eingegangen.

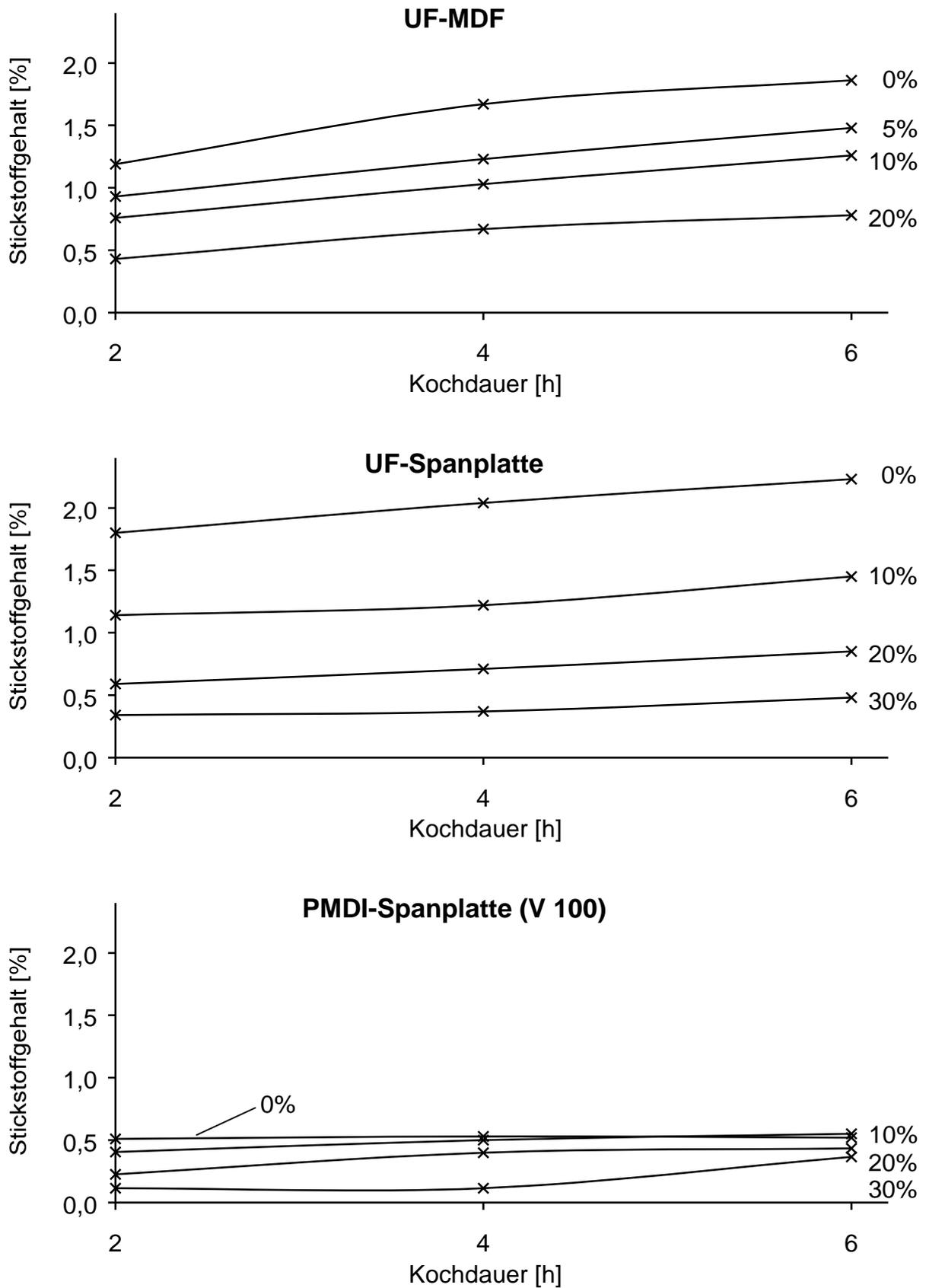


Abb. 16: Stickstoffgehalt von Span- und MDF-Platten in Abhängigkeit von der Kochdauer unter Zugabe von 0 - 30 % NaOH

5.3.3 Pentosengehalt

Der Pentosengehalt chemisch aufgeschlossener Platten ist in Abb. 17 dargestellt. Für alle drei Plattentypen ist eine deutliche Abhängigkeit zwischen dem Pentosengehalt und der Kochdauer zu ersehen. Mit zunehmender Kochdauer nimmt der Pentosengehalt ab. Zudem fällt eine eigenwillige Staffelung der Kurven ins Auge. Bei MDF ist die 20%-Kurve zwischen die 5%- und 10%-Kurve abgesackt, bei den Spanplatten fällt die 30%-Kurve um zwei Positionen unter die 10%-Kurve ab. Wenn man den Pentosengehalt nicht über die Kochdauer, sondern über die NaOH-Menge aufträgt und die Graphen mit den verschiedenen Kochzeiten versieht, sind an diesen Stellen die abwärts gerichteten Kurvenverläufe mit ihren lokalen Minima sehr deutlich zu erkennen. Auch Krause (1969) stellte einen Abfall des Pentosengehaltes mit zunehmendem Aufschlußgrad, der unter anderem durch einen gesteigerten Einsatz an Aufschlußchemikalien herrühren kann, an Fichten-Sulfatzellstoffen fest. Er vermutete, daß der Abfall von einer erhöhten Xylanresorption bei längerer bzw. intensiverer Alkalieinwirkung herrührte. Im Bereich des rapiden Abfalls dürften demnach neben der Peeling-off-Reaktion (komplizierte Abbaureaktion der Celluloseketten vom Ende her) bereits die hydrolytische Spaltung des Xylans eine Rolle spielen.

Der Pentosengehalt des MDF-Kochgutes wird durch die gegebenen Aufschlußbedingungen nicht so stark beeinflußt wie der des Spanplattengutes. Er bewegt sich zwischen 2 % und 6 %; hingegen deckt er bei den Spanplatten einen Bereich von 0 % bis 11 % ab. Eine mögliche Erklärung hierfür wurde in Kap. 5.2.4 gegeben. Der Ausgangspentosengehalt der Platten liegt mit 6,02 % für UF-MDF, 10,91 % für die UF-Spanplatte und 9,20 % für die PMDI-Spanplatte (s. Tab. 2) über den Werten der Abb. 17, so daß durch die chemischen Aufschlußbedingungen ein Abbau der Hemicellulosen stattgefunden hat. Jedoch ist dieser interessanterweise nicht so stark wie unter rein thermohydrolytischen Bedingungen, wie aus der Lage der 0%-Kurven, die in Abb. 17 mit Abstand die geringsten Pentosengehalte aufweisen, zu erkennen ist.

Auch bei Herleitung absoluter Werte durch Berücksichtigung der Ausbeute und der Wahl der Einwaage als neue Bezugsgröße bleiben die Pentosanwerte der thermohydrolytischen Aufschlüsse am unteren Ende der Skala. Als Erklärungsansatz würde sich die Tatsache anbieten, daß bei chemischen Aufschlüssen ein viel stärkerer Ligninabbau vonstatten geht als bei den im niedrigeren pH-Bereich ablaufenden thermohydrolytischen Aufschlüssen, wodurch ein prozentualer Anstieg der Pentosanwerte erfolgt.

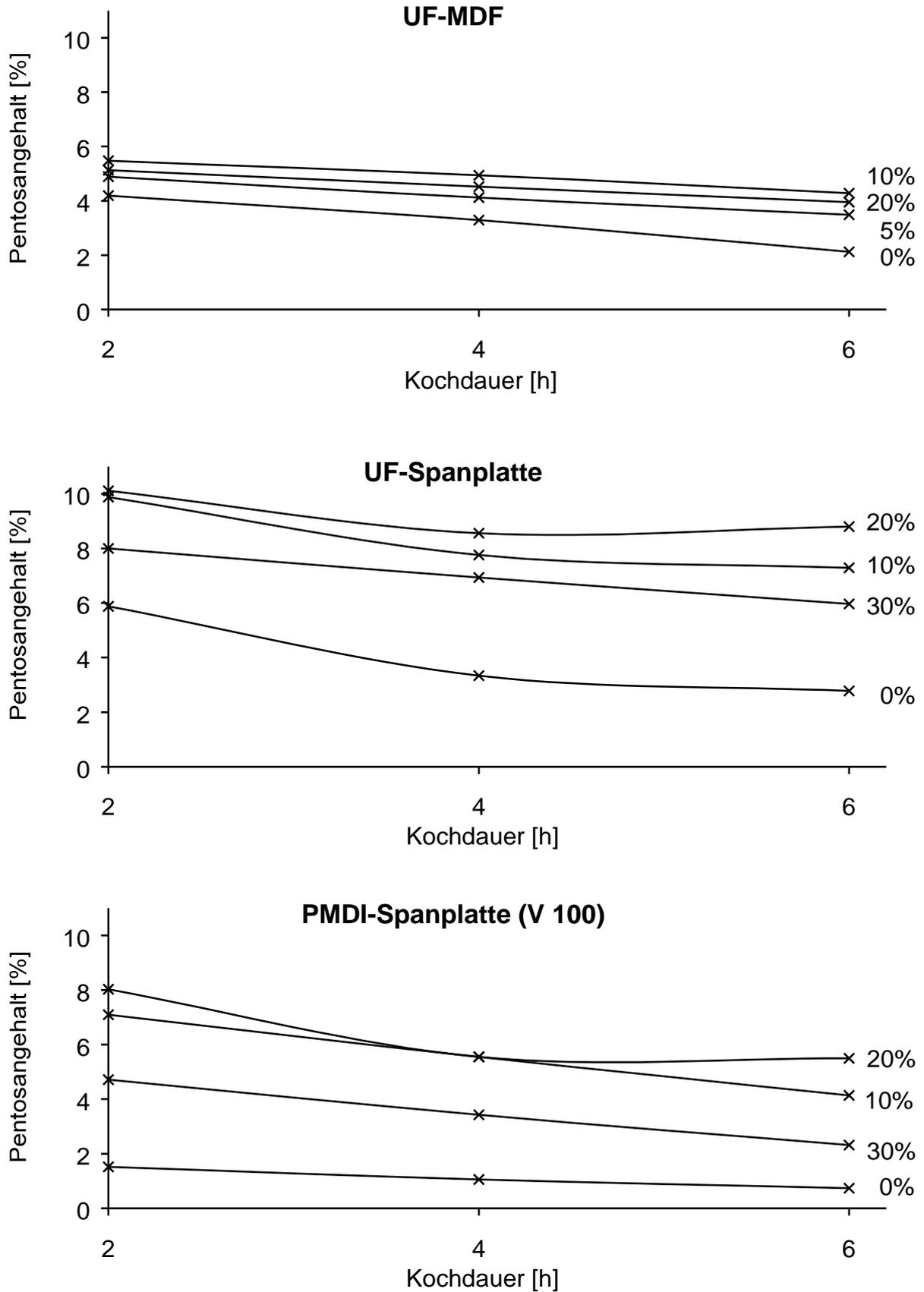


Abb. 17: Pentosangehalt von Span- und MDF-Platten in Abhängigkeit von der Kochdauer unter Zugabe von 0 - 30 % NaOH

Wie aus der Holzchemie bekannt ist, werden Hemicellulosen im Holz unter sauren Aufschlußbedingungen weitaus stärker hydrolysiert als im alkalischen pH-Bereich. Aus diesem Grund wird für die Herstellung von Kunstseidenzellstoffen, die einen besonders niedrigen Hemicellulose- bzw. Pentosangehalt aufweisen, entweder das im sauren pH-Bereich wirkende Sulfitverfahren oder das Vorhydrolysesulfatverfahren, bei dem eine vorgeschaltete Hydrolysestufe den Hemicellulosegehalt erniedrigt, angewandt (Patt et al. 1997).

5.3.4 Ablaugeausbeute

Neben dem Faserstoff kommt bei chemischen Aufschlüssen der Ablauge eine besondere Bedeutung zu, da diese im weiteren Verlauf der Untersuchungen als Streckmittel für Phenolformaldehydharz (PF-Harz) eingesetzt werden soll. Sie wird in den folgenden Kapiteln durch die Größen Ausbeute, pH-Wert und Pufferkapazität charakterisiert. Da bei der Berechnung die eingesetzte Alkalimenge mit berücksichtigt wurde, fallen die ermittelten Ausbeutewerte etwas geringer aus, als dies bei üblichen Ausbeutebestimmungen der Fall ist (s. Kap. 4.7.1).

Abb. 18 zeigt die Ausbeute an Ablauge aus verschiedenen Plattentypen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Aufschlußbedingungen. Die gewonnenen Ablagemengen bewegen sich je nach Plattentyp und Aufschlußparametern zwischen 0,3 % und 51,8 %. Die Kurven bringen die Beziehung zwischen Ausbeute und zugegebener Alkalimenge zum Ausdruck. Daraus wird deutlich, daß sich die Ausbeute an Ablauge mit zunehmendem Alkalieinsatz erhöht. Eine Abhängigkeit von der Kochdauer ließ sich nicht feststellen. Bei MDF liegt die Ausbeute nach einer Aufschlußdauer von 6 h am höchsten, hingegen scheint bei den Spanplatten das Optimum unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei 4 h Kochdauer und der Zugabe von 30 % NaOH zu liegen. MDF-Aufschlüsse ergeben gegenüber Spanplattenaufschlüssen geringere Mengen an Ablauge.

An dieser Stelle sei nochmals auf die gute Aufschließbarkeit der PMDI-V100-Platte hingewiesen, die je nach Aufschlußbedingungen zu einer Ablaugeausbeute von über 50 % führen kann. Auch der Einfluß der Alkalimenge kommt bei der PMDI-Spanplatte deutlicher zum Ausdruck als bei der UF-Spanplatte. Die erhöhten Werte für die PMDI-Ablagemenge dürften im wesentlichen auf folgende Tatsachen zurückzuführen sein. Zum einen werden PMDI-V100-Spanplatten fast ausschließlich aus Nadelholz hergestellt, welches einen höheren Ligningehalt aufweist als Laubholz, wodurch während des Aufschlusses mehr Ligninanteile

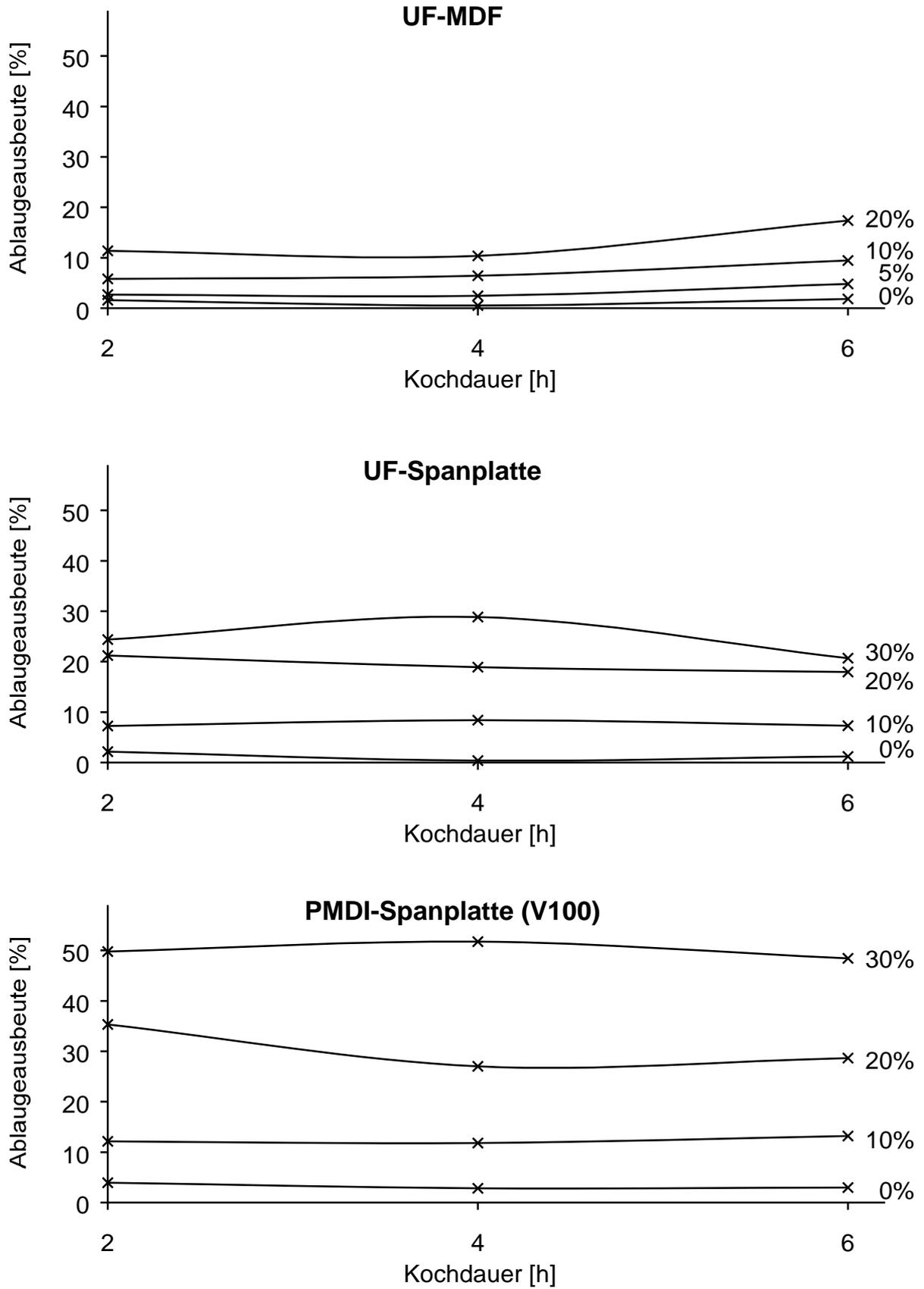


Abb. 18: Ablageausbeute von Span- und MDF-Platten in Abhängigkeit von der Kochdauer unter Zugabe von 0 - 30 % NaOH

aus dem Holz in die Ablauge übergehen. In der Literatur wird der Ligningehalt der Nadelhölzer der gemäßigten Zone mit 25 - 30 % und der der Laubhölzer mit 18 - 24 % angegeben (Augustin 1988, Fengel und Wegener 1984). Der um rund 5 % erhöhte Ligningehalt der hier verwendeten PMDI-Platte (30,82 %) gegenüber der UF-Platte (25,03 %) wurde in Tab. 2 gezeigt. Zum anderen wird bei der Herstellung von PMDI-Platten kein Härter verwendet, so daß das zugesetzte Alkali durch den Härtungsbeschleuniger nicht abgepuffert wird und während des Aufschlusses eine höhere Wirkung erzielt, die zu einer gesteigerten Ausbeute an Ablauge führt.

5.3.5 pH-Wert der Ablauge

Der pH-Wert der Ablauge hängt verfahrensbedingt sehr stark von der Menge und Art der Aufschlußchemikalien (hier NaOH) ab. Für alle Aufschlüsse und Plattentypen gilt, daß der pH-Wert mit steigender Alkalizugabe zunimmt und mit zunehmender Kochdauer geringfügig abnimmt, wobei der Einfluß des Alkalis weitaus wichtiger ist als der der Aufschlußdauer (Abb. 19). Grund für die pH-Wert-Abnahme während des Aufschlußprozesses ist womöglich die vermehrte Freisetzung von organischen Säuren aus den Spänen und Fasern, die der pH-Wert-Zunahme durch das Alkali entgegenwirkt. Im wesentlichen handelt es sich um Ameisen- und Essigsäure, die sich mit fortschreitender Kochdauer anreichern und den pH-Wert absinken lassen.

Die UF-gebundenen Platten weisen, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Chemikalienabstufung, im wesentlichen gleichartige Ergebnisse auf. Die pH-Werte liegen zwischen 7 und 11,5 und es gilt das Obengesagte. Der thermische Einfluß auf das UF-Harz während der Hydrolyse (0%-Kurven) führt zur Bildung von Ammoniak und zur Anhebung des pH-Wertes in den basischen Bereich. Denn ein rein hydrolytischer Einfluß bei Raumtemperatur führt bei den UF-gebundenen Platten aufgrund ihrer Säurehärtung und der Abspaltung von flüchtigen Säuren aus den Holzspänen zu pH-Werten, die im sauren Bereich liegen (s. Tab. 2). Bei der PMDI-gebundenen Platte ist dieses nicht der Fall, weshalb die 0%-Kurve auch bei hohen Aufschlußtemperaturen bei einem pH-Wert von ca. 3,5 im sauren Milieu verläuft. Hier kommen ausschließlich die im Holz enthaltenen Säuren zum Tragen.

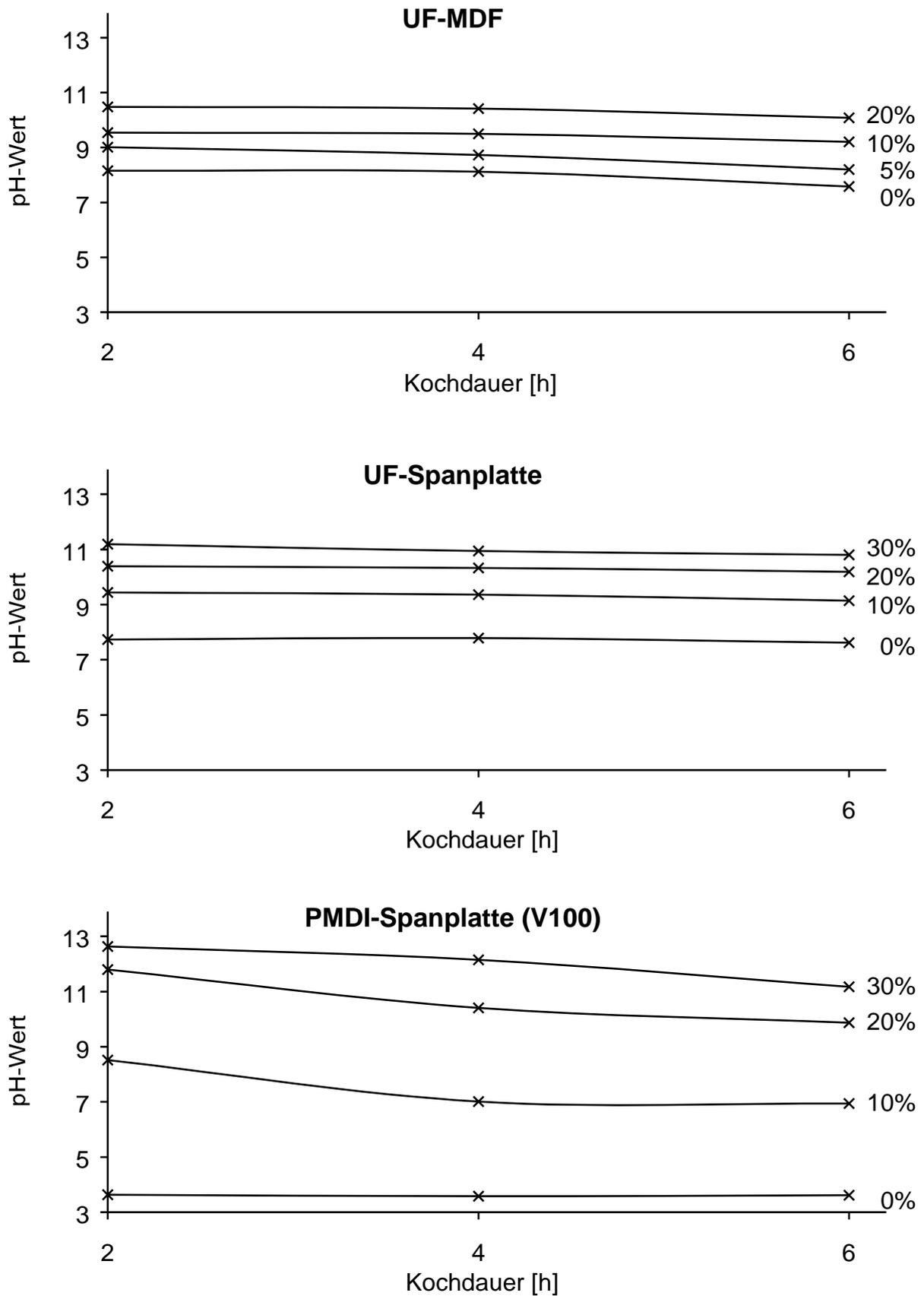
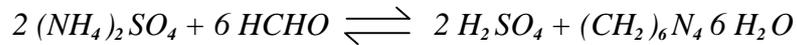


Abb. 19: pH-Wert der Ablauge von Span- und MDF-Platten in Abhängigkeit von der Kochdauer unter Zugabe von 0 - 30 % NaOH

Der Einfluß des Härters eines UF-Harzes während eines Aufschlusses mit Alkali soll am Beispiel von Ammoniumsulfat veranschaulicht werden, welches mit Formaldehyd zu Schwefelsäure und Hexamethylentetramin gemäß der folgenden Reaktionsgleichung reagiert.



Beim Aufschluß mit Natriumhydroxid im alkalischen Medium wird das Alkali durch den Härtungsbeschleuniger teilweise verbraucht und es verliert mithin an Wirkung auf lignocellulosische Bestandteile. Zudem wird die Wirkungskraft durch die infolge thermischer Behandlung während des Preßvorgangs von Spanplatten in Anwesenheit von sauren Salzen wie Ammoniumsulfat oder -chlorid freiwerdenden Säuren gemindert (vgl. Poblete 1983).

5.3.6 Pufferkapazität der Ablauge

Neben dem Puffervermögen der Lignocellulosen ist auch die Pufferkapazität der Bindemittel bei der Holzwerkstoffherstellung ein verleimungsrelevanter Faktor. In Abb. 20 sind die Pufferkapazitäten der Ablaugen verschiedener Aufschlüsse im 400 ml Autoklaven dargestellt. Wie beim pH-Wert ist auch hier eine Beziehung zwischen der eingesetzten NaOH-Menge, der Kochdauer und der Pufferkapazität zu erkennen. Die Pufferkapazität nimmt mit zunehmender NaOH-Menge zu und mit steigender Kochdauer ab. Eine Ausnahme bildet die 20%-Kurve der UF-Spanplatte, die weit oberhalb der 30%-Kurve verläuft. Eine Erklärung hierfür liegt noch nicht vor. Ungeachtet dessen bewegen sich die Korrelationskoeffizienten zwischen pH-Wert und Pufferkapazität (Abb. 19 und Abb. 20) zwischen 0,87 und 1,0 bei einem Mittel von 0,96. Die höchsten Korrelationen weisen Aufschlüsse an PMDI-Platten auf, welche alle oberhalb des Mittelwertes liegen. Eine Begründung liegt zum einem im geringeren Bindemittelanteil gegenüber den UF-Platten und zum anderen im Bindemittel selbst, das sich bei alkalischen Aufschlüssen mit Natronlauge indifferenter verhält als Harnstoff-Formaldehydharz. Diese straffe Beziehung kann zwar des öfteren beobachtet werden, sie muß aber nicht zwangsläufig sein, denn auch Flüssigkeiten mit unterschiedlichen pH-Werten können zu gleichen Pufferkapazitäten gelangen, sofern unterschiedliche Dissoziationsverhältnisse vorliegen.

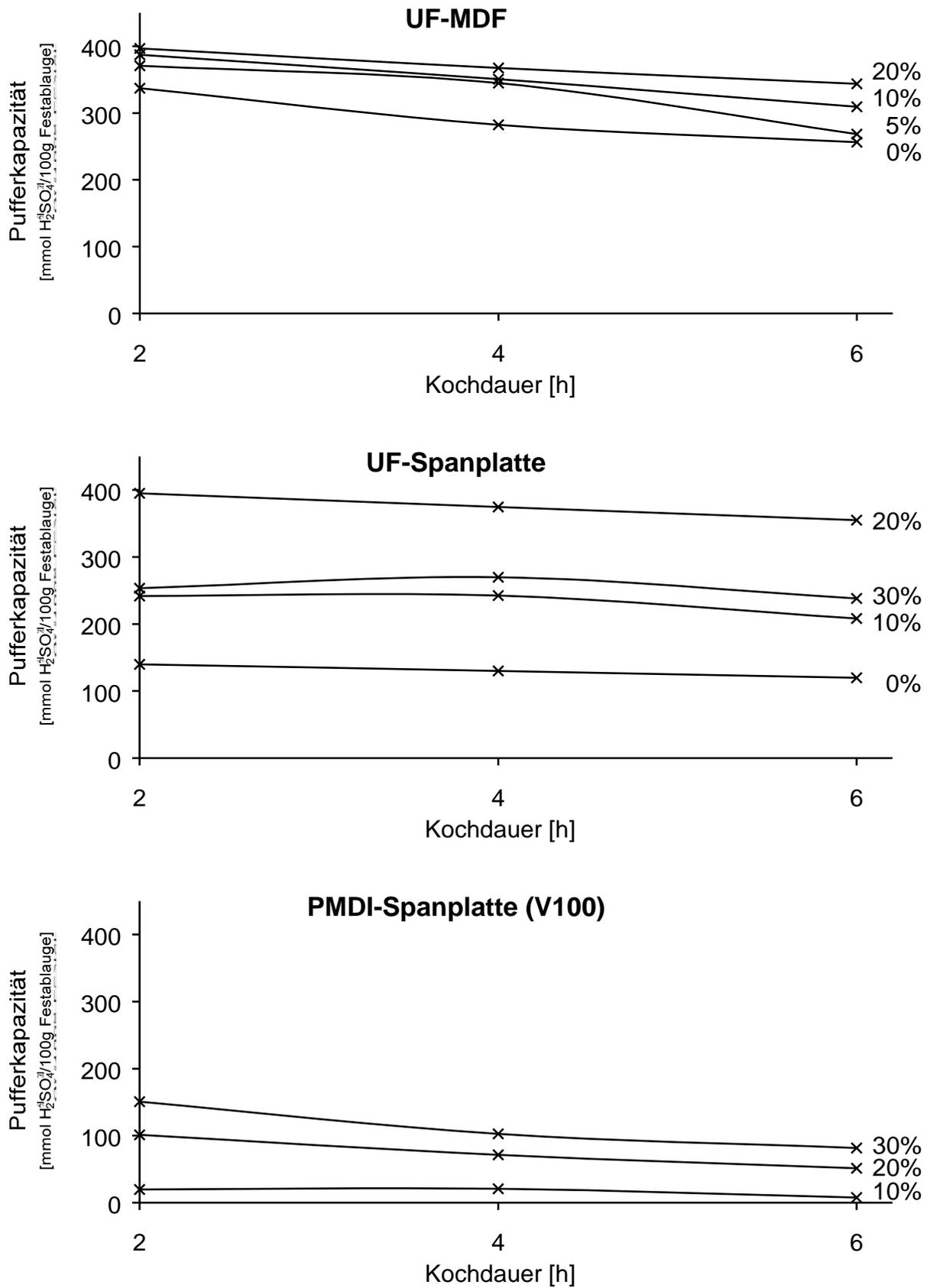


Abb. 20: Pufferkapazität der Ablauge von Span- und MDF-Platten in Abhängigkeit von der Kochdauer unter Zugabe von 0 - 30 % NaOH

Die absoluten Werte bewegen sich zwischen 0 und 400 mmol H₂SO₄/100 g Festablauge. Bei der PMDI-Spanplatte liegen sie unter 200, bei der UF-Spanplatte zwischen 100 und 400 und bei der UF-MDF zwischen 250 und 400 mmol H₂SO₄/100 g Festablauge, wobei bei der letzteren zu beachten ist, daß mit nur maximal 20 % Natriumhydroxid gearbeitet wurde. Die Pufferkapazitäten der thermohydrolytisch behandelten PMDI-Platten (0%-Kurve) konnten in dieser Abbildungsform nicht dargestellt werden, da die pH-Werte dieser Ablaugen im sauren Bereich lagen (s. Abb. 19) und deshalb gegen Natronlauge anstelle von Schwefelsäure titriert wurden. Sie lagen im Bereich von ca. 1.000 mmol NaOH/100 g Festablauge.

5.3.7 Vergleich zwischen Aufschlüssen im 400 ml und im 50 l Autoklaven

In diesem Kapitel wird ein Vergleich zwischen Aufschlüssen im 400 ml Autoklaven ("Kleinaufschlüsse") und im 50 l Autoklaven ("Großaufschlüsse", s. Abb. 3) angestellt. Es werden die Aufschlüsse mit 10 % NaOH, 2 h Kochdauer und einer Aufschlußtemperatur von 180°C miteinander verglichen. Die eingestellte Temperatur liegt versuchsbedingt bei 400 ml Kochungen bei 200°C, da es sich um sog. indirekte Kochungen handelt, bei denen keine direkte Wärmeübertragung stattfindet (s. Kap. 4.2). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tab. 4 aufgeführt.

| | UF-MDF | | UF-Spanplatte | | PMDI-Spanplatte | |
|---|--------|--------|---------------|--------|-----------------|-------|
| | 400 ml | 50 l | 400 ml | 50 l | 400 ml | 50 l |
| Span-/Faserausbeute [%] | 72,73 | 67,72 | 66,30 | 64,08 | 75,57 | 68,74 |
| Stickstoffgehalt [%] | 0,76 | 0,79 | 1,14 | 0,92 | 0,41 | 0,43 |
| Pentosengehalt [%] | 5,48 | 5,74 | 9,88 | 9,22 | 7,09 | 7,90 |
| Ablaugemenge [%] | 6,43 | 16,17 | 8,42 | 15,24 | 11,79 | 17,90 |
| pH-Wert der Ablauge | 9,54 | 9,53 | 9,44 | 9,55 | 8,52 | 8,64 |
| Pufferkapazität der Ablauge [mmol H ₂ SO ₄ /100g Festablauge] | 387,22 | 378,25 | 241,83 | 350,92 | 101,32 | 20,94 |
| Feststoffgehalt der Ablauge [%] | 5,18 | 5,48 | 5,41 | 5,55 | 6,32 | 6,01 |

Tab. 4: Vergleich der chemischen Aufschlüsse im 400 ml Autoklaven und im 50 l Autoklaven

Die Span-/Faserausbeute liegt bei 50 l Aufschlüssen ca. 5 % unter den Werten der 400 ml Aufschlüsse, da die Verluste während der Aufarbeitung des Aufschlußgutes bei den Großaufschlüssen nicht so gering gehalten werden konnten wie bei den Kleinaufschlüssen. Zudem läßt sich ein Teil der Differenz durch einen höheren Anteil gelöster Holzbestandteile, der von den Platten in die Ablauge übergeht, erklären. Der Stickstoff- und Pentosangehalt der Faserstoffe sowie der pH-Wert und Feststoffgehalt der Ablauge weisen keine nennenswerten Unterschiede auf. Hingegen treten bei der Ablaugeausbeute große Abweichungen in den Ergebnissen auf, wobei bei Großaufschlüssen aufgrund einer anderen Technik der Ablaugegewinnung höhere Ausbeuten erzielt wurden als bei Kleinaufschlüssen. Bei Großaufschlüssen wurde das ablaugehaltige Aufschlußgut nicht ausgepreßt, sondern zentrifugiert, was sich als effektiver erwies (s. Kap. 4.2). Differenzen treten auch in der Pufferkapazität der Ablaugen der beiden Spanplattentypen auf, die ebenfalls auf die höhere Effektivität des Aufschlusses im Großraumautoklaven zurückzuführen sind und zu einer vermehrten Auflösung von Lignocellulosen aus dem Holz führt.

Weiterhin soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß während des Eindampfens der Ablaugen mittels eines Großrotationsverdampfers zur Weiterverwendung als Streckmittel gewisse Veränderungen auftreten. Es wurde beobachtet, daß bei allen drei Plattentypen der pH-Wert durch den Einengungsprozeß ansteigt und die Pufferkapazität geringfügig abnimmt oder nahezu unverändert bleibt. Der Feststoffgehalt wurde durch die Einengung auf 45 - 50 % gesteigert und konnte somit dem verwendeten PF-Harz (48 %) optimal angepaßt werden. Durch das Eindampfen traten geringfügige Ausbeuteverluste (< 3 %) auf, die auf Rückstände an Behälter- und Glaskolbenwänden zurückzuführen sind.

5.4 UF-gebundene Recyclingplatten aus mechanisch zerkleinertem und thermisch behandeltem UF-Plattenmaterial

In den folgenden beiden Versuchsabschnitten wurden UF-gebundene Span- und MDF-Platten mechanisch zerkleinert und auf 1 - 4 mm fraktioniert. Anschließend wurde ein Teil der Späne und Fasern für 3 h bei 160°C im 20 l Hochdruckautoklaven thermisch behandelt, der restliche Teil blieb unbehandelt.

Da UF-Harz bei der Span- und Faserplattenherstellung nicht nur in Deutschland, sondern auch weltweit die weiteste Verbreitung findet, wurden zunächst mit diesem Leimtyp gebundene Recyclingplatten aus 100 % thermisch behandeltem UF-Recyclingmaterial hergestellt. Zudem wurden Referenzplatten aus 100 % unbehandeltem UF-Recyclingmaterial und Platten aus 100 % Kiefernmittelschichtspänen hergestellt. Es sollte festgestellt werden, wie sich die thermische Behandlung auf die Formaldehydabgabe und die Dickenquellung auswirkt. Die Herstellung der Laborplatten erfolgte unter den in Kap. 4.5 angegebenen Preßbedingungen.

5.4.1 Formaldehydabgabe

Die Formaldehydabgabe der UF-gebundenen Recyclingplatten ist in Abb. 21 dargestellt. Die absoluten Werte bewegen sich zwischen 50 mg und rd. 100 mg Formaldehydabgabe pro kg atro Platte und sollen in der weiteren Betrachtung von untergeordneter Bedeutung sein. Der erhoffte Effekt, daß thermisch behandelte UF-Recyclingspäne und -fasern, die, wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, nachweislich ein stark reduziertes Formaldehydabgabeverhalten gegenüber unbehandelten Vergleichsproben aufweisen, ist ausgeblieben. Die niedrigen Abgabewerte der thermisch behandelten Späne und Fasern konnten nicht in den daraus gefertigten Platten beibehalten werden. Es hat sich sogar ein umgekehrtes Bild der erwarteten Versuchsergebnisse eingestellt. Zum einen liegen die Werte der Kiefern-Referenzplatte nahezu doppelt so hoch wie die der Recyclingplatten, zum anderen weisen die Recyclingplatten, die aus thermisch behandelten UF-Spänen und UF-Fasern hergestellt wurden, eine leicht höhere Formaldehydabgabe auf als die unbehandelten Vergleichsplatten. Bei den aus Kiefernspänen hergestellten Platten tritt der umgekehrte Effekt ein. Hier führt eine thermische Behandlung der Späne zu einer Erniedrigung der Formaldehydabgabe in den fertigen Platten.

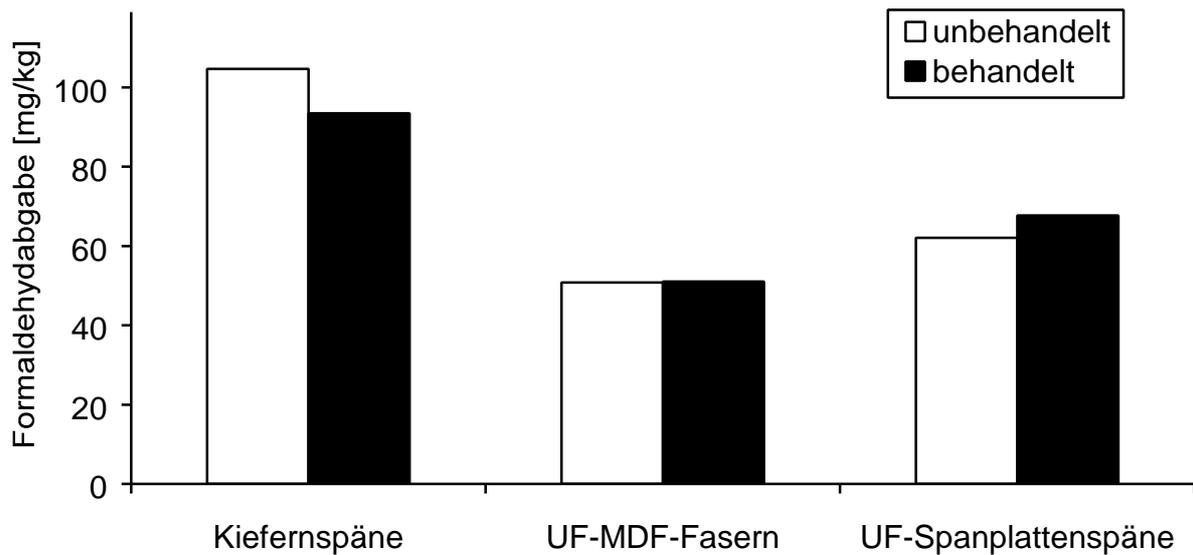


Abb. 21: Formaldehydabgabe (WKI-24h-Werte) von UF-gebundenen Recyclingplatten, die aus unbehandelten und thermisch behandelten Spänen bzw. Fasern von Kiefern, UF-MDF-Platten und UF-Spanplatten hergestellt wurden.

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß die aus Recyclingspänen und -fasern hergestellten Platten, trotz ihres höheren Bindemittelanteils, weniger Formaldehyd abgeben als die aus Kiefernspänen hergestellten Spanplatten. In diesem Zusammenhang dürfte die Feststellung von Roffael (1976) wichtig sein, wonach Platten mit einem Bindemittelgehalt von 4 % gegenüber denjenigen mit 10 % bei einem konstanten Feuchtigkeitsgehalt nahezu gleiche Formaldehydabgabewerte nach der WKI-Flaschen-Methode aufwiesen. Folgende Erklärung wurde dafür geliefert: Eine Erhöhung des Bindemittelanteils (entspricht den Platten mit UF-MDF-Fasern und UF-Spanplattenspänen in Abb. 21) bei einem fixierten Feuchtigkeitsgehalt der beleimten Späne gleicht einerseits teilweise den verzögernden Einfluß des Wassers auf die Aushärtung aus und führt somit zu einer Verminderung der Formaldehydabgabe - andererseits zieht eine Erhöhung des Bindemittelanteils über die Heraufsetzung des gesamten Formaldehydhaushaltes der Spanplatte theoretisch eine Erhöhung der Formaldehydabgabe nach sich. Bei der Verwendung von formaldehydärmeren Harzen (Molverhältnis 1 : 1,4 und darunter) ist in erster Linie der Feuchtigkeitsgehalt der Späne vor dem Pressen für die nachträgliche Formaldehydabgabe maßgebend, während der Bindemittelanteil nur eine untergeordnete Rolle spielt (Roffael 1982). Bei hoher Beleimungsfeuchte kann das Bindemittel während des Preßvorgangs nicht aushärten, so daß mehr freier Formaldehyd vorhanden ist, der nach der Fertigstellung ausdünstet.

Ein weiterer Ansatzpunkt liegt in der Meßmethodik der EN 717-3 begründet, bei der immer eine rel. Luftfeuchte von 100 % herrscht. Dieses führt dazu, daß bei bindemittelarmen Platten das Verhältnis von feuchter Luft zu Formaldehyd größer ist als bei bindemittelreicheren, so daß mehr Formaldehyd hydrolysiert werden kann. Hingegen wird bei bindemittelreicheren Platten weniger Formaldehyd freigesetzt, so daß sich die Abgabewerte der unterschiedlichen Platten absolut angleichen. Weiterhin ist bekannt, daß bindemittelärmere Platten dazu neigen, stärker zu quellen, wodurch die hydrolysierbare Angriffsfläche vergrößert wird und mehr Formaldehyd abgegeben werden kann.

5.4.2 Dickenquellung

Die Dickenquellung von UF-Platten aus unbehandelten und thermisch behandelten Fasern und Spänen ist in Abb. 22 dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt die Quellung mit fortschreitender Wasserlagerung zu. Am deutlichsten ist dieser Sprung bei den Recyclingplatten aus UF-MDF-Fasern zu sehen. Hier ist beispielsweise ein Anstieg in der Dickenquellung der behandelten Platten von ca. 5 % nach 2 h auf ca. 30 % nach 24 h zu verzeichnen. Nicht alle Spanplatten liegen unter dem nach DIN 68763 geforderten Wert von 16 % (q_{24}) für V20-Spanplatten. Es sollte jedoch darauf hingewiesen werden, daß kein Hydrophobierungsmittel eingesetzt wurde.

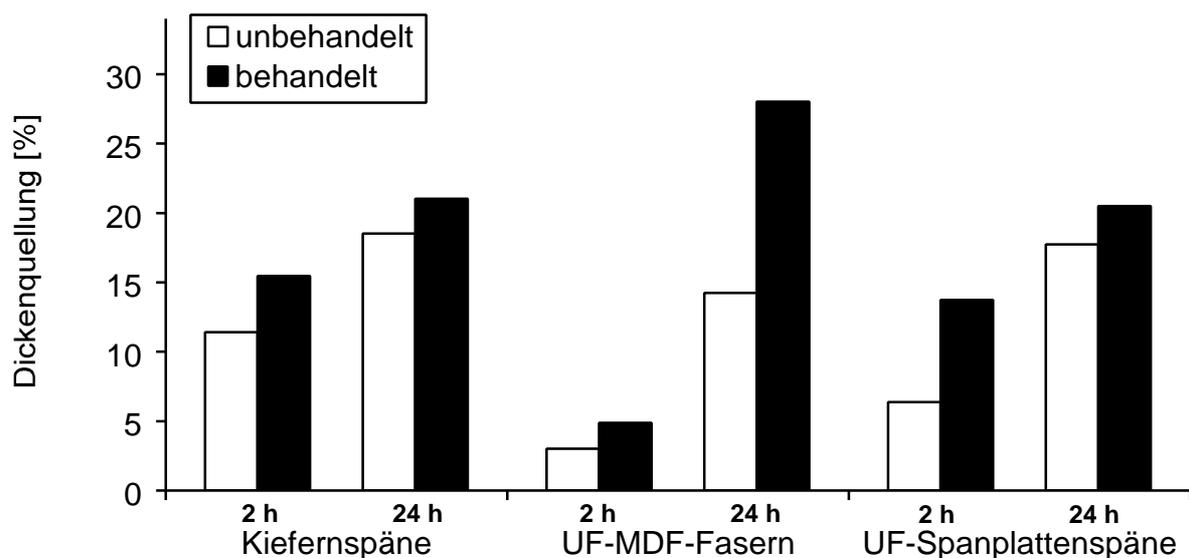


Abb. 22: Dickenquellung (nach 2 h und 24 h) von UF-gebundenen Recyclingplatten, die aus unbehandelten und thermisch behandelten Spänen bzw. Fasern von Kiefern, UF-MDF-Platten und UF-Spanplatten hergestellt wurden.

Der erhoffte Effekt, daß das Quellverhalten durch eine thermische Behandlung positiv beeinflußt wird, wie es Burmester (1973) an Vollholz festgestellt hat, konnte für die Dickenquellung UF-gebundener Platten, die aus thermisch behandelten Kiefernspänen, UF-MDF-Recyclingfasern und UF-Recyclingspänen hergestellt wurden, in dieser Untersuchung nicht bestätigt werden. Die Erklärung für das unerwartete Verhalten liegt womöglich darin, daß die thermische Behandlung der Späne und Fasern von einer Anhebung des pH-Wertes der gleichen begleitet wurde, die eine Verschlechterung der Aushärtung des UF-Harzes nach sich gezogen hat. Ferner könnte durch die thermische Behandlung der Späne eine Verhornung der Holzsubstanz eingetreten sein, die die Benetzung und mithin die Verleimung stark verschlechtert hat.

5.5 PF-gebundene Recyclingplatten aus mechanisch zerkleinertem und thermisch behandeltem UF-Plattenmaterial

In diesem Versuchsabschnitt wurden industrielle Nadelholzmittelschichtspäne bzw. industrielle Nadelholzfaser durch unbehandeltes und thermisch behandeltes UF-Span- und UF-Fasermaterial in Anteilen von 25 - 100 % substituiert. Die thermische Behandlung erfolgte für 3 h bei 160°C im 20 l Hochdruckautoklaven (s. Kap. 4.3). Zudem wurden Referenzplatten aus 100 % Nadelholzmittelschichtspänen bzw. 100 % Nadelholzfaser hergestellt. Die Platten wurden nach den in Tab. 3 aufgeführten Preßbedingungen hergestellt. Anschließend wurden die Formaldehydabgabe, die Dickenquellung sowie die Querkzugfestigkeit gemessen.

5.5.1 Formaldehydabgabe

Zu Beginn dieses Versuchsabschnitts wurden die WKI-24h-Werte der Ausgangsmaterialien ermittelt und in Tab. 5 dargestellt. Die Ergebnisse sollen nochmals die Reduktion der Formaldehydabgabe durch die thermische Behandlung dokumentieren, die die Materialien vor dem Preßvorgang erfahren haben. Sie beträgt zwischen unbehandelten und behandelten Recyclingfasern 40 % und unbehandelten und behandelten Recyclingspänen 77 %. Erwartungsgemäß liegen die Werte für naturbelassene Industriefasern und -späne mit 13,47 und 5,13 mg/kg atro Probe am niedrigsten.

| Ausgangsmaterial | Formaldehydabgabe [mg/kg atro Probe] |
|---------------------------------|---|
| Industriefasern | 13,47 |
| unbehandelte UF-Recyclingfasern | 61,64 |
| behandelte UF-Recyclingfasern | 37,05 |
| Industriespäne | 5,13 |
| unbehandelte UF-Recyclingspäne | 165,66 |
| behandelte UF-Recyclingspäne | 38,29 |

Tab. 5: Formaldehydabgabe (WKI-24h-Werte) verschiedener Ausgangsmaterialien zur PF-Plattenherstellung. Industriefasern und Industriemittelschichtspäne sowie unbehandelte und bei 160°C für 3 h thermisch behandelte UF-Recyclingfasern und UF-Recyclingspäne.

Ob sich die in den Ausgangsmaterialien bestehenden Unterschiede auch in den daraus hergestellten Platten niederschlagen konnten, veranschaulicht die Abb. 23, in der die WKI-Flaschenwerte für PF-gebundene Recyclingplatten mit und ohne thermisch behandelte UF-Recyclingfasern und UF-Recyclingspäne sowie für die Referenzplatten dargestellt sind.

Es ist festzustellen, daß sich die Tendenzen, die sich bei den 3h-Werten abzeichnen auch bei den 24h-Werten und 48h-Werten fortsetzen, weshalb bei den Recyclingplatten der nachfolgenden Kapitel nur noch der WKI-24h-Wert bestimmt wurde. Die absolute Höhe der Werte ist bei der weiteren Betrachtung nachrangig, vielmehr sind die Unterschiede zwischen den unbehandelten und behandelten Platten sowie die Relation zu den Referenzwerten von Bedeutung.

Die Referenzplatten (Ref.) liefern über die gesamte Versuchsdauer hinweg sowohl bei den Recycling-MDF-Platten als auch den Recycling-Spanplatten die niedrigsten Formaldehydabgabewerte, so daß davon ausgegangen werden kann, daß das den Recyclingspänen anhaftende UF-Harz nach der Verleimung zu PF-gebundenen Recyclingplatten einen wesentlichen Einfluß auf die Formaldehydemission ausübt, der zur Erhöhung der Abgabewerte führt. Mit zunehmender Versuchsdauer nehmen die Unterschiede zwischen den Maximalwerten der Versuchsreihen und den dazugehörigen Referenzwerten zu. Sie liegen bei den 48h-Werten ca. 5 - 6mal höher als der Wert der entsprechenden Referenzplatte.

Mit zunehmender Substitution von Frischfasern/-spänen durch Recyclingfasern/-späne steigen die Werte der Formaldehydabgabe an. Dieses gilt sowohl für den unbehandelten als auch für den behandelten Plattentyp. Beim Vergleich der Platten mit unbehandelten und thermisch behandelten Recyclingspänen bleibt die Reduktion durch die Behandlung über die Versuchsdauer relativ gleich. Sie liegt bei den Recycling-MDF-Platten im Mittel bei 18 % und bei den Recycling-Spanplatten im Mittel bei 34 %. Abhängigkeiten der Reduktion von der Menge an substituierten Recyclingfasern/-spänen sind erkennbar. Wenngleich sich die Reduktionserfolge vom Ausgangsmaterial bis zur fertigen Recyclingplatte halbiert haben, werden die Ergebnisse der Formaldehydabgabe als sehr positiv bewertet. Sie lassen sich für UF-Recyclingspäne einfacher erzielen als für UF-Recyclingfasern.

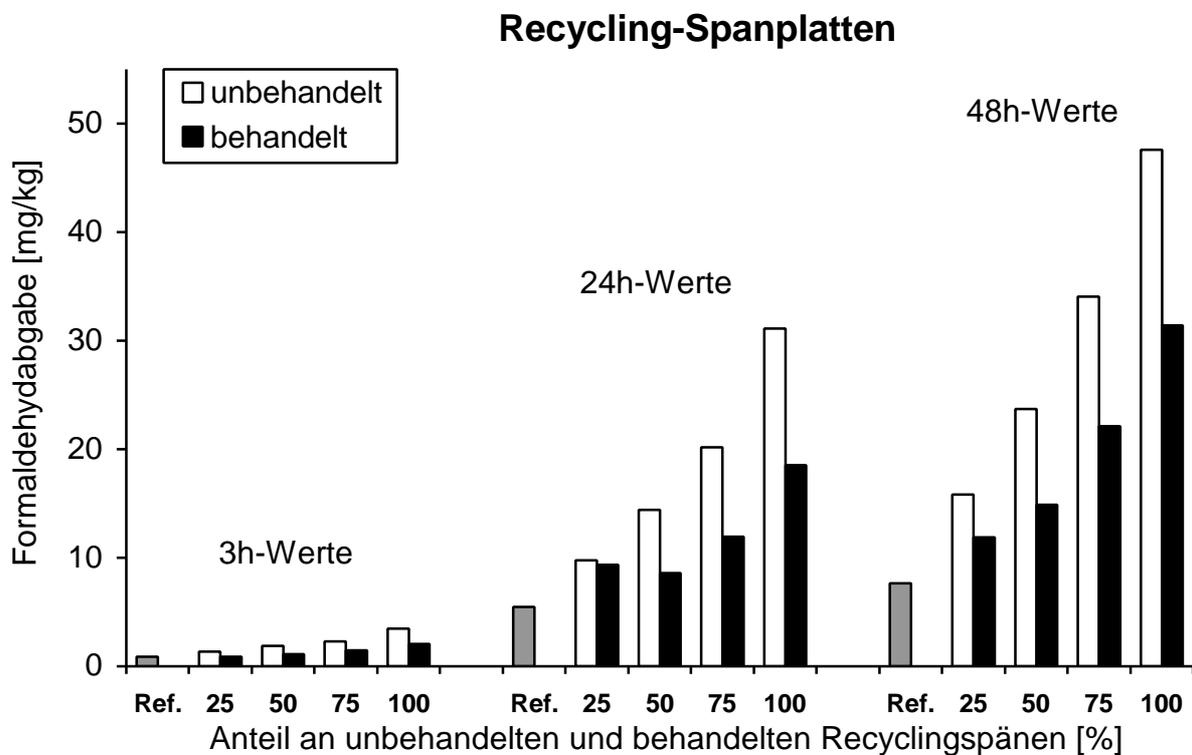
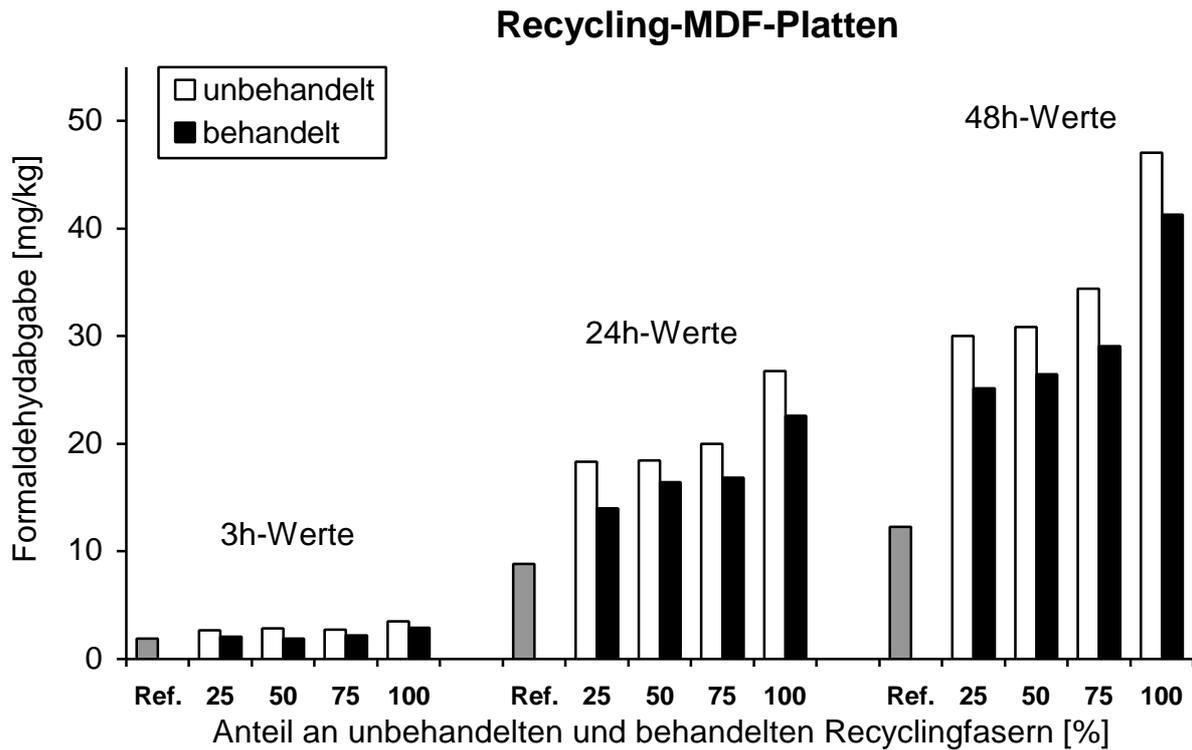


Abb. 23: Formaldehydabgabe (WKI-3h/24h-/48h-Werte) von PF-gebundenen Recycling-MDF-Platten und -Spanplatten. Die Frischfasern/-späne wurden durch unbehandelte und thermisch behandelte UF-Recyclingfasern/-späne in Mengen von 25 - 100 % substituiert.

Die Senkung der Formaldehydabgabe von Recyclingplatten durch eine thermische Behandlung des Recyclingmaterials vor dem Pressen konnte sich bei PF-gebundenen Recyclingplatten, im Gegensatz zu den UF-gebundenen Recyclingplatten (s. Kap. 5.4.1), deshalb einstellen, da sich eine Beeinträchtigung des Aushärtungsverlaufs des alkalisch eingestellten Phenol-Formaldehydharzes durch den angehobenen pH-Wert der thermisch behandelten Stoffe nicht einstellt. Auch kommt hinzu, daß durch die hohe Benetzungskraft des PF-Harzes etwaige Veränderungen der Benetzbarkeit der Späne bzw. der Fasern infolge der thermischen Behandlung durch die Quellkraft des PF-Harzes womöglich aufgehoben wurden.

In einem weiteren Schritt wurde ein Teil der hergestellten PF-Platten einer thermischen Nachbehandlung unterzogen. Es wurden Plattenproben des Formates 2,5 cm x 2,5 cm x Dicke entnommen und bei 160°C für 3 h im 400 ml Autoklaven thermisch nachbehandelt. Anschließend wurde die Formaldehydabgabe nach 24 h Versuchsdauer nach der WKI-Flaschen-Methode (EN 717-3) bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 6 aufgeführt.

| | Formaldehydabgabe ohne therm. Nachbehandlung [mg/kg] | Formaldehydabgabe mit therm. Nachbehandlung [mg/kg] | Formaldehydreduktion [%] |
|-----------------|--|---|------------------------------------|
| Ref.-Spanplatte | 5,49 | 0,61 | 89 |
| U100-Spanplatte | 31,09 | 2,89 | 91 |
| B100-Spanplatte | 18,51 | 3,29 | 82 |

Tab. 6: Vergleich der Formaldehydabgabe (WKI-24h-Werte) zwischen nicht nachbehandelten und thermisch nachbehandelten Plattenproben.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei allen drei Plattentypen immense Verringerungen (über 90 %) der Formaldehydabgabe durch eine thermische Nachbehandlung erzielt werden konnten. Die Werte sinken so drastisch, daß selbst die erhöhte Formaldehydabgabe der Spanplatte, die aus 100 % thermisch nicht vorbehandelten UF-Spänen produziert wurde (U100-Spanplatte), durch eine thermische Nachbehandlung von 31,09 auf 2,89 mg/kg gesunken ist, und damit unter den Wert der Platte, die aus 100 % vorbehandelten Spänen hergestellt wurde (B100-Spanplatte). Somit erweist sich eine thermische Nachbehandlung von PF-gebundenen Spanplatten aus

UF-Recyclingspänen hinsichtlich ihrer Formaldehydabgabe als weitaus effektiver als eine thermische Vorbehandlung der UF-haltigen Späne. Jedoch wird eine Vorbehandlung von Spänen in großem Maßstab einer einfacheren Handhabung unterliegen als eine thermische Nachbehandlung ganzer Platten.

5.5.2 Dickenquellung

Die 2h-Werte und 24h-Werte der Dickenquellung PF-gebundener Recyclingplatten aus UF-Recyclingfasern/-spänen ist in Abb. 24 dargestellt. Es wurde kein Hydrophobierungsmittel eingesetzt. Als Maßstab für das Verhalten der Recyclingplatten gelten jeweils die Referenzplatten.

Bei den Recycling-MDF-Platten stellt sich ein uneinheitliches Bild ein. Die Referenzplatten liegen mit ihren Werten sowohl nach 2 h als auch nach 24 h mit an der Spitze. Durch zunehmenden Anteil an Recyclingfasern nimmt die Dickenquellung tendenziell ab. Jedoch ist keine strikte Abnahme von Stufe zu Stufe festzustellen. Auch die Auswirkung der thermischen Behandlung der Fasern läßt keine eindeutige Tendenz erkennen. Es steht jedoch folgendes fest, daß durch die Substitution von Frischfasern durch UF-Recyclingfasern, seien es unbehandelte oder thermisch behandelte, die Dickenquellung der daraus hergestellten Platten gesenkt werden kann. Die Ergebnisse nach 2 h und 24 h stimmen hierin überein.

Die Recycling-Spanplatten liefern hingegen eindeutige Ergebnisse hinsichtlich des thermischen Behandlungserfolges. Hier liegen ebenfalls die Referenzplatten mit ihrer Dickenquellung am höchsten. Das Quellverhalten nimmt mit zunehmendem Anteil an Recyclingspänen ab (bis zu knapp 40 % bei den 24h-Werten). Platten aus thermisch behandelten Recyclingspänen weisen stets eine geringere Dickenquellung auf als vergleichbare Platten aus unbehandelten Recyclingspänen. Die durchschnittliche Verringerung der Dickenquellung durch die thermische Behandlung beträgt 12 %. Gegenüber der Referenzplatte wurde die Dickenquellung um maximal 50 % gesenkt. Die Tendenzen der 2h-Werte stimmen mit denen der 24h-Werte überein. Eine weitere Verringerung der Dickenquellung zur Erfüllung der Normvorgabe von 16 % (q_{24} für V20-Spanplatten nach DIN 68763) kann wahrscheinlich durch Zugabe eines Hydrophobierungsmittels erreicht werden.

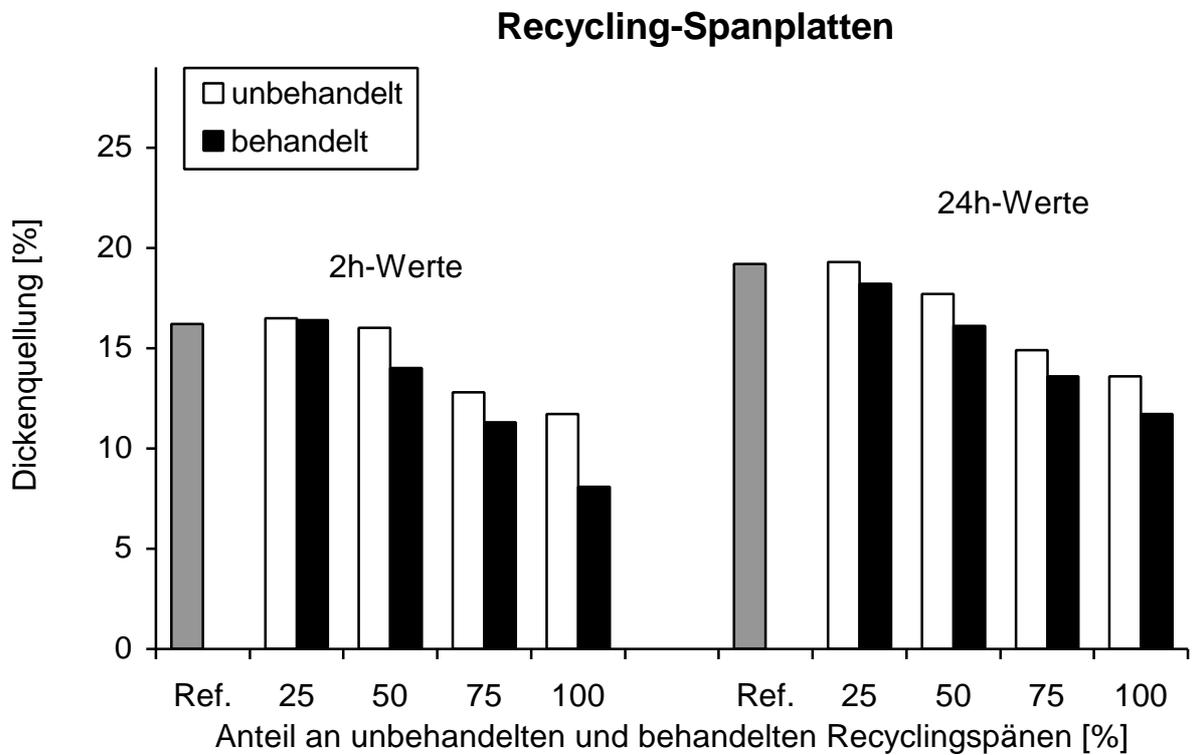
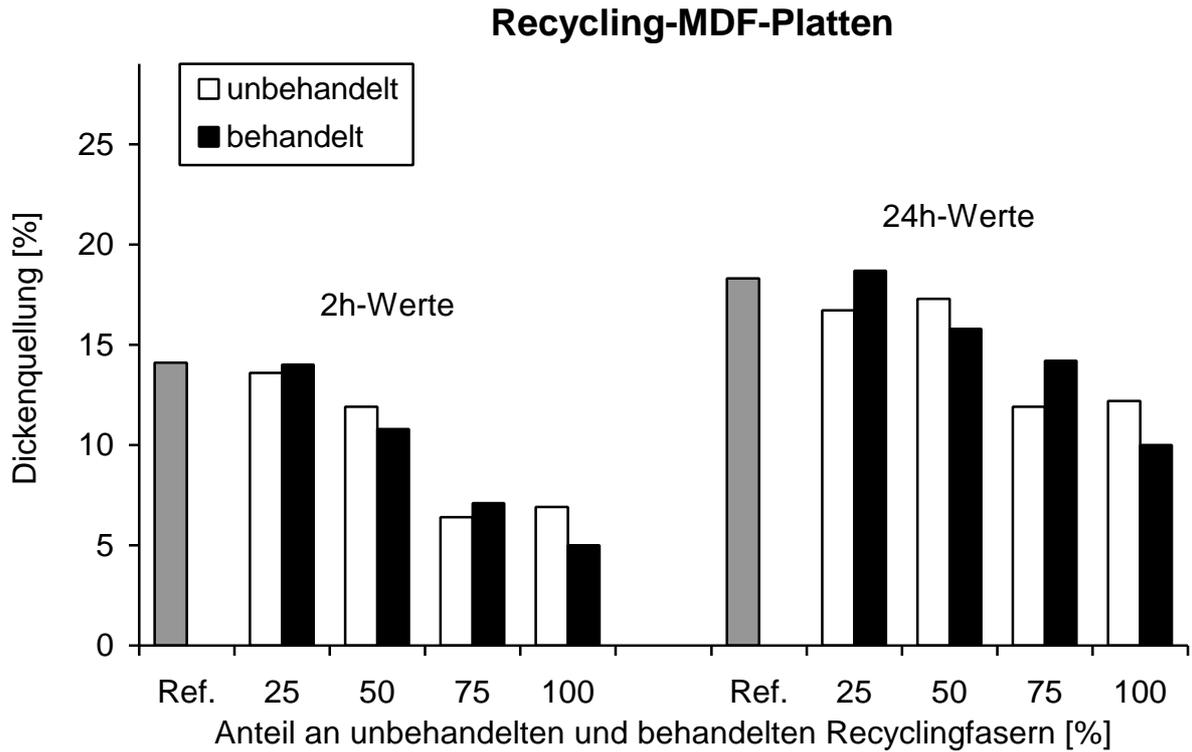


Abb. 24: Dickenquellung (nach 2 h und 24 h) von PF-gebundenen Recycling-MDF-Platten und -Spanplatten. Die Frischfasern/-späne wurden durch unbehandelte und thermisch behandelte UF-Recyclingfasern/-späne in Mengen von 25 - 100 % substituiert.

5.5.3 Querzugfestigkeit

Die Ergebnisse der Querzugfestigkeitsbestimmung PF-gebundener Recyclingplatten aus thermisch unbehandelten und behandelten UF-Fasern und -Spänen, die durch mechanische Zerkleinerung und Fraktionierung von Altspan- bzw. Altfaserplatten gewonnen wurden, sind in Abb. 25 zusammengefaßt. Hieraus wird folgendes deutlich:

Die Recycling-MDF-Platten weisen durchweg niedrigere Querzugfestigkeiten auf als die Recycling-Spanplatten und liegen zudem für handelsübliche MDF-Platten in einem indiskutablen Bereich. Eine eindeutige Begründung für diesen Sachverhalt kann an dieser Stelle nicht geliefert werden. Bei der Verleimung im Trommelmischer konnten hinsichtlich der Verteilung und Kaltklebrigkeit keine Defizite festgestellt werden. Vermutlich wurde dennoch der Bindemittelanteil mit 8 % zu niedrig angesetzt. Auch die weiteren Preßparameter (s. Tab. 3) wurden in Anlehnung an die Verhältnisse bei Spanplatten gewählt, so daß die Soll-Rohdichte der MDF mit $0,7 \text{ g/cm}^3$ relativ gering ausfiel und zwangsweise zu geringeren Festigkeitswerten führen mußte. Dennoch bleibt festzustellen, daß die Querzugfestigkeit der Recycling-MDF-Platten durch die Verwendung von thermisch behandeltem Material abnimmt. Sie bleibt jedoch unbeeinflusst durch die Menge des substituierten Materials.

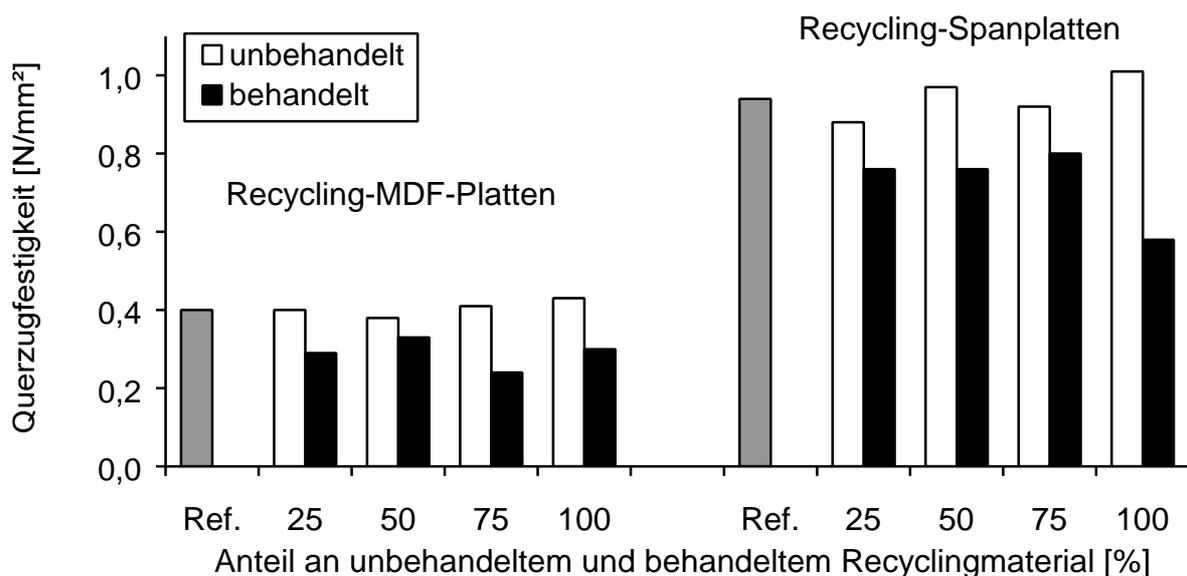


Abb. 25: Querzugfestigkeit von PF-gebundenen Recycling-MDF-Platten und -Spanplatten. Die Frischfasern/-späne wurden durch unbehandelte und thermisch behandelte UF-Recyclingfasern/-späne in Mengen von 25 - 100 % substituiert.

Die Querzugfestigkeiten der Recycling-Spanplatten liegen mit Werten zwischen 0,5 und 1,0 N/mm² in einem überaus zufriedenstellenden Bereich. Der Anteil an Recyclingmaterial wirkt sich, wie auch bei den MDF-Recyclingplatten, nahezu gar nicht auf die Querzugfestigkeit aus. Die Platten mit unbehandeltem Material weisen Werte um 0,9 N/mm² und die mit behandeltem Material um 0,7 N/mm² auf. Es ist auch hier ein eindeutiger Einfluß der thermischen Behandlung auf die Querzugfestigkeit festzustellen. Die Platten mit Anteilen aus thermisch behandelten UF-Spänen weisen im Durchschnitt eine um 23 % verminderte Querzugfestigkeit gegenüber den Platten aus unbehandelten Spänen auf.

Der Vollständigkeit halber sollte noch erwähnt werden, daß die Recyclingspäne durch das zur Verfügung stehende Zerkleinerungsaggregat (s. Kap. 4.4) nicht die optimalen Voraussetzungen für hohe Festigkeitseigenschaften mit sich brachten. Es handelte sich um kurze, rundlich-zylindrische Spanformen, die zwar von ihrer Größe und Form her in der Lage gewesen wären, die Lücken zwischen den industriellen Mittelschichtspänen auszufüllen, jedoch durch ihre glatten Oberflächen durch den Spänekuchen glitten, so daß sie sich vermehrt an den Plattenunterseiten anhäufen konnten. Gerade Platten aus 100 % Recyclingmaterial neigten während der Belastung durch den Preßdruck zum "Fließen" und überschritten die Sollformate hinsichtlich ihrer Längen- und Seitenausdehnung. In diesen Fällen wurde die beleimte Spanmenge empirisch erhöht. Insofern besteht hier Bedarf an weiteren wissenschaftlichen Arbeiten mit dem Ziel, die Eigenschaften der aus Recyclingmaterial hergestellten Spanplatten zu optimieren.

5.6 PF-gebundene Recyclingplatten mit Material aus chemischen Aufschlüssen von Span- und Faserplatten

In diesem Versuchsabschnitt wurden industrielle Nadelholzmittelschichtspäne bzw. industrielle Nadelholzfaser durch Recyclingmaterial aus chemischen Aufschlüssen von UF-Spanplatten und UF-MDF-Platten in Anteilen von 25 - 100 % substituiert. Die chemischen Aufschlüsse erfolgten für 2 h bei 180°C im 50 l Hochdruckautoklaven (s. Kap.4.2). Zudem wurden Referenzplatten aus 100 % Nadelholzmittelschichtspänen bzw. 100 % Nadelholzfaser hergestellt. Die Platten wurden nach den in Tab. 3 aufgeführten Preßbedingungen produziert. Anschließend wurden die Formaldehydabgabe, die Dickenquellung sowie die Biege- und Querkzugfestigkeit gemessen.

5.6.1 Formaldehydabgabe

Die Formaldehydabgabe (WKI-24h-Werte) der PF-gebundenen Recyclingplatten mit Anteilen an Recyclingmaterial aus chemischen Aufschlüssen ist in Abb. 26 dargestellt. Für alle drei Plattentypen können im wesentlichen dieselben Aussagen getroffen werden. Die Formaldehydemissionen liegen insgesamt auf einem relativ niedrigen Niveau. Alle Platten mit Anteilen an Recyclingmaterial weisen höhere Abgabewerte auf als die dazugehörigen Referenzplatten. Mit zunehmendem Recyclingmaterialanteil steigt die Formaldehydabgabe ziemlich gleichmäßig an. Interessanterweise ist dieses auch bei den Recyclingplatten mit Anteilen aus PMDI-Aufschlüssen der Fall, die diese Gesetzmäßigkeit sogar am deutlichsten wiedergeben, obwohl PMDI der Gruppe der formaldehydfreien Bindemittel zuzuordnen ist.

Für die Platten mit UF-Recyclingmaterial liegt, wie in Kap. 5.3.2 bereits erwähnt, eine plausible Erklärung vor. Selbst nach chemischem Aufschluß unter Druck haftet den Spänen und Fasern immer noch ein nicht unerheblicher Teil des alten UF-Harzes an, welcher zur Erhöhung der Formaldehydabgabe der daraus hergestellten Recyclingplatten beiträgt und über den Stickstoffgehalt nachgewiesen werden kann. Für das Verhalten der PMDI-Recyclingplatten liegt bislang noch kein Erklärungsansatz vor.

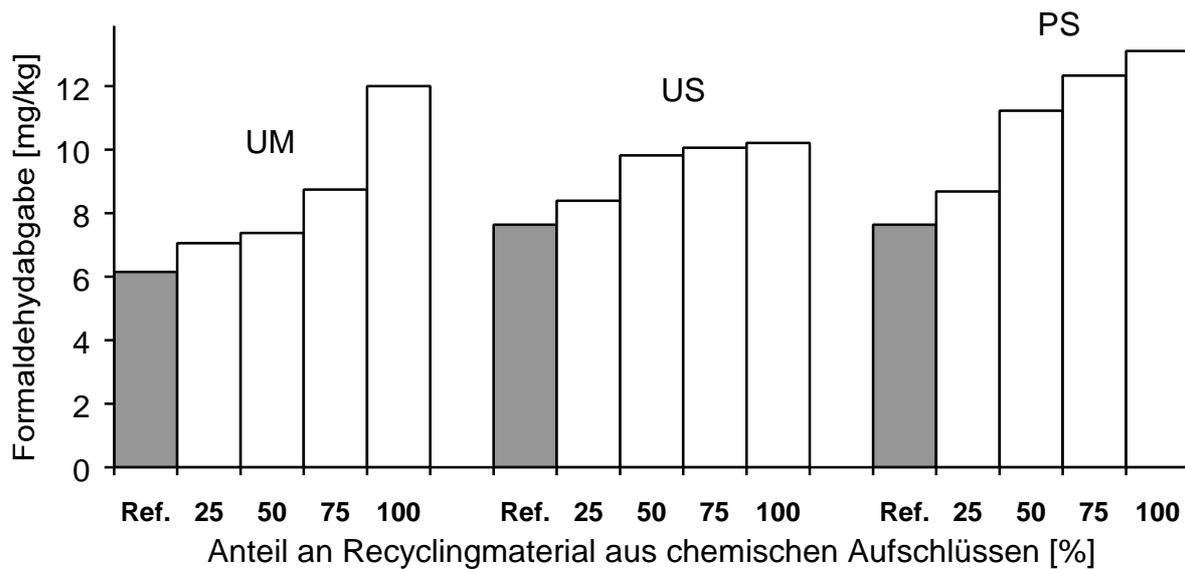


Abb. 26: Formaldehydabgabe (WKI-24h-Werte) von PF-gebundenen Recyclingplatten. Die Frischfasern/-späne wurden durch Recyclingmaterial aus chemischen Aufschlüssen von UF-MDF (UM), UF-Spanplatten (US) und PMDI-Spanplatten (PS) in Mengen von 25 - 100 % substituiert.

5.6.2 Dickenquellung

Die Dickenquellung nach 2 h und 24 h (q_2 = unterer Säulenteil, q_{24} = gesamte Säule) für PF-gebundene Recyclingplatten mit Anteilen von Material aus chemischen Aufschlüssen verschiedener Platten ist in Abb. 27 dargestellt. Es zeigt sich, daß nach 2 h Versuchsdauer noch keine verlässlichen Aussagen über das Quellverhalten getroffen werden können, da sie durch die 24h-Werte oftmals nicht bestätigt werden. Besonders deutlich ist dies bei den "UM-Recyclingplatten" zu erkennen. Während man nach 2 h noch dazu geneigt ist, die Feststellung zu machen, daß mit zunehmendem Anteil an UF-Recyclingfasern die Dickenquellung abnimmt, stellt sich nach 24 h ein vollkommen anderes Bild ein. Die Dickenquellung nimmt mit zunehmendem Anteil an UF-Recyclingfasern eher zu. Die Recyclingfasern scheinen durch den chemischen Aufschluß in den ersten 2 h in ihrer Wasseraufnahme gehemmt zu sein, während sie in den folgenden 22 Stunden mehr zur Dickenquellung beitragen als die restlichen Industriefasern. Das Verhältnis zwischen 2h-Wert und 24h-Wert klafft mit zunehmendem Anteil an Recyclingfasern immer weiter auseinander. Alle MDF-Platten, die unter Verwendung von Recyclingfasern aus chemischen Aufschlüssen hergestellt wurden, liegen in ihrer Dickenquellung nach 24 h oberhalb derjenigen der Referenzplatte. Dieses gilt im wesentlichen auch für die Recycling-Spanplatten US und PS, wengleich hier eine differenziertere Betrachtung vonnöten ist.

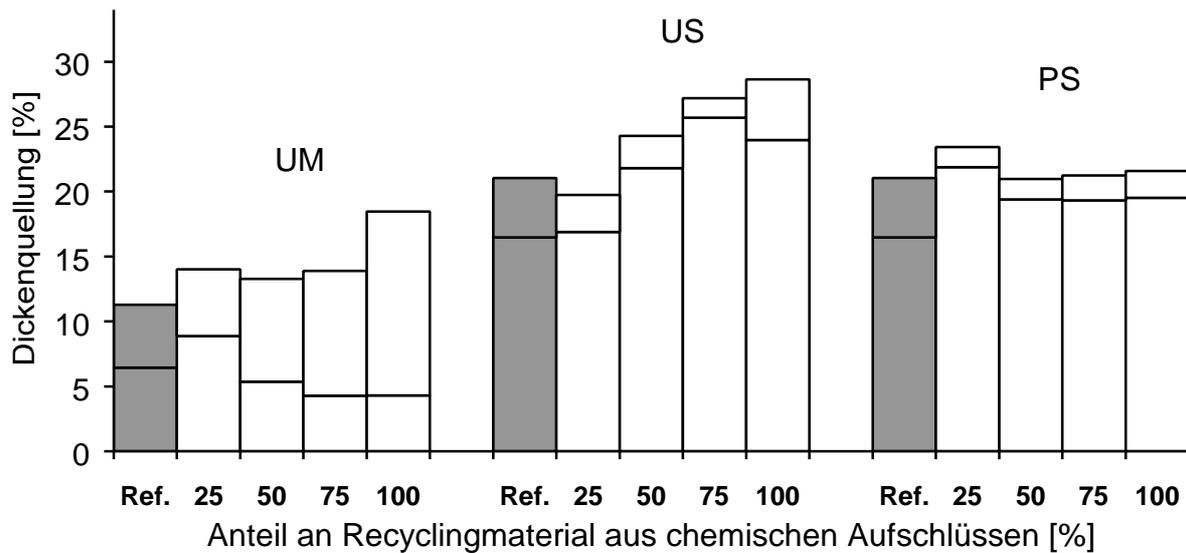


Abb. 27: Dickenquellung von PF-gebundenen Recyclingplatten. Die Frischfasern/-späne wurden durch Recyclingmaterial aus chemischen Aufschlüssen von UF-MDF (UM), UF-Spanplatten (US) und PMDI-Spanplatten (PS) in Mengen von 25 - 100 % substituiert (q_2 = unterer Säulenteil, q_{24} = gesamte Säule).

Bei den US-Platten nimmt die Dickenquellung nach 24 h mit zunehmendem Anteil an UF-Recyclingspänen zu. Die PS-Platten zeigen sich mehr oder weniger unabhängig von der eingesetzten Menge an PMDI-Recyclingspänen. Ihr Niveau liegt im Bereich dessen der Referenzplatte, während das der US-Platten oberhalb dieser liegt. Alle Recyclingspanplatten, sowohl US als auch PS sowie die Referenzplatten, bewegen sich in ihrer absoluten Dickenquellung nach 24 h oberhalb des Normwertes von 16 %. Dieses erklärt sich durch das Fehlen eines Hydrophobierungsmittels. Unterschiede, die zwischen beiden Plattentypen vorhanden sind, werden weniger auf das im Ausgangsmaterial befindliche Bindemittel als vielmehr auf die Art und Eigenschaften der vom Hersteller verwendeten Späne zurückgeführt. Diesen Unterschieden wird jedoch keine weitere Bedeutung beigemessen. Wie schon bei den MDF-Platten (UM) zu beobachten war, machen auch bei den Spanplatten (US, PS) diejenigen aus 100 % Recyclingmaterial den größten Sprung in der Dickenquellung von 2 h auf 24 h.

5.6.3 Biege- und Querzugfestigkeit

Die Biege- und Querzugfestigkeit für PF-gebundene Recyclingplatten mit Anteilen von Material aus chemischen Aufschlüssen verschiedener Platten ist in Abb. 28 dargestellt. Bei der Biegefestigkeit stellen sich eindeutige Ergebnisse ein. Durch den Einsatz von

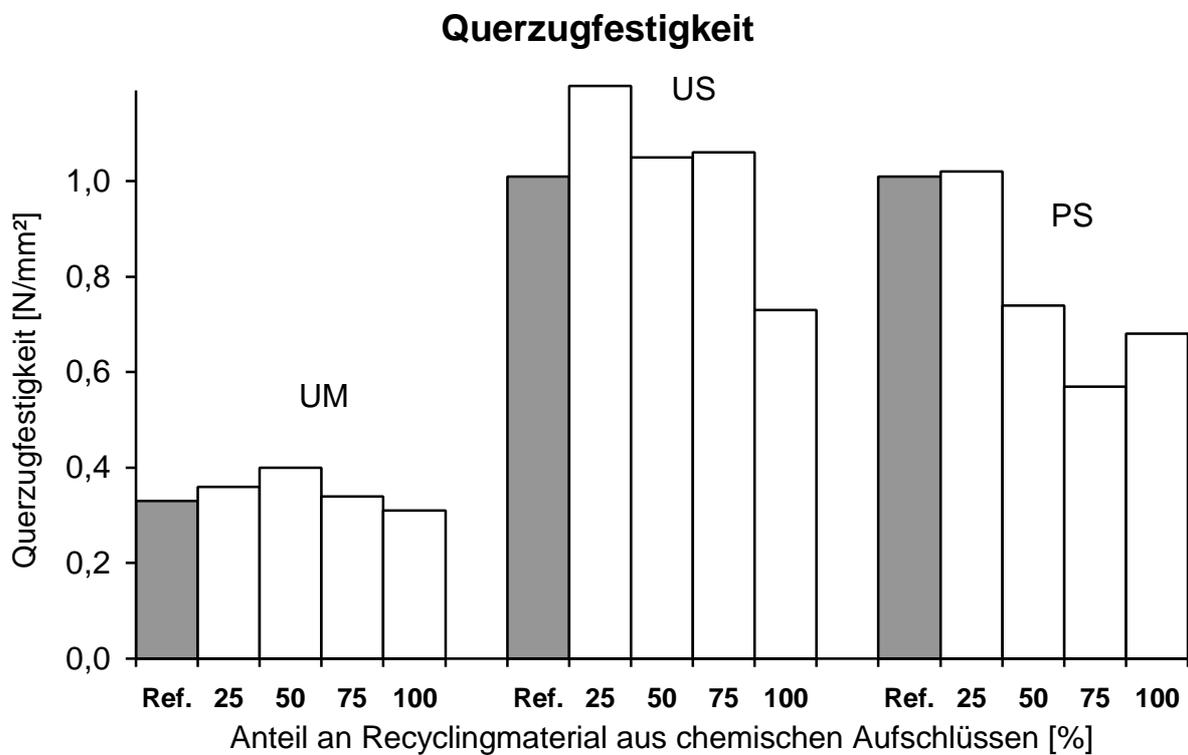
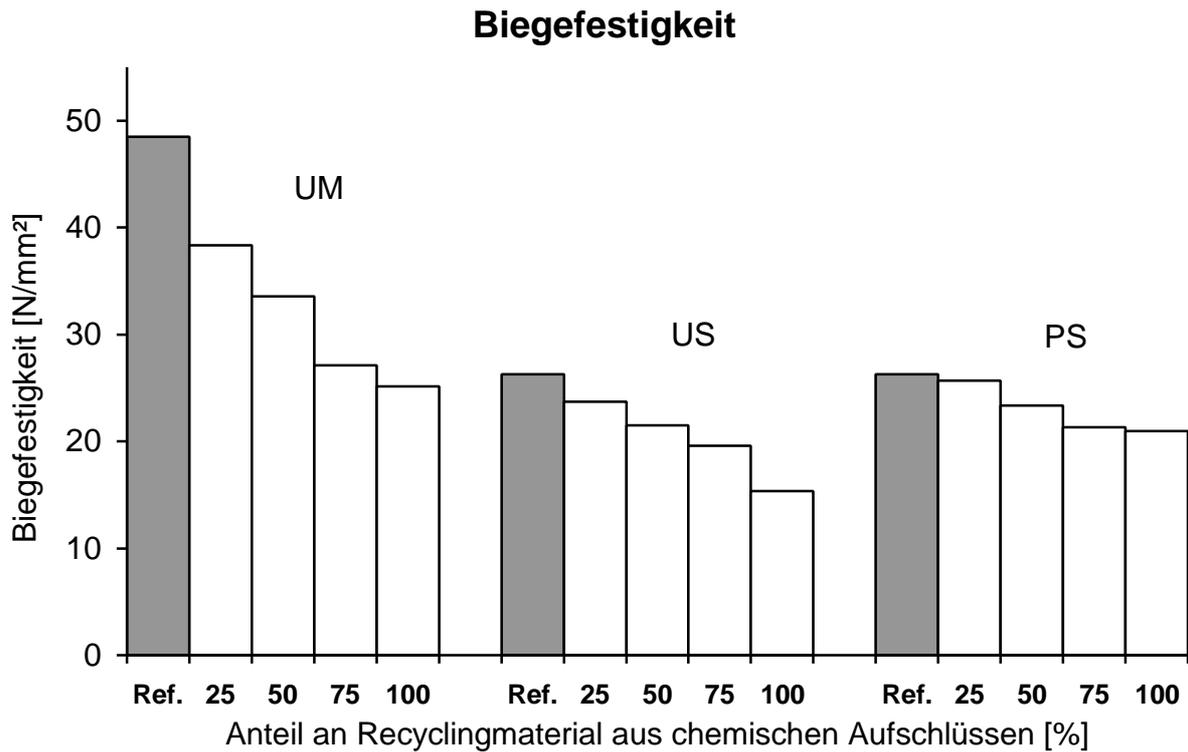


Abb. 28: Biege- und Querzugfestigkeit von PF-gebundenen Recyclingplatten. Die Frischfasern/-späne wurden durch Recyclingmaterial aus chemischen Aufschlüssen von UF-MDF (UM), UF-Spanplatten (US) und PMDI-Spanplatten (PS) in Mengen von 25 - 100 % substituiert.

Recyclingfasern oder -spänen aus chemischen Aufschlüssen wird die Biegefestigkeit gegenüber der Referenzplatte verschlechtert. Die Biegefestigkeit nimmt dabei mit zunehmendem Anteil an Recyclingfasern/-spänen stufenweise ab. Am deutlichsten ist dieses bei den Recyclingplatten aus MDF (UM) zu erkennen. Nur die Referenzplatte übertrifft mit 48,47 N/mm² die Werte der UF-gebundenen Ausgangsplatte (41,12 N/mm²). Hingegen liefern die PF-gebundenen Recyclingspanplatten durchweg höhere Biegefestigkeiten als die ursprünglichen UF- und PMDI-Spanplatten, die bei ca. 15 N/mm² lagen (vgl. Tab. 2).

Die Querzugfestigkeiten weisen gegenüber den Biegefestigkeiten inhomogenere Verläufe auf. Wie auch bei den PF-gebundenen Recyclingplatten aus mechanisch zerkleinertem Material (s. Kap. 5.5.3) liegen die Werte der MDF-Platten (UM) auf einem äußerst niedrigem Niveau. Dieses gilt auch für die Referenzplatte. Jedoch bleibt festzuhalten, daß die Querzugfestigkeit der Recyclingfaserplatten gegenüber der Referenzplatte keine Einbußen erleidet. Für eine generelle Anhebung der absoluten Werte müßte, abweichend von den in Tab. 3 festgelegten Vorgaben, der Bindemittelanteil von 8 % auf mindestens 10 % und die Soll-Rohdichte auf 0,8 g/cm³ gesteigert werden.

Der Recycling-Spanplattentyp US schneidet bei einem internen Vergleich am besten ab. Bis zu einer Substitution von 75 % liegen die Werte oberhalb von 1 N/mm² und übertreffen damit auch die Referenzplatte. Erst bei 100 %igem Einsatz von UF-Recyclingspänen aus chemischen Aufschlüssen läßt die Querzugfestigkeit deutlich nach. Bei der PS-Recyclingplatte tritt dieser Effekt schon bei der Verwendung von 50 % Recyclingspänen auf. Dies könnte an der feineren Struktur der aus PMDI-Spanplatten chemisch gewonnenen Recyclingspäne liegen, die einen höheren Feinanteil aufweisen. Die Grenze einer sinnvollen Substitution von Frischspänen durch Recyclingspäne hinsichtlich der Querzugfestigkeit ist nur schwerlich auszumachen. Jedoch dürfte anhand der vorliegenden Ergebnisse sich eine Beimengung von 25 % als problemlos erweisen, was auch auf die Platten mit Recycling-MDF zutrifft.

5.7 PF-gebundene Spanplatten, deren Leim mit Ablauge aus chemischen Aufschlüssen von Span- und Faserplatten gestreckt wurde

Rückblick: Streckung von UF- und PF-Harzen mit Sulfitablauge

Die Streckung von Leimen mit Ablaugen aus der Zellstoffherstellung ist schon seit langem bekannt. Nachdem in den Jahren 1874 bis 1876 die erste technische Herstellung von Sulfitzellstoffen praktiziert wurde, war man bemüht, eine adäquate Verwendung für die während des Aufschlußprozesses anfallende Sulfitablauge zu finden. Die Möglichkeiten erstreckten sich auf die Herstellung von Vanillin, künstlichen Gerbstoffen, Alkohol, Klebe-, Futter- und Düngemittel bis hin zu Bindemittel für Briketts etc. Die Spanplattenindustrie bemühte sich erst spät um die Nutzbarmachung von Sulfitablaugen. So war 1962 das "Pedersen-Verfahren" der erste ernstzunehmende Verwertungsansatz, der auch industriell umgesetzt wurde. Die nach dem Pedersen-Verfahren hergestellten Platten zeichneten sich durch geringe Dickenquellung und hohe Wetterbeständigkeit bei guten Querszugfestigkeiten aus. Sie wurden ausschließlich mit Sulfitablauge als Bindemittel hergestellt. Jedoch brachte der Herstellungsprozeß einige Nachteile mit sich, die das ganze Verfahren unwirtschaftlich machten. Zu diesen gehörten lange Preßzeiten (1 - 1,5 min/mm) und eine mehrstündige Nachtemperung im Autoklaven, die von ätzenden und geruchsbelästigenden Emissionen begleitet wurde.

Hierzulande haben sich insbesondere Roffael und Rauch dieser Thematik gewidmet (Roffael 1974, 1979, Roffael und Rauch 1971a-b, 1972, 1973, 1974a-d), und es dauerte mehrere Jahre, bis man entdeckte, daß sich alkalisch härtende PF-Harze am besten für die Abmischung mit Sulfitablauge eignen und unter deren Verwendung auf eine Nachtemperung oder den Einsatz von Hochfrequenzerwärmung während des Preßvorgangs verzichtet werden konnte.

So bleibt nach zwischenzeitlichen Forschungserfolgen, bei denen es gelang, 50 % Ablaugeanteil in die Deckschichten dreischichtiger Spanplatten oder 25 % Ablaugeanteil in einschichtige Spanplatten einzubringen, ohne die physikalisch-technologischen Eigenschaften der hergestellten Platten zu verschlechtern, heute immer noch der größte Teil der Zellstoff-Sulfitablaugen ungenutzt und wird nach einer Klärung in Flüsse eingeleitet oder nach dem Entzug von Wasser thermisch genutzt.

Der wesentlichste Unterschied der in dieser Arbeit verwendeten Ablaugen, die aus alkalischen Aufschlüssen von Span- und Faserplatten gewonnen wurden, zu Sulfitablaugen aus der Zellstoffherstellung ist die Tatsache, daß sie einen Teil des in den Span- und Faserplatten vorhandenen Bindemittels enthalten.

Eigene Untersuchungen:

In diesem Versuchsabschnitt wurden industrielle Nadelholzmittelschichtspäne mit PF-Harz verleimt. Das Harz wurde in Anteilen von 10 - 40 % durch Ablauge aus chemischen Aufschlüssen von MDF- und Spanplatten substituiert. Die chemischen Aufschlüsse erfolgten für 2 h bei 180°C im 50 l Hochdruckautoklaven unter Zugabe von 10 % NaOH (s. Kap. 4.2). Zudem wurden Referenzplatten ohne Streckung durch Ablauge erzeugt. Die Platten wurden nach den in Tab. 3 aufgeführten Preßbedingungen hergestellt. Anschließend wurden die Formaldehydabgabe, die Dickenquellung, die Biege- und Querkzugfestigkeit gemessen.

5.7.1 Formaldehydabgabe

Die Formaldehydabgabe von PF-gebundenen Spanplatten, deren Harz mit Ablauge verschiedener chemischer MDF- und Spanplattenaufschlüsse gestreckt wurde, ist in Abb. 29 dargestellt.

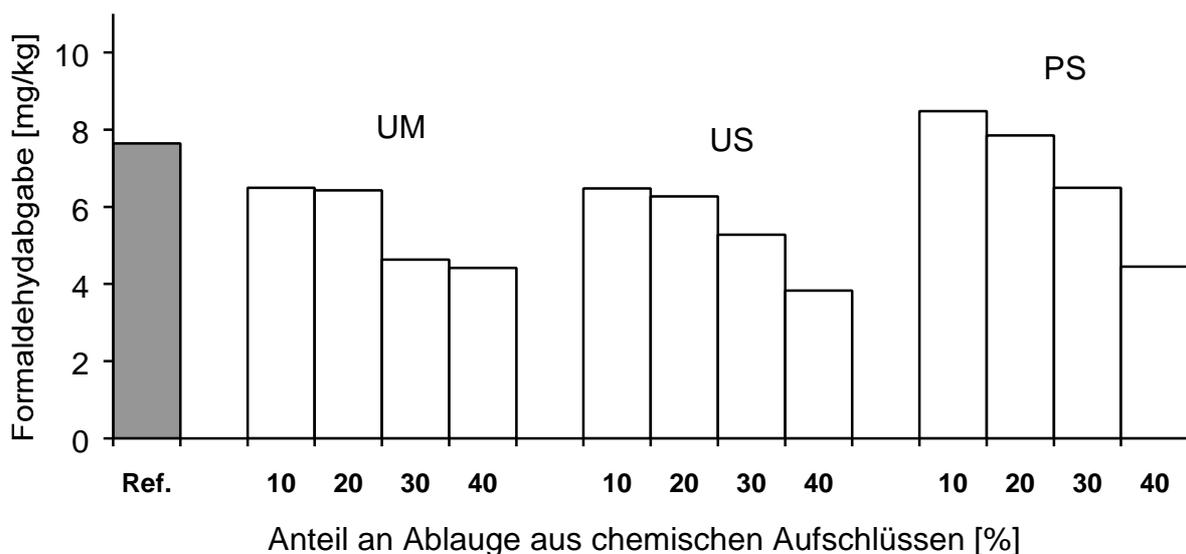


Abb. 29: Formaldehydabgabe (WKI-24h-Werte) von PF-gebundenen Spanplatten. Das PF-Harz wurde mit Ablauge aus chemischen Aufschlüssen von UF-MDF (UM), UF-Spanplatten (US) und PMDI-Spanplatten (PS) in Mengen von 10 - 40 % gestreckt.

Alle drei Plattentypen weisen eine insgesamt sehr niedrige Formaldehydabgabe auf. Sie liegen zwischen 3 und 9 mg/kg Probe. Auch mit zunehmendem Anteil an Ablauge zeigen die verschiedenen Platten ein ähnliches Verhalten. Je mehr PF-Harz durch Ablauge substituiert wird, desto geringer ist die Formaldehydabgabe. Sie nimmt sukzessiv ab. Die Platten, die mit Ablaugen aus chemischen Aufschlüssen von UF-Platten gestreckt wurden (UM, US), liegen mit ihren Werten alle unter dem der Referenzplatte. Das Niveau der mit PMDI-Ablauge gestreckten Platten liegt insgesamt etwas höher und sinkt erst ab der Beimischung von 30 % Ablauge unter den Wert der Referenzplatte. Jedoch handelt es sich bei allen Platten nur um marginale Änderungen, die sich auf die Einhaltung zulässiger Grenzwerte kaum auswirken dürften.

Insbesondere beim Streuen der Späne wurde die Beobachtung gemacht, daß durch die Zugabe der Ablauge die Kaltklebrigkeit der beleimten Späne erhöht wird. Bei den hier eingesetzten Mengen wurde dieser Umstand als positiv empfunden, wobei dennoch darauf hingewiesen werden sollte, daß bei der Substitution noch größerer Anteile damit gerechnet werden muß, daß es beim Verpressen mit Preßblechen zu einer Verklebung zwischen Blech und Platte kommen könnte. Dieses Problem würde aber nach dem heutigen Standard industrieller Fertigung kein Hindernis darstellen.

5.7.2 Dickenquellung

Die Dickenquellung nach 2 h und 24 h von PF-gebundenen Spanplatten, deren Harz mit Ablauge verschiedener chemischer MDF- und Spanplattenaufschlüsse gestreckt wurde, ist in Abb. 30 dargestellt. Wie schon bei der Abb. 27 offenbaren sich auch hier die wahren Verhältnisse erst nach 24 h Versuchsdauer. Die Werte für die Dickenquellung nach 24 h bewegen sich zwischen 20 % und 30 % und würden damit den vorgeschriebenen Grenzwert der DIN 68763 von 16 % für Platten des Normtyps V 20 nicht erfüllen. Dieses gilt auch für die Referenzplatte, die mit reinem PF-Harz hergestellt wurde. Für Qualitätsverbesserungen müßte mit einem Hydrophobierungsmittel gearbeitet werden.

Viel wichtiger ist die Erkenntnis, daß durch die Streckung des PF-Harzes mittels Ablaugen aus alkalischen Aufschlüssen die Dickenquellung (q_{24}) der daraus hergestellten Platten generell erhöht wird. Die Quellungswerte liegen alle oberhalb des Referenzplattenwertes. Mit stufenweiser Steigerung des Substitutionsanteils nimmt auch die Dickenquellung der Platten

stufenweise zu. Die drei Plattentypen, deren Bindemittel jeweils mit einer anderen Ablauge gestreckt wurde, verhalten sich dabei relativ gleichwertig. Bei den in der Literatur beschriebenen Versuchen führte eine Streckung von PF-Harz mit Sulfitablauge bei einschichtigen Platten zu unwesentlichen Beeinflussungen der Dickenquellung. Verminderte Quellungswerte wurden i. d. R. durch Nachtemperung der Platten hervorgerufen (Roffael und Rauch 1971a-b, 1973).

Die Dickenquellung von mit Ablauge gestreckten Platten läßt sich durch den Zusatz von Paraffin als Hydrophobierungsmittel verbessern (Roffael und Okum 1995). Mengen von 1 %, wie sie in der Praxis durchaus üblich sind, können hierfür schon ausreichend sein.

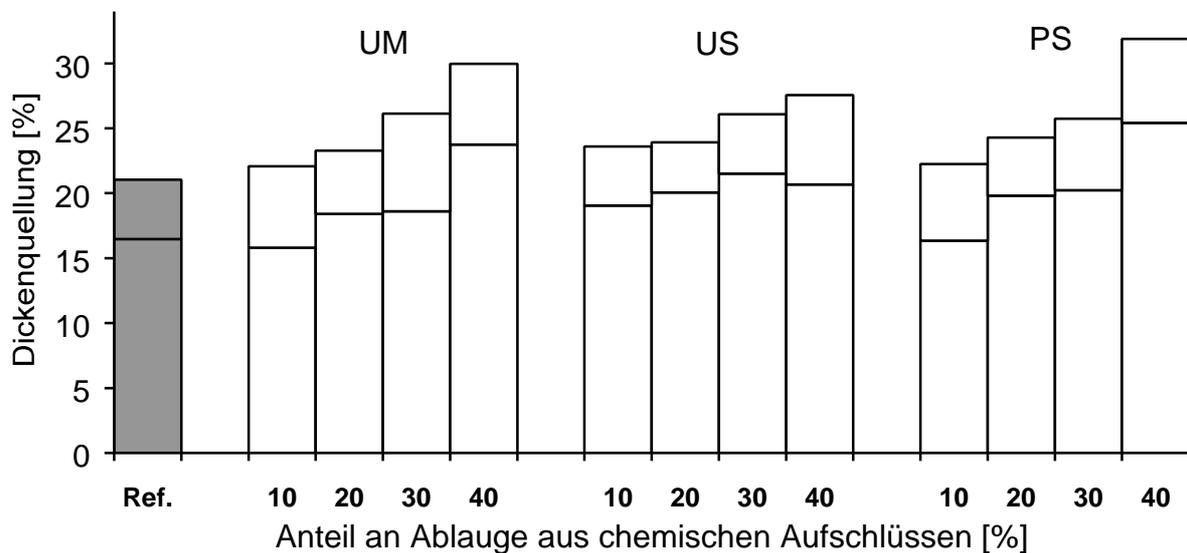


Abb. 30: Dickenquellung von PF-gebundenen Spanplatten. Das PF-Harz wurde mit Ablauge aus chemischen Aufschlüssen von UF-MDF (UM), UF-Spanplatten (US) und PMDI-Spanplatten (PS) in Mengen von 10 - 40 % gestreckt (q_2 = unterer Säulenteil, q_{24} = gesamte Säule).

5.7.3 Biege- und Querzugfestigkeit

Die Biege- und Querzugfestigkeiten von PF-gebundenen Spanplatten, deren Harz mit Ablauge verschiedener chemischer MDF- und Spanplattenaufschlüsse gestreckt wurde, ist in Abb. 31 dargestellt. Die Biegefestigkeit liegt mit Werten um 25 N/mm² auf einem gehobenen Festigkeitsniveau. Die Festigkeiten der mit Ablauge gestreckten Platten unterscheiden sich kaum von denen der Referenzplatte. Wenngleich bei den Plattentypen UM und US leichte Unregelmäßigkeiten auftreten, kann dennoch festgestellt werden, daß mit zunehmendem Ablaugeanteil die Biegefestigkeit nur geringfügig abnimmt.

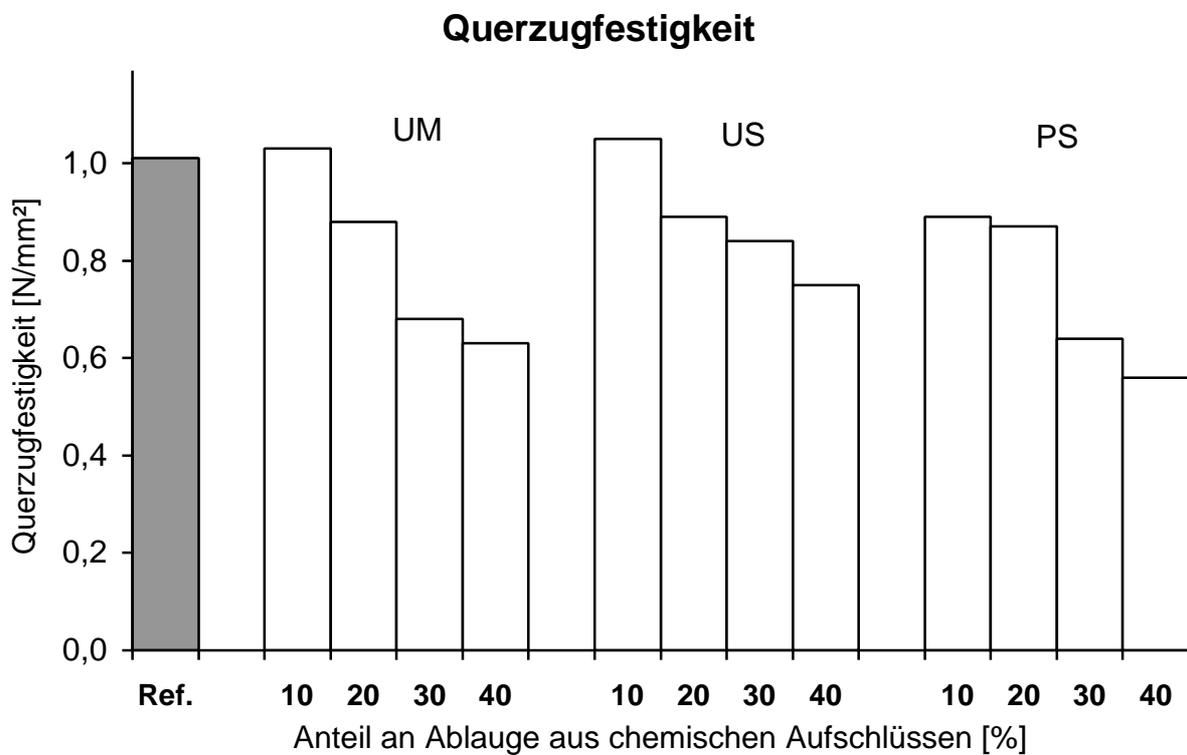
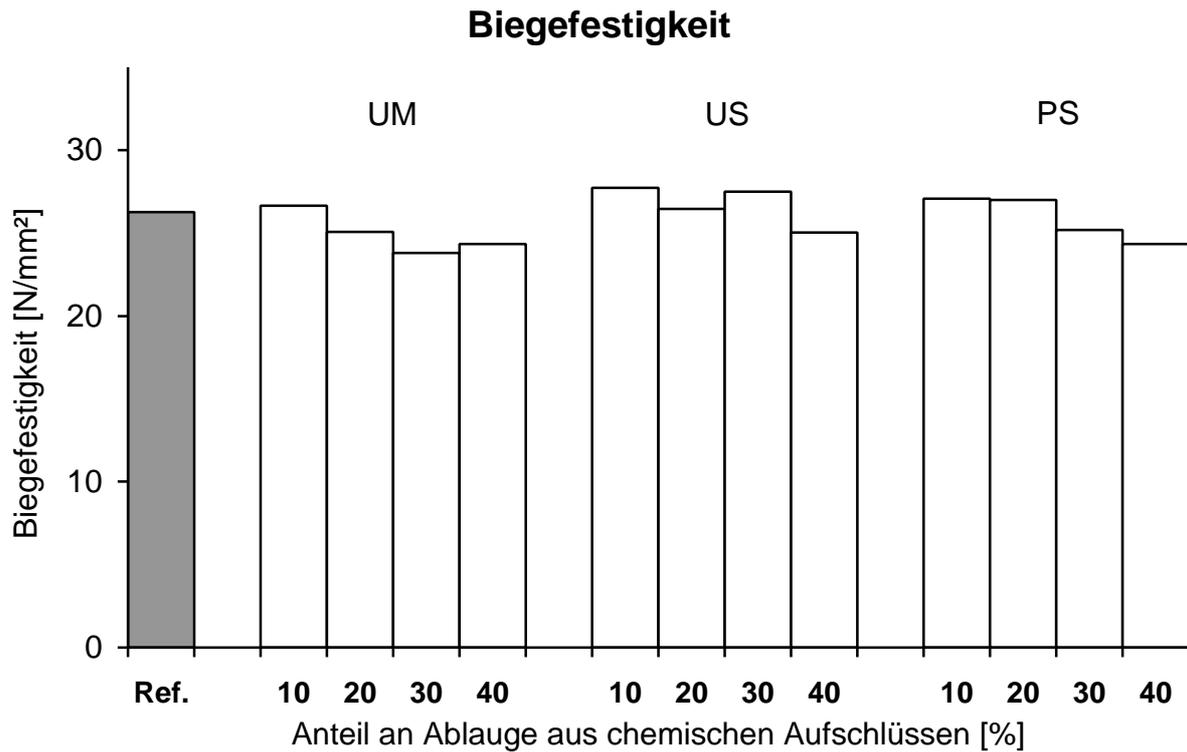


Abb. 31: Biege- und Querzugfestigkeit von PF-gebundenen Spanplatten. Das PF-Harz wurde mit Ablauge aus chemischen Aufschlüssen von UF-MDF (UM), UF-Spanplatten (US) und PMDI-Spanplatten (PS) in Mengen von 10 - 40 % gestreckt.

Die Querkzugfestigkeiten liefern gegenüber den Biegefestigkeiten eindeutigere Ergebnisse. Bei den mit UF-Ablauge gestreckten Platten (UM, US) führt eine Streckung von 10 % zu einem Anstieg der Querkzugfestigkeiten gegenüber der Referenzplatte. Sie können mit Werten von über 1,0 N/mm² als sehr gut angesehen werden und übertreffen damit deutlich die Werte der Ausgangsplatten (s. Tab. 2). Erst bei Zugaben von 20 % und mehr sinken die Querkzugfestigkeiten stufenweise ab. Sie würden dennoch die Normvorgabe von 0,35 N/mm² deutlich erfüllen. Die Platten, die mit einem PF-Harz hergestellt wurden, das mit einer PMDI-Ablauge gestreckt wurde, liegen im Vergleich zu den mit UF-Ablauge gestreckten Platten etwas niedriger, aber auch hier kann eine Substitution von 10 - 20 % hinsichtlich der Querkzugfestigkeit ohne Bedenken vertreten werden.

Roffael und Okum (1995) stellten an dreischichtigen PF-gebundenen Platten, die mit Schwarzlauge aus ähnlichen Alkaliaufschlüssen (175°C, 3 h, 20 % NaOH) gestreckt und unter nahezu identischen Preßbedingungen hergestellt wurden, bei einem Substitutionsanteil von 10 % ebenfalls keine Beeinflussung der Querkzugfestigkeit fest.

Anwendungstechnisch wäre es von Vorteil, dreischichtige Spanplatten herzustellen und das PF-Harz mit Ablauge zu strecken. Aufgrund der getrennten Beleimung von Deck- und Mittelschicht wäre es möglich, die Ablauge vermehrt in die Deckschichten einzubringen, wo sie aufgrund der höheren Temperatur in der Deckschicht während des Preßvorgangs besser genutzt wird als in der Mittelschicht, so daß die Beeinträchtigung, die die Ablauge hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften in der Mittelschicht verursacht, gemindert werden würde. Die Biegefestigkeit würde vermutlich unbeeinflußt bleiben und die negative Wirkung der Ablauge auf das Quellverhalten der hergestellten einschichtigen Holzspanplatten könnte durch den dreischichtigen Plattenaufbau ausgeglichen werden.

6 Zusammenfassung

Im Zuge forcierender Umweltschutzgesetzgebung hat sich das Recycling auf immer mehr Wirtschaftszweige ausgeweitet. Die Holzwerkstoffindustrie wird hierbei insbesondere vom Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (1996), der TA-Siedlungsabfall (1993) und der Verpackungsverordnung (1993) berührt, die die Schonung der natürlichen Ressourcen und die Verwendung umweltfreundlicher Verpackungen vorschreiben. Für die Holzwerkstoffindustrie, als Lieferant der Möbelindustrie, ist die TA-Siedlungsabfall von besonderer Relevanz. Demnach dürfen seit 1993, mit einer Übergangsfrist von 12 Jahren, Stoffe, die mehr als 5 % organischen Anteil enthalten, nicht mehr auf konventionellen Hausmülldeponien entsorgt werden. Hierunter fallen alle plattenförmigen Holzwerkstoffe, die je nach Veredelungsstufe ca. 80 - 90 % Holz bzw. Lignocellulose als organisches Material enthalten.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit einigen dieser Holzwerkstoffe und zielt zum einen darauf ab, den Kenntnisstand über das Recyceln von Plattenwerkstoffen zu erweitern und zum anderen, ein neues chemisches Aufschlußverfahren für das Recycling von Holzspanplatten und Holzfaserplatten zu untersuchen. Für die Untersuchungen wurden Harnstoff-Formaldehydharz-gebundene (UF-gebundene) mitteldichte Faserplatten (MDF), UF-gebundene Spanplatten sowie isocyanatgebundene (PMDI-gebundene) Spanplatten des Typs V 100 (feuchtebeständig) verwendet.

1. Im ersten Versuchsabschnitt wurden durch mechanische Zerkleinerung und Siebung UF-Recyclingspäne und UF-Recyclingfasern aus den bereits genannten UF-gebundenen Platten gewonnen, von denen anschließend ein Teil einer thermischen Behandlung im 400 ml Autoklaven bei 140°C und 160°C für 1 h, 3 h und 6 h unterzogen wurde. Als Referenz wurden aus Rundholz gewonnene Kiefernspäne herangezogen. Anschließend wurden die Formaldehyd- und Ammoniakabgabe sowie der pH-Wert und die Ausgleichsfeuchte der behandelten Späne bestimmt. Hierbei ist folgendes festgestellt worden:

- Zunächst wurde die Formaldehydabgabe der unbehandelten Späne und Fasern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und der Versuchstemperatur in Anlehnung an die WKI-Flaschen-Methode bestimmt. Bei Temperaturen oberhalb von 100°C nimmt die Formaldehydabgabe von UF-Recyclingspänen/-fasern zuerst zu und danach drastisch ab. Im Vergleich hierzu nimmt die Formaldehydabgabe von Kiefernholzspänen, die direkt aus Holz gewonnen wurden, unter den gleichen Bedingungen stetig zu (Abb. 4). Aufgrund dieser Resultate wurden die bindemittelhaltigen Späne/Fasern erst thermisch behandelt und anschließend auf ihre Formaldehydabgabe, bei einer Versuchstemperatur von 40°C, geprüft. Die zuvor gefundenen Ergebnisse konnten bestätigt werden und belegen, daß eine thermische Behandlung bei hohen Temperaturen die Formaldehydabgabe von bindemittelhaltigen Recyclingspänen/-fasern drastisch absenkt (Abb. 5).

- Durch die thermische Zersetzung des UF-Harzes in den gebrauchten Spänen und Fasern bildet sich Ammoniak, das mit zunehmender Behandlungstemperatur und Behandlungsdauer in steigendem Maße nachgewiesen werden konnte (Abb. 6).

- Die pH-Werte der Absorptionslösung im Autoklaven stiegen bei den UF-Platten mit fortgesetzter Behandlungsdauer und steigender Behandlungstemperatur aufgrund der Ammoniakbildung an. Bei Kiefernspänen fielen sie wegen der sich aus dem Holz freisetzenden Säuren stetig ab (Abb. 7).

- Die Ausgleichsfeuchte nach Lagerung bei 20°C und 65 % rel. Luftfeuchte sollte Hinweise auf das Wasseraufnahmeverhalten bzw. Quellverhalten geben. Eine thermische Behandlung führt nur bei Kiefernspänen zu einer verminderten Feuchteaufnahme. Der Einfluß der thermischen Behandlung von UF-Spänen und UF-Fasern auf die Feuchteaufnahme läßt keine einheitliche Tendenz erkennen. Insofern zeigen die Ergebnisse deutliche Unterschiede im Verhalten zwischen bindemittelhaltigen UF-Recyclingspänen/-fasern und bindemittelfreien, direkt aus Holz gewonnenen Kiefernspänen (Abb. 8).

2. Im zweiten Versuchsabschnitt wurde das Versuchsmaterial grob vorzerkleinert und anschließend im 400 ml Autoklaven mit Wasser für 2 h, 4 h und 6 h thermohydrolytisch aufgeschlossen. Daraufhin wurden am aufgeschlossenen Material die Ausbeute, der Stickstoffgehalt und der Pentosengehalt und im thermohydrolytischen Extrakt der pH-Wert bestimmt. Es wurde hierbei folgendes festgestellt:

- PMDI-Platten in V100-Qualität lassen sich thermohydrolytisch nur sehr unbefriedigend aufschließen. Der Spanverbund wird zwar gelockert, bedarf aber einer starken mechanischen Nachzerkleinerung.
- Die Span- bzw. Faserausbeuten liegen mit 70 - 80 % auf recht hohem Niveau. Sie nehmen erwartungsgemäß mit fortschreitender Thermohydrolyse leicht ab (Abb. 11).
- Der Stickstoffgehalt, der bei UF-gebundenen Platten als Maß für den Bindemittelgehalt angesehen wird, nimmt bereits nach 2 h Versuchsdauer durch die thermohydrolytische Behandlung bei 200°C gegenüber dem des Ausgangsmaterials um ca. die Hälfte ab. Mit zunehmender Versuchsdauer steigt er, womöglich durch Rückreaktionen des Bindemittels, leicht wieder an (Abb. 12). Es kann insofern festgehalten werden, daß selbst unter verschärften thermohydrolytischen Bedingungen erhebliche Anteile an UF-Harz in den behandelten Spänen und Fasern hartnäckig zurückbleiben. Interessanterweise nimmt der Stickstoffgehalt von PMDI-Platten durch die Thermohydrolyse eher zu als ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß während der Thermohydrolyse die Holzsubstanz angegriffen wird, während das stickstoffhaltige Bindemittel (PMDI) weitgehend intakt bleibt.
- Der Pentosengehalt nimmt durch Thermohydrolyse stark ab. Bei PMDI-Platten ist dies besonders ausgeprägt, wo eine Verlängerung der Hydrolysedauer den Pentosengehalt weiter reduziert. Die Ergebnisse belegen, daß die Hemicellulosen während der thermohydrolytischen Behandlung abgebaut werden (Abb. 14).

- Der pH-Wert des thermohydrolytischen Extraktes nimmt bei PMDI-Platten und Kiefernspänen gegenüber dem des Kaltwasserextraktes aufgrund der Abgabe flüchtiger Säuren aus dem Holz ab. Bei UF-Platten nimmt er zu. Dies ist womöglich auf die verstärkte Ammoniakbildung zurückzuführen und führt insbesondere bei hohen Temperaturen zur Erhöhung des pH-Wertes (Abb. 9).
3. Im dritten Versuchsabschnitt wurde das Versuchsmaterial ebenfalls grob vorzerkleinert und anschließend im 400 ml Autoklaven unter Zugabe von 0 - 30 % Natronlauge (NaOH) für 2 h, 4 h und 6 h bei 200°C chemisch aufgeschlossen. Daraufhin wurden neben der Span- und Faserausbeute, dem Stickstoff- und Pentosangehalt auch die Ablaugeausbeute, der pH-Wert der Ablauge sowie deren Pufferkapazität bestimmt. Hierbei wurde folgendes festgestellt:
- Die Ausbeute an Span- und Fasergut nimmt mit zunehmender Chemikalienmenge ab. Überraschend gut läßt sich die PMDI-gebundene V100-Spanplatte chemisch aufschließen, bei der auch die größten Ausbeuteveränderungen in Abhängigkeit von der Chemikalienzugabe zu verzeichnen sind (Abb. 15). Unter scharfen Aufschlußbedingungen lassen sich zellstoffähnliche Faserstoffe erzeugen.
 - Der Stickstoffgehalt nimmt, mit Ausnahme einer Versuchsvariante, mit zunehmender Chemikalienmenge ab und mit Verlängerung der Aufschlußdauer überraschend zu. Durch den Alkaliaufschluß läßt sich der Bindemittelgehalt der Späne und Fasern weitaus stärker reduzieren als durch die thermohydrolytischen Behandlungen (Abb. 16).
 - Der Pentosangehalt nimmt mit zunehmender Kochdauer ab. Eine eindeutige Korrelation zwischen Chemikalienmenge und Pentosangehalt ist nicht festzustellen. Der Pentosangehalt nimmt mit steigender Alkalizugabe zuerst zu und dann deutlich ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß im alkalischen pH-Bereich der Abbau der Hemicellulosen, Literaturangaben entsprechend, erst nach Erreichen eines relativ hohen Aufschlußgrades signifikant vonstatten geht (Abb. 17).

- Die Ausbeute an Ablauge wird mit ansteigender Zugabe von Natriumhydroxid erhöht. Dies ist bei Aufschlüssen von PMDI-Platten besonders ausgeprägt. Eine Abhängigkeit von der Aufschlußdauer ist nur bei der UF-MDF zu erkennen (Abb. 18). Die Klebeeigenschaften der Ablaugen sollen im letzten Versuchsabschnitt dadurch genutzt werden, daß PF-Leim mit ihnen gestreckt wird. Für dieses Vorhaben spielt die Ablaugeausbeute eine wesentliche Rolle.
 - Der pH-Wert der Ablauge wird eindeutig von der Menge des zugesetzten Natriumhydroxids beeinflusst. Für alle Aufschlüsse und Plattentypen gilt, daß der pH-Wert mit steigender Alkalizugabe zunimmt und mit zunehmender Kochdauer geringfügig abnimmt, wobei der Einfluß der Alkalimenge weitaus bedeutender ist. Eine Verlängerung der Aufschlußdauer senkt den pH-Wert nur geringfügig ab. Die pH-Werte der PMDI-Platte werden durch die Chemikalienzugabe am stärksten beeinflusst (Abb. 19).
 - Die Pufferkapazität der Ablaugen korreliert bei den hier durchgeführten Alkaliaufschlüssen sehr stark mit dem pH-Wert. Sie steigt mit zunehmender Chemikalienmenge fast ausnahmslos an und nimmt mit fortgesetzter Aufschlußdauer geringfügig ab (Abb. 20). Sie sollte, wie auch der pH-Wert, bei der Abmischung der Ablauge mit handelsüblichen Leimen berücksichtigt werden.
 - Die bei Aufschlüssen im 400 ml Autoklaven gewonnenen Ergebnisse wurden im 50 l Autoklaven weitgehend bestätigt (Tab. 4).
4. Im vierten Versuchsabschnitt wurden säure-härtende, UF-gebundene Recyclingplatten aus unbehandelten und thermisch behandelten Spänen und Fasern hergestellt. Es handelte sich um UF-Recyclingspäne und UF-Recyclingfasern, die durch mechanische Zerkleinerung von UF-Platten gewonnen wurden sowie um Kiefernspäne. Je eine Hälfte der Späne/Fasern wurde vor der Verleimung einer thermischen Behandlung für 3 h bei 160°C im 20 l Hochdruckautoklaven unterzogen, so daß 6 Plattenvarianten aus jeweils einheitlichem Material gefertigt werden konnten. An den Platten wurden die Formaldehydabgabe und die Dickenquellung bestimmt. Hierbei wurde folgendes festgestellt:

- Die thermische Behandlung von Kiefernspänen führt zu einer Verringerung der Formaldehydabgabe der daraus hergestellten UF-Platten. Demgegenüber beeinflusst die thermische Behandlung der Recyclingspäne und -fasern die Formaldehydabgabe der daraus hergestellten Recyclingplatten negativ (Abb. 21).
- Eine thermische Behandlung erhöht die Dickenquellung sowohl bei Platten aus UF-Recyclingspänen/-fasern als auch bei UF-Platten aus Kiefernspänen (Abb. 22).

5. Im fünften Versuchsabschnitt wurden alkalisch-härtende, Phenol-Formaldehydharzgebundene (PF-gebundene) Recyclingplatten aus unbehandelten und thermisch behandelten Spänen und Fasern hergestellt. Es handelte sich um UF-Recyclingspäne und UF-Recyclingfasern, die durch mechanische Zerkleinerung von UF-Platten gewonnen wurden. Ein Teil der Späne/Fasern wurde vor der Verleimung einer thermischen Behandlung für 3 h bei 160°C im 20 l Hochdruckautoklaven unterzogen. Anschließend sind Recyclingplatten hergestellt worden, bei denen eine Substitution der Frischspäne/-fasern durch unbehandelte und thermisch behandelte UF-Recyclingspäne/-fasern in Anteilen von 25 - 100 % erfolgte. An den Platten wurden die Formaldehydabgabe, die Dickenquellung und die Querkzugfestigkeit bestimmt. Die Ergebnisse führten zu folgenden Feststellungen:

- Die thermische Behandlung der Recyclingspäne/-fasern vor der Verleimung führt bei den daraus hergestellten PF-gebundenen Recyclingplatten zu einer Erniedrigung der Formaldehydabgabe (Abb. 23). Eine thermische Nachbehandlung der hergestellten Recyclingplatten führt ebenfalls zu einer starken Reduktion der Formaldehydemission (Tab. 6).
- Die Dickenquellung wird durch die Verwendung von unbehandelten UF-Recyclingspänen und -fasern erheblich verringert und damit verbessert. Eine vorherige thermische Behandlung der Recyclingspäne führt zu noch niedrigeren Dickenquellungswerten. Bei den MDF-Recyclingplatten trifft dies nicht für alle Varianten zu (Abb. 24).

- Die Querzugfestigkeit PF-gebundener Platten fällt durch die Verwendung thermisch behandelter UF-Recyclingspäne/-fasern ab (Abb. 25).

6. Im sechsten Versuchsabschnitt wurden alkalisch-härtende, PF-gebundene Recyclingplatten aus Material hergestellt, welches durch chemischen Aufschluß der drei bereits erwähnten Platten (UF-MDF, UF-Spanplatte, PMDI-Spanplatte) im 50 l Hochdruckautoklaven gewonnen wurde. Die Aufschlüsse erfolgten für 2 h bei 180°C unter Zugabe von 10 % Alkali (NaOH). Bei der Recyclingplattenherstellung erfolgte eine Substitution der Frischspäne/-fasern durch chemisch gewonnenes Material in Anteilen von 25 - 100 %. An den Platten wurden die Formaldehydabgabe, die Dickenquellung, die Biegefestigkeit und die Querzugfestigkeit bestimmt. Hierbei wurde folgendes festgestellt:

- Die Formaldehydabgabe der hergestellten Recyclingplatten erhöht sich mit zunehmendem Substitutionsanteil (Abb. 26).
- Die Dickenquellung wird durch die Zugabe von Material aus chemischen Aufschlüssen nur geringfügig erhöht (Abb. 27).
- Die Biegefestigkeit verschlechtert sich mit zunehmendem Anteil an Recyclingmaterial aus chemischen Aufschlüssen (Abb. 28).
- Die Substitution von Frischspänen/-fasern bis zu einem Anteil von 75 % verbessert die Querzugfestigkeit, mit Ausnahme des PMDI-Materials, in geringem Umfang (Abb. 28).

7. Im letzten Versuchsabschnitt wurden die im Versuchsabschnitt 6 gewonnenen Ablaugen zur Streckung von alkalisch-härtenden PF-Harzen in Mengen von 10 - 40 % zur Herstellung von PF-gebundenen Platten eingesetzt. An den Platten wurden die Formaldehydabgabe, die Dickenquellung sowie die Biege- und Querzugfestigkeit bestimmt. Hierbei ist folgendes festgestellt worden:

- Die Formaldehydabgabe der Platten erniedrigt sich mit steigendem Ablageanteil deutlich (Abb. 29).
- Eine schrittweise Substitution von PF-Harz durch Ablage führt zu einer schrittweisen Erhöhung der Dickenquellung (Abb. 30).
- Der Streckungsgrad des PF-Harzes hatte im untersuchten Bereich keinen Einfluß auf die Biegefestigkeit (Abb. 31).
- Durch den Ersatz von bis zu 10 % des PF-Harzes durch Ablage treten eher Erhöhungen als Erniedrigungen der Querzugfestigkeit auf. Bei der Verwendung größerer Mengen an Ablage nimmt die Querzugfestigkeit in Abhängigkeit vom Substitutionsanteil stufenweise ab (Abb. 31).

Anhand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse konnte gezeigt werden, daß ein Recycling von Holzwerkstoffen nicht nur möglich ist, sondern in bestimmten Fällen zur Verbesserung der physikalisch-technologischen Eigenschaften der hergestellten Platten führt. Der Anteil an Recyclingholzspänen/-fasern wurde bewußt bis zu 100 % erhöht. Dabei sollte weniger das Optimum herausgefunden, als vielmehr die gesamte Bandbreite abgedeckt werden. Beimengungen bis zu ca. 20 % sind i. d. R. als problemlos einzustufen. Höhere Substitutionsanteile bedürfen, je nach den gewünschten Platteneigenschaften, einer differenzierteren Betrachtung. Die bei chemischen Aufschlüssen gewonnene Ablage kann als Streckmittel für PF-Harze eingesetzt werden.

7 **Ausblick**

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden Erkenntnisse gewonnen, die sich beim künftigen Holzwerkstoffrecycling als durchaus hilfreich erweisen könnten. Bereits weitergeführte Experimente, wie z. B. der Aufschluß von Platten nach dem Sulfit-, Organosolv- oder Formacell-Verfahren sowie das Recyclen anderer Plattentypen (beschichtete Platten, OSB-Platten, PF- und MUF-gebundene Platten etc.), lassen ebenso wie die Herstellung von Papieren aus dem Faserstoff chemisch aufgeschlossener Platten auf eine breit gefächerte Verwertungs- und Produktpalette einer stofflichen Wiederverwertung hoffen.

Fragen hinsichtlich der Kosten, Zweckmäßigkeit, Praktikabilität, des richtigen Verfahrens oder der industriellen Umsetzung sollten an dieser Stelle nicht beantwortet werden. So wären Prognosen aufgrund noch nicht existenter Märkte, unklarer Rahmenbedingungen oder fiktiver Preise rein spekulativer Natur gewesen. Die Beantwortung dieser Fragen soll weiteren Forschungsarbeiten vorbehalten bleiben. In welcher Form sich das Recycling von Holzwerkstoffen in Deutschland und Europa durchsetzen wird, kann und wird letztendlich nur die Praxis zeigen können. Aus ökologischer und ökonomischer Sicht wäre eine sinnvolle Ergänzung von stofflicher und thermischer Verwertung sämtlicher Altholzsortimente wünschenswert. Von seiten des VHI werden alle Bestrebungen unterstützt, der stofflichen Nutzung wertvoller Holzsubstanz einschließlich des Gebrauchtholzes den Vorrang zu geben, die Holzprodukte aus ökologischen Gründen möglichst lange im stofflichen Nutzungskreislauf zu halten und erst am Ende der energetischen Verwertung zuzuführen, wobei eine Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) präferiert werden sollte (Leukens 1996, 1998).

Jedoch stößt die stoffliche Verwertung auch an ihre Grenzen (Roffael 1997a, Ernst et al. 1998). So können beispielsweise bestimmte Plattentypen, wie OSB, nicht aus Recyclingspänen alter Spanplatten hergestellt werden. Hier muß fast ausschließlich Rundholz eingesetzt werden. Auch für Platten mit besonders hoher Biegefestigkeit ist die Herstellung von Schneidspänen direkt aus dem Rundholz vorzuziehen, um der Gefahr des Downcyclings entgegen zu wirken. Das Recycling kann zudem durch Gesetze und Verordnungen eingeschränkt oder sogar inhibitiert werden. Hier sei an die PCP-Verordnung (1989) oder an die Teerölverordnung (1991) erinnert, die geeignete Verfahren zur Dekontamination belasteter Althölzer unabdingbar machen.

Forschungsarbeiten in diese Richtung wurden bereits unternommen. Sie reichen von der Extraktion kontaminierter Hölzer (Pecina und Kühne 1994) über die Kombination von biologischen, thermohydrischen und chemischen Stufen (Kühne und Schwarz 1997), über chemischen Aufschluß (Stephan et al. 1996) bis hin zur Einwirkung von Mikroorganismen (Majcherczyk und Hüttermann 1993). Die Vorstellung, eine ausgemusterte Schrankwand in Form von Joghurt oder Steaks zu sich zu nehmen wird heute noch als absurd angesehen, sie ist aber prinzipiell möglich. Alle dafür erforderlichen Komponenten seien verfügbar und müßten nur noch entsprechend optimiert werden (Kharazipour 1997).

Des weiteren wird die Herstellung von Platten, die gänzlich auf den Einsatz von Bindemitteln verzichtet, angestrebt. Dabei wird auf die enzymatische Aktivierung der holzeigenen Bindekräfte gesetzt (Bergmann 1998).

Auch auf anderen Konfliktgebieten der Holzwerkstoffherstellung ist der Ernst der Lage erkannt worden. So treffen Ernst et al. (1998) im Zusammenhang mit Emissionsbelastungen eine Aussage, die es gestattet, auf viele andere Problembereiche sowie die künftige Stellung der Forschung an deutschen Hochschulen übertragen zu werden:

"Aus heutiger Sicht nutzt es nicht, wie es in der Vergangenheit der Fall war, Verfahren zu entwickeln, die in der Industrie durchführbar sind, wenn diese nicht zugleich wirtschaftlich konkurrenzfähig, schadstoffarm und ethisch vertretbar sind. Mit anderen Worten, umweltschonenden, emissionsarmen Technologien, die zudem sparsam mit dem Rohstoff und mit der Energie umgehen und Abfall vermeiden, gehört die Zukunft."

8 Literaturverzeichnis

Anonymus, 1994:

Verfahren zum Recycling von Holzwerkstoffen. DE-OS 42 24 629 A 1

Anonymus, 1998a:

Spanplattenindustrie mit vergangenem Jahr zufrieden. Holz-Zentralblatt, 124. Jg., Nr. 83/84, S. 1203

Anonymus, 1998b:

Altmöbelverwertung technologisch gelöst, aber zu kostspielig. Holz-Zentralblatt, 124. Jg., Nr. 151, S. 2281, 2284

Augustin, H., 1988:

Chemische Zusammensetzung des Holzes. In: Holz-Lexikon, S. 195, DRW-Verlag, Stuttgart, ISBN3-87181-318-4

Bergmann, K., 1998:

Enzymatische Aktivierung der holzeigenen Bindekräfte zur Herstellung einer bindemittelfreien mitteldichten Faserplatte. Dissertation, Tectum Verlag, ISBN 3-8288-0444-6

Bergmeyer, H.-U., 1970:

Methoden der enzymatischen Analyse. Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage, Band 2, S. 1738 - 1741

BFH, 1994:

Literaturrecherche zur stofflichen Verwertung von Rest- und Althölzern. Abschlußbericht der Bundesanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH), Hamburg, Az 215.9.940

Boehme, C. und Michanickl, A., 1998:

Forschungsansätze beim Recycling von Holzwerkstoffen. Vortrag bei der Fachtagung "Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie" am 24./25.06.98 in Göttingen, Tagungsband vom Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen

Buermann, H., Harbeke, T. und Affüpper, M., 1998:

Altholzrecycling: Technologien und Markt. EntsorgungsPraxis, Nr. 4, Bertelsmann-Verlag

Burmester, A., 1973:

Einfluß einer Wärme-Druck-Behandlung halbtrockenen Holzes auf seine Formbeständigkeit. Holz als Roh- und Werkstoff, 31. Jg., Nr. 6, S. 237 - 243

Deppe, H.-J. und Ernst, K., 1982:

Taschenbuch der Spanplattentechnik. DRW-Verlag, ISBN 3871813028

Deppe, H.-J., 1998:

Zur langfristigen Rohstoffversorgung der deutschen Holzwerkstoffindustrie. Vortrag gehalten anlässlich des Holzwerkstoffsymposiums der Mobil Oil AG am 18.09.98 in Stuttgart. Referate zum Symposium, Mobil Oil AG, Hamburg

Dietrichs, H. H., Sinner, H. und Opderbeck, F., 1978:

Verfahren zur Gewinnung von Xylan und Faserstoffen aus xylanhaltigen pflanzlichen Rohstoffen. DE-OS 2732327A1

Ernst, K., Roffael, E. und Weber, A., 1998:

Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie. Hrsg.: Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen

Fengel, D. und Wegener, G., 1984:

Wood. S. 49, 56 - 57, de Gruyter-Verlag, ISBN 3-11-008481-3

Franke, R. und Roffael, E., 1995:

Wiederverwertung von alten Span- und Faserplatten. Vortrag gehalten anlässlich der Forstlichen Hochschulwoche am 18.10.95 in Göttingen.

Frenz, W., 1996:

Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz. Heymanns Verlag, ISBN 3-452-23337-5

Gassner, E., 1993:

TA Siedlungsabfall - Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz. Rehm-Verlag, ISBN 3-8073-1018-5

Halse, O. M., 1926:

Bestimmung von Zellstoff und Holzstoff im Papier. Papier-Journalen, 14. Jg., Nr. 10, S. 121 - 123

Jayme, G., 1966:

Über die Aufnahme von Xylan durch den während des alkalischen Aufschlusses entstehenden Zellstoff. Holz als Roh- und Werkstoff, 24. Jg., Nr. 10, S. 449 - 452

Jayme, G. und Büttel, H., 1968:

Vergleich verschiedener Verfahren zur Pentosanbestimmung einschließlich einer neuen ISO-Methode. Das Papier, 22. Jg., Nr. 5, S. 249 - 253

Kharazipour, A. und Hüttermann, A., 1997:

Biologische Verfahren zum Recyclisieren von Holzwerkstoffen. In: Recyclingkonzepte in der Holzwerkstoffindustrie. Schriftenreihe: Wald, Holz und Holzwerkstoffe, S. 90 - 104, Hrsg.: Kharazipour, A. und Roffael, E., Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen

Kharazipour, A. und Roffael, E., 1997:

Recycling von Holzwerkstoffen nach einem neuen Verfahren. In: Recyclingkonzepte in der Holzwerkstoffindustrie. Schriftenreihe: Wald, Holz und Holzwerkstoffe, S. 15 - 29, Hrsg.: Kharazipour, A. und Roffael, E., Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen

Kollmann, F. und Schneider, A., 1963:

Über das Sorptionsverhalten von wärmebehandelten Hölzern. Holz als Roh- und Werkstoff, 21. Jg., Nr. 2, S. 77 - 85

Krause, T., 1969:

Der Einfluß des Aufschlußgrades auf einige Eigenschaften ungebleichter Fichten-Sulfat- und Sulfitzellstoffe. Das Papier, 23. Jg., Heft 5, S. 266 - 272

Kühne, G. und Schwarz, U., 1997:

Möglichkeiten der Detoxifizierung von steinkohleerölimprägnierten Althölzern und deren stoffliche Nutzung. In: Recyclingkonzepte in der Holzwerkstoffindustrie. Schriftenreihe: Wald, Holz und Holzwerkstoffen, S. 75 - 89, Hrsg.: Kharazipour, A. und Roffael, E., Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen

Leukens, U., 1996:

Ökonomische Aspekte bei der thermischen Verwertung von Rest- und Altholz in der Holzwerkstoffindustrie. Holz-Zentralblatt, 122. Jg., Nr. 16, S. 265, 271

Leukens, U., 1998:

Holzwerkstoffindustrie mit neuem Produktionsrekord. Holz-Zentralblatt, 124. Jg., Nr. 155/156, S. 2350

Majcherczyk, A. und Hüttermann, A., 1993:

Behandlung mit Weißfäulepilzen als Weg zur Rezyklisierung von Altholz. In: Die pflanzliche Zellwand als Vorbild für Holzwerkstoffe. S. 69 - 82, Sauerländers-Verlag, Frankfurt, ISBN 3-7939-5113-8

Marutzky, R. und Roffael, E., 1977

Über den Stickstoffgehalt in Holz, Rinden und Biomasse. Holz-Zentralblatt, 103. Jg., Nr. 28, S. 424

Marutzky, R., 1995:

Recyclingverfahren für Holzwerkstoffe. Vortrag gehalten anlässlich des Holzwerkstoffsymposiums der Mobil Oil AG am 08.09.95 in Magdeburg. Referate zum Symposium, Mobil Oil AG, Hamburg

Marutzky, R., 1996:

Alt- und Restholz. VDI Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-18-990018-3

Marutzky, R., 1997:

Entsorgung von Rest- und Gebrauchtholz: Eine aktuelle Bestandsaufnahme. Vortrag gehalten anlässlich des Holzwerkstoffsymposiums der Mobil Oil AG am 19.09.97 in Bonn. Referate zum Symposium, Mobil Oil AG, Hamburg

Michanickl, A. und Boehme, C., 1995:

Verfahren zur Wiedergewinnung von Spänen und Fasern aus Holzwerkstoffreststücken, Altmöbeln, Produktionsrückständen, Abfällen und anderen holzwerkstoffhaltigen Materialien. DE-OS 195 09 152 A 1

Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz, 1998:

Leitlinie für qualitätsgesicherte Aufbereitung und Verwertung von Gebrauchtholz. Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz, S. 40

Möller, A., 1994:

Plattenförmiger oder geformter Holzwerkstoff. Weltorganisation für geistiges Eigentum, internationales Aktenzeichen: PCT/DE93/00558

Packman, D. F., 1960:

The Acidity of Wood. *Holzforschung* 14. Jg., Nr. 6, S. 178 - 183

Pecina, H. und Kühne, G. 1994:

Komplexe Verwertung von Kohleteerölen kontaminierter Eisenbahnschwellen für die Holzwerkstoffherstellung. *Holzforschung und Holzverwertung*, 48. Jg., Nr. 1, S. 83 - 87

Poblete, H., 1983:

Veränderungen in Holzspänen während der Trocknung und des Pressens zu Holzspanplatten. Dissertation der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen.

Patt, R., Kordsachia, O. und Sixta, H., 1997:

Eignung von Rohstoffen und Verfahren zur Herstellung von Chemiezellstoffen. *Das Papier*, 51. Jg., S. 637 - 643

Roffael, E. und Rauch, W., 1971a:

Über die Herstellung von Holzspanplatten auf Basis von Sulfitablauge. I. Stand der Technik und eigene Untersuchungen. *Holzforschung*, 25. Jg., Nr. 4, S. 112 - 116

Roffael, E. und Rauch, W., 1971b:

Über die Herstellung von Holzspanplatten auf Basis von Sulfitablauge. II. Über ein neues und schnelles Verfahren zur Herstellung Sulfitablauge-gebundener Spanplatten. *Holzforschung*, 25. Jg., Nr. 5, S. 149 - 155

Roffael, E. und Rauch, W., 1972:

Über die Herstellung von Holzspanplatten auf Basis von Sulfitablauge. III. Möglichkeiten zur Verkürzung der thermischen Nachbehandlung von Sulfitablauge-gebundenen 9 mm dicken Spanplatten. *Holzforschung*, 26. Jg., Nr. 6, S. 197 - 202

Roffael, E. und Rauch, W., 1973:

Über die Herstellung von Holzspanplatten auf Basis von Sulfitablauge. IV. Verwendung von Sulfitablauge in Kombination mit alkalischen Phenolharzen. *Holzforschung*, 27. Jg., Nr. 6, S. 213 - 217

Roffael, E., 1974:

Die Umsetzung von Lignin-Sulfonaten mit alkalischen Phenol-Formaldehydharzen und ihre technische Verwertung. Das Papier, 28. Jg., Nr. 4, S. 139 - 145

Roffael, E. und Rauch, W., 1974a:

Phenolharz- und sulfitablauge-gebundene Spanplatten. Vergleich einiger Eigenschaften. Holz-Zentralblatt, 100. Jg., S. 702, 704

Roffael, E., Rauch, W. und Beyer, S., 1974b:

Ligninhaltige Phenol-Formaldehydharze als Bindemittel bei der Verleimung von Furnieren. 1. Mitteilung: Sulfitablauge in Kombination mit alkalischen Phenolharzen. Holz als Roh- und Werkstoff, 32. Jg., S. 225 - 228

Roffael, E. und Rauch, W., 1974c:

Sulfitablauge als Spanplattenbindemittel. Holz-Zentralblatt, 100. Jg., Nr. 96, S. 1461 - 1462

Roffael, E., Rauch, W. und Beyer, S., 1974d:

Ligninhaltige Phenol-Formaldehydharze als Bindemittel bei der Verleimung von Furnieren. 2. Mitteilung: Verwendung von Sulfitablauge in Kombination mit Phenolharzen. Holz als Roh- und Werkstoff, 32. Jg., S. 469 - 472

Roffael, E., 1976:

Einfluß des Formaldehydgehaltes in Harnstoffharzen auf ihre Reaktivität und die Formaldehydabgabe damit gebundener Spanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff, 34. Jg., S. 385 - 390

Roffael, E., 1979:

Fortschritte in der Verwendung von Sulfitablaugen als Binde- und Zusatzmittel bei der Herstellung von Holzspanplatten. Adhäsion, 23. Jg., S. 334 - 336, 368 - 370

Roffael, E., 1982:

Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen. DRW-Verlag, Leinefelden, ISBN 387181301X

Roffael, E., 1989:

Abgabe von flüchtigen organischen Säuren aus Holzspänen und Holzspanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff, 47. Jg., Nr. 11, S. 447 - 452

Roffael, E., Kharazipour, A. und Nonninger, K., 1994:

Verfahren zur Herstellung von Holzspan- und Faserplatten. DE-OS 4428119

Roffael, E. und Dix, B., 1995:

Streckmittel für Holzwerkstoff-Bindemittel und Verfahren zu seiner Herstellung. DE-PS 43 34 422 A 1

Roffael, E. und Okum, J., 1995:

Orientierende Untersuchungen zur Verwendung von Spanplatten aus Altmöbeln. Unveröffentlichte Ergebnisse.

Roffael, E., 1997a:

Stoffliche Verwertung von Holzwerkstoffen. Adhäsion, 41. Jg., Nr. 12, S. 24 - 27

Roffael, E., 1997b:

Stand der Kenntnisse beim Recycling von Holzwerkstoffen. In: Recyclingkonzepte in der Holzwerkstoffindustrie. Schriftenreihe: Wald, Holz und Holzwerkstoffe, S. 4 - 14
Hrsg.: Kharazipour, A. und Roffael, E., Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Universität Göttingen

Roffael, E. und Hüster, H., 1997:

Zur Verwertung von Industrierestholz in der deutschen Holzwerkstoff- und Papierindustrie unter Berücksichtigung des Altpapiereinsatzes. Vortrag anlässlich des Ligna-Forums Wood Innovations am 05.05.97 in Hannover.

Roffael, E., Kharazipour, A. und Hüttermann, A., 1997:

Verfahren zum Recyceln von Span- und Faserplatten. DE-OS 195 26 667 A 1

Sandberg, A. G., 1965:

Verfahren zur Wiedergewinnung von Spanmaterial aus mit ausgehärteten Bindemitteln durchsetzten Abfällen, Sägespänen, Mull usw., zur Herstellung von Spanplatten und ähnlichen geleimten oder gepreßten Erzeugnissen. DE-AS 1 201 045

Schlipphak, G., 1965:

Das Sandbergverfahren zur Rückgewinnung von Spänen aus Spanplattenabfällen. Holz als Roh- und Werkstoff, 23. Jg., Nr. 4, S. 154 - 155

Schorn, B., 1996:

Recycling von Altküchen in Vorbereitung. Holz-Zentralblatt, 121. Jg., Nr. 147, S. 2346

Shaw, W. H. R. und Bordeaux, J. J., 1955:

The decomposition of Urea in Aqueous Media. J. Am. Chem. Society, 77. Jg., S. 4729 - 4733

Sondermann, P.-A., 1994:

Verwendung von Industrie- und Industrierestholz aus der Sicht der Holzwerkstoffindustrie. AFZ, Nr. 13, S. 736

Stephan, I., Peek, R.-D. und Nimz, H., 1996:

Detoxification of salt impregnated wood by organic acids in a pulping process. Holzforschung, 50. Jg., Nr. 2, S. 183 - 187

Takaya Y. und Minato, K., 1997:

Mechanism of formaldehyde emission from wood substances and reducing effect by ammonia treatment. Mokuzai Gakkaishi 43 (5), S. 427 - 433

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, 1973:

Prüfung von Zellstoff, Papier und Pappe - Bestimmung des Stickstoffgehaltes. Teil 1: Titrimetrische Verfahren. Merkblatt IV/54/73, Verein Zellcheming, Darmstadt

Vollborn, M., 1996:

Späne aus Sperrmüll - Deutsche Holzforscher erproben ein neuartiges Recyclingverfahren für Altmöbel. Focus, Nr. 28, S. 106

ZMP, 1997:

ZMP-Bilanz Forst und Holz 1997. Zentrale Markt- und Preisberichtsstelle, Bonn, ISBN 3-931784-32-0

9 Anhang

Der Anhang enthält die Wertetabellen zu den im Textteil aufgeführten Abbildungen.

| Jahr | Spanplattenverbrauch |
|------|----------------------|
| 1980 | 6,552 |
| 1981 | 5,963 |
| 1982 | 5,506 |
| 1983 | 6,003 |
| 1984 | 6,022 |
| 1985 | 5,729 |
| 1986 | 5,985 |
| 1987 | 6,104 |
| 1988 | 6,555 |
| 1989 | 7,286 |
| 1990 | 7,684 |
| 1991 | 8,363 |
| 1992 | 8,267 |
| 1993 | 8,623 |
| 1994 | 8,998 |
| 1995 | 9,470 |
| 1996 | 8,796 |
| 1997 | 9,248 |
| 1998 | 9,333 |

Tabelle 1: Werte zu Abb. 1

| | 1970 | 1975 | 1980 | 1985 | 1990 | 1995 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Waldindustrieholz | 5,481 | 6,555 | 7,05 | 4,935 | 3,675 | 3,952 |
| Industrierestholz | 3,219 | 4,943 | 7,05 | 9,165 | 12,95 | 14,768 |
| Recyclingholz | ----- | ----- | ----- | ----- | 0,525 | 2,08 |

Tabelle 2: Werte zu Abb. 2

Tabelle 3: Entfällt, da Fotos.

| | | 3 h | 24 h | 48 h |
|-------|------------|----------|----------|----------|
| 40°C | Kiefer | 2,89 | 15,85 | 23,58 |
| | Spanplatte | 8,64 | 121,08 | 352,67 |
| | MDF | 15,96 | 220,31 | 547,81 |
| 100°C | Kiefer | 25,98 | 231,15 | 483,12 |
| | Spanplatte | 570,30 | 5.965,46 | 6.126,17 |
| | MDF | 870,43 | 7.919,90 | 7.512,24 |
| 150°C | Kiefer | 126,74 | 1.910,05 | 2.977,83 |
| | Spanplatte | 3.846,56 | 404,88 | 0,83 |
| | MDF | 4.183,85 | 695,75 | 9,58 |

Tabelle 4: Werte zu Abb. 4

| | Kiefer | | MDF | | Spanplatte | |
|-----|--------|-------|--------|--------|------------|--------|
| | 140°C | 160°C | 140°C | 160°C | 140°C | 160°C |
| 0 h | 15,85 | 15,85 | 121,08 | 121,08 | 220,31 | 220,31 |
| 1 h | 8,36 | 14,24 | 133,23 | 128,75 | 155,84 | 165,42 |
| 3 h | 21,88 | 36,87 | 82,63 | 16,92 | 100,19 | 17,27 |
| 6 h | 27,39 | 19,27 | 20,44 | 0,78 | 25,19 | 2,05 |

Tabelle 5: Werte zu Abb. 5

| | Kiefer | | MDF | | Spanplatte | |
|-----|--------|-------|-------|-------|------------|-------|
| | 140°C | 160°C | 140°C | 160°C | 140°C | 160°C |
| 0 h | n. n. | n. n. | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| 1 h | n. n. | n. n. | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| 3 h | n. n. | n. n. | 0,20 | 1,13 | 0,14 | 0,79 |
| 6 h | n. n. | n. n. | 0,81 | 4,55 | 0,47 | 1,72 |

Tabelle 6: Werte zu Abb. 6

| | Kiefer | | MDF | | Spanplatte | |
|-----|--------|-------|-------|-------|------------|-------|
| | 140°C | 160°C | 140°C | 160°C | 140°C | 160°C |
| 0 h | 4,34 | 4,34 | 4,42 | 4,42 | 4,16 | 4,16 |
| 1 h | 5,59 | 4,29 | 5,45 | 5,23 | 4,46 | 4,49 |
| 3 h | 3,87 | 3,46 | 7,60 | 9,25 | 6,62 | 8,99 |
| 6 h | 3,57 | 3,30 | 9,16 | 9,18 | 8,58 | 9,25 |

Tabelle 7: Werte zu Abb. 7

| | Kiefer | | MDF | | Spanplatte | |
|-----|--------|-------|-------|-------|------------|-------|
| | 140°C | 160°C | 140°C | 160°C | 140°C | 160°C |
| 0 h | 11,38 | 11,38 | 6,82 | 6,82 | 8,97 | 8,97 |
| 1 h | 10,38 | 9,29 | 6,27 | 7,60 | 7,85 | 7,91 |
| 3 h | 8,19 | 7,35 | 6,84 | 7,54 | 7,87 | 7,94 |
| 6 h | 8,10 | 6,75 | 7,37 | 7,99 | 7,94 | 8,50 |

Tabelle 8: Werte zu Abb. 8

| | | | |
|-----------------|------------------------------|-----|------|
| Kiefer | Kaltwasserextrakt | 2 h | 4,62 |
| | | 4 h | 4,58 |
| | | 6 h | 4,57 |
| | thermohydrolytischer Extrakt | 2 h | 4,05 |
| | | 4 h | 3,39 |
| | | 6 h | 3,07 |
| UF-MDF | Kaltwasserextrakt | 2 h | 5,40 |
| | | 4 h | 5,37 |
| | | 6 h | 5,34 |
| | thermohydrolytischer Extrakt | 2 h | 8,15 |
| | | 4 h | 8,12 |
| | | 6 h | 8,17 |
| UF-Spanplatte | Kaltwasserextrakt | 2 h | 4,81 |
| | | 4 h | 4,74 |
| | | 6 h | 4,69 |
| | thermohydrolytischer Extrakt | 2 h | 7,73 |
| | | 4 h | 7,79 |
| | | 6 h | 7,62 |
| PMDI-Spanplatte | Kaltwasserextrakt | 2 h | 5,23 |
| | | 4 h | 5,27 |
| | | 6 h | 5,21 |
| | thermohydrolytischer Extrakt | 2 h | 3,63 |
| | | 4 h | 3,58 |
| | | 6 h | 3,62 |

Tabelle 9: Werte zu Abb. 9

Tabelle 10: Entfällt, da die Abb. 10 aus der Veröffentlichung von Shaw und Bordeaux (1955) übernommen wurde. Dort sind keine Werte angegeben.

| | UF-MDF | UF-Spanplatte | PMDI-Spanplatte |
|-----|--------|---------------|-----------------|
| 2 h | 77,21 | 69,57 | 78,98 |
| 4 h | 76,16 | 70,40 | 77,22 |
| 6 h | 73,18 | 69,54 | 75,52 |

Tabelle 11: Werte zu Abb. 11

| | UF-MDF | UF-Spanplatte | PMDI-Spanplatte |
|-----|--------|---------------|-----------------|
| AM | 4,58 | 4,28 | 0,42 |
| 2 h | 1,19 | 1,80 | 0,51 |
| 4 h | 1,67 | 2,04 | 0,53 |
| 6 h | 1,86 | 2,27 | 0,52 |

Tabelle 12: Werte zu Abb. 12

Tabelle 13: Entfällt, da Abb. 13 keine Werte enthält (Strukturformel).

| | UF-MDF | UF-Spanplatte | PMDI-Spanplatte |
|-----|--------|---------------|-----------------|
| AM | 6,02 | 10,91 | 9,20 |
| 2 h | 4,19 | 5,88 | 1,52 |
| 4 h | 3,27 | 3,34 | 1,06 |
| 6 h | 2,12 | 2,78 | 0,74 |

Tabelle 14: Werte zu Abb. 14

| | NaOH | 2 h | 4 h | 6 h |
|------------------------|------|-------|-------|-------|
| UF-MDF | 0 % | 77,21 | 76,16 | 73,18 |
| | 5 % | 75,39 | 74,87 | 72,15 |
| | 10 % | 72,73 | 72,28 | 69,97 |
| | 20 % | 65,28 | 63,34 | 59,95 |
| UF-Spanplatte | 0 % | 69,57 | 70,40 | 69,54 |
| | 10 % | 66,30 | 67,61 | 67,88 |
| | 20 % | 60,55 | 60,56 | 61,06 |
| | 30 % | 38,37 | 41,39 | 36,55 |
| PMDI-Spanplatte (V100) | 0 % | 78,98 | 77,22 | 75,52 |
| | 10 % | 75,57 | 73,53 | 64,86 |
| | 20 % | 43,17 | 48,38 | 41,51 |
| | 30 % | 30,77 | 22,84 | 20,15 |

Tabelle 15: Werte zu Abb. 15

| | NaOH | 2 h | 4 h | 6 h |
|------------------------|------|------|------|------|
| UF-MDF | 0 % | 1,19 | 1,67 | 1,86 |
| | 5 % | 0,93 | 1,23 | 1,48 |
| | 10 % | 0,76 | 1,03 | 1,26 |
| | 20 % | 0,43 | 0,67 | 0,78 |
| UF-Spanplatte | 0 % | 1,80 | 2,04 | 2,23 |
| | 10 % | 1,14 | 1,22 | 1,45 |
| | 20 % | 0,59 | 0,71 | 0,85 |
| | 30 % | 0,34 | 0,37 | 0,48 |
| PMDI-Spanplatte (V100) | 0 % | 0,51 | 0,53 | 0,52 |
| | 10 % | 0,41 | 0,50 | 0,55 |
| | 20 % | 0,23 | 0,40 | 0,44 |
| | 30 % | 0,12 | 0,12 | 0,37 |

Tabelle 16: Werte zu Abb. 16

| | NaOH | 2 h | 4 h | 6 h |
|------------------------|------|-------|------|------|
| UF-MDF | 0 % | 4,19 | 3,29 | 2,12 |
| | 5 % | 4,89 | 4,12 | 3,49 |
| | 10 % | 5,48 | 4,94 | 4,28 |
| | 20 % | 5,13 | 4,52 | 3,95 |
| UF-Spanplatte | 0 % | 5,88 | 3,34 | 2,78 |
| | 10 % | 9,88 | 7,76 | 7,29 |
| | 20 % | 10,11 | 8,56 | 8,80 |
| | 30 % | 8,00 | 6,93 | 5,97 |
| PMDI-Spanplatte (V100) | 0 % | 1,52 | 1,06 | 0,74 |
| | 10 % | 7,09 | 5,55 | 4,14 |
| | 20 % | 8,03 | 5,55 | 5,50 |
| | 30 % | 4,71 | 3,43 | 2,32 |

Tabelle 17: Werte zu Abb. 17

| | NaOH | 2 h | 4 h | 6 h |
|------------------------|------|-------|-------|-------|
| UF-MDF | 0 % | 1,58 | 0,51 | 1,82 |
| | 5 % | 2,67 | 2,47 | 4,79 |
| | 10 % | 5,82 | 6,43 | 9,45 |
| | 20 % | 11,37 | 10,36 | 17,40 |
| UF-Spanplatte | 0 % | 2,16 | 0,39 | 1,22 |
| | 10 % | 7,27 | 8,42 | 7,31 |
| | 20 % | 21,23 | 18,90 | 17,94 |
| | 30 % | 24,37 | 28,83 | 20,70 |
| PMDI-Spanplatte (V100) | 0 % | 3,94 | 2,85 | 2,99 |
| | 10 % | 12,15 | 11,79 | 13,20 |
| | 20 % | 35,31 | 27,02 | 28,65 |
| | 30 % | 49,78 | 51,73 | 48,44 |

Tabelle 18: Werte zu Abb. 18

| | NaOH | 2 h | 4 h | 6 h |
|------------------------|------|-------|-------|-------|
| UF-MDF | 0 % | 8,15 | 8,12 | 7,58 |
| | 5 % | 9,01 | 8,73 | 8,20 |
| | 10 % | 9,54 | 9,50 | 9,21 |
| | 20 % | 10,48 | 10,42 | 10,08 |
| UF-Spanplatte | 0 % | 7,73 | 7,79 | 7,62 |
| | 10 % | 9,44 | 9,36 | 9,14 |
| | 20 % | 10,39 | 10,33 | 10,19 |
| | 30 % | 11,19 | 10,94 | 10,80 |
| PMDI-Spanplatte (V100) | 0 % | 3,63 | 3,58 | 3,62 |
| | 10 % | 8,52 | 7,01 | 6,94 |
| | 20 % | 11,80 | 10,41 | 9,87 |
| | 30 % | 12,63 | 12,15 | 11,17 |

Tabelle 19: Werte zu Abb. 19

| | NaOH | 2 h | 4 h | 6 h |
|------------------------|------|--------|--------|--------|
| UF-MDF | 0 % | 337,17 | 282,51 | 256,25 |
| | 5 % | 370,91 | 344,71 | 268,31 |
| | 10 % | 387,22 | 350,80 | 309,23 |
| | 20 % | 396,79 | 367,33 | 343,74 |
| UF-Spanplatte | 0 % | 139,95 | 130,03 | 119,88 |
| | 10 % | 241,83 | 242,38 | 208,22 |
| | 20 % | 394,99 | 374,78 | 355,11 |
| | 30 % | 253,26 | 269,78 | 238,12 |
| PMDI-Spanplatte (V100) | 10 % | 19,77 | 20,63 | 7,65 |
| | 20 % | 101,32 | 71,42 | 51,20 |
| | 30 % | 150,66 | 102,56 | 81,57 |

Tabelle 20: Werte zu Abb. 20

| | Kiefernspäne | UF-MDF-Fasern | UF-Spanplattenspäne |
|-------------|--------------|---------------|---------------------|
| unbehandelt | 104,64 | 50,82 | 62,11 |
| behandelt | 93,48 | 51,06 | 67,69 |

Tabelle 21: Werte zu Abb. 21

| | Kiefernspäne | | UF-MDF-Fasern | | UF-Spanplattenspäne | |
|-------------|--------------|-------|---------------|-------|---------------------|-------|
| | 2 h | 24 h | 2 h | 24 h | 2 h | 24 h |
| unbehandelt | 11,41 | 18,51 | 3,02 | 14,24 | 6,38 | 17,73 |
| behandelt | 15,47 | 21,02 | 4,87 | 28,02 | 13,74 | 20,50 |

Tabelle 22: Werte zu Abb. 22

| | | Recycling-MDF-Platten | | Recycling-Spanplatten | |
|------|-------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | | unbehandelt | behandelt | unbehandelt | behandelt |
| 3h | 25 % | 2,69 | 2,08 | 1,34 | 0,86 |
| | 50 % | 2,84 | 1,87 | 1,89 | 1,14 |
| | 75 % | 2,74 | 2,19 | 2,27 | 1,46 |
| | 100 % | 3,48 | 2,92 | 3,46 | 2,03 |
| | Ref. | 1,90 | | 0,87 | |
| 24 h | 25 % | 18,31 | 14,01 | 9,75 | 9,34 |
| | 50 % | 18,48 | 16,44 | 14,41 | 8,58 |
| | 75 % | 20,00 | 16,85 | 20,16 | 11,97 |
| | 100 % | 26,78 | 22,58 | 31,09 | 18,51 |
| | Ref. | 8,82 | | 5,49 | |
| 48 h | 25 % | 30,05 | 25,15 | 15,80 | 11,87 |
| | 50 % | 30,83 | 26,48 | 23,73 | 14,91 |
| | 75 % | 34,43 | 29,05 | 34,08 | 22,10 |
| | 100 % | 47,06 | 41,32 | 47,60 | 31,43 |
| | Ref. | 12,30 | | 7,64 | |

Tabelle 23: Werte zu Abb. 23

| | | Recycling-MDF-Platten | | Recycling-Spanplatten | |
|------|-------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | | unbehandelt | behandelt | unbehandelt | behandelt |
| 2 h | 25 % | 13,6 | 14,0 | 16,5 | 16,4 |
| | 50 % | 11,9 | 10,8 | 16,0 | 14,0 |
| | 75 % | 6,4 | 7,1 | 12,8 | 11,3 |
| | 100 % | 6,9 | 5,0 | 11,7 | 8,1 |
| | Ref. | 14,1 | | 16,2 | |
| 24 h | 25 % | 16,7 | 18,7 | 19,3 | 18,2 |
| | 50 % | 17,3 | 15,8 | 17,7 | 16,1 |
| | 75 % | 11,9 | 14,2 | 14,9 | 13,6 |
| | 100 % | 12,2 | 10,0 | 13,6 | 11,7 |
| | Ref. | 18,3 | | 19,2 | |

Tabelle 24: Werte zu Abb. 24

| | MDF | | Spanplatte | |
|-------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| | unbehandelt | behandelt | unbehandelt | behandelt |
| 25 % | 0,40 | 0,29 | 0,88 | 0,76 |
| 50 % | 0,38 | 0,33 | 0,97 | 0,76 |
| 75 % | 0,41 | 0,24 | 0,92 | 0,80 |
| 100 % | 0,43 | 0,30 | 1,01 | 0,58 |
| Ref. | 0,40 | | 0,94 | |

Tabelle 25: Werte zu Abb. 25

| | UF-MDF | UF-Spanplatte | PMDI-Spanplatte |
|-------|--------|---------------|-----------------|
| Ref. | 6,15 | 7,64 | 7,64 |
| 25 % | 7,06 | 8,39 | 8,68 |
| 50 % | 7,38 | 9,82 | 11,23 |
| 75 % | 8,74 | 10,06 | 12,33 |
| 100 % | 12,00 | 10,21 | 13,11 |

Tabelle 26: Werte zu Abb. 26

| | UF-MDF | | UF-Spanplatte | | PMDI-Spanplatte | |
|-------|--------|-------|---------------|-------|-----------------|-------|
| | 2 h | 24 h | 2 h | 24 h | 2 h | 24 h |
| Ref. | 6,45 | 11,29 | 16,48 | 21,05 | 16,48 | 21,05 |
| 25 % | 8,88 | 14,01 | 16,90 | 19,73 | 21,89 | 23,44 |
| 50 % | 5,37 | 13,28 | 21,80 | 24,30 | 19,40 | 20,98 |
| 75 % | 4,28 | 13,88 | 25,68 | 27,20 | 19,33 | 21,25 |
| 100 % | 4,30 | 18,47 | 23,98 | 28,63 | 19,52 | 21,58 |

Tabelle 27: Werte zu Abb. 27

| | | UF-MDF | UF-Spanplatte | PMDI-Spanplatte |
|-------------------|-------|--------|---------------|-----------------|
| Biegefestigkeit | Ref. | 48,47 | 26,27 | 26,27 |
| | 25 % | 38,33 | 23,71 | 25,65 |
| | 50 % | 33,56 | 21,52 | 23,35 |
| | 75 % | 27,14 | 19,59 | 21,31 |
| | 100 % | 25,16 | 15,37 | 20,95 |
| Querzugfestigkeit | Ref. | 0,33 | 1,01 | 1,01 |
| | 25 % | 0,36 | 1,20 | 1,02 |
| | 50 % | 0,40 | 1,05 | 0,74 |
| | 75 % | 0,34 | 1,06 | 0,57 |
| | 100 % | 0,31 | 0,73 | 0,68 |

Tabelle 28: Werte zu Abb. 28

| | UF-MDF | UF-Spanplatte | PMDI-Spanplatte |
|------|--------|---------------|-----------------|
| 10 % | 6,10 | 6,48 | 8,48 |
| 20 % | 6,43 | 6,27 | 7,85 |
| 30 % | 4,63 | 5,28 | 6,49 |
| 40 % | 4,42 | 3,83 | 4,45 |
| Ref. | 7,64 | | |

Tabelle 29: Werte zu Abb. 29

| | UF-MDF | | UF-Spanplatte | | PMDI-Spanplatte | |
|------|--------|-------|---------------|-------|-----------------|-------|
| | 2 h | 24 h | 2 h | 24 h | 2 h | 24 h |
| Ref. | 16,48 | 21,05 | 16,48 | 21,05 | 16,48 | 21,05 |
| 10 % | 15,80 | 22,08 | 19,06 | 23,60 | 16,34 | 22,25 |
| 20 % | 18,42 | 23,28 | 20,07 | 23,93 | 19,82 | 24,28 |
| 30 % | 18,62 | 26,13 | 21,50 | 26,08 | 20,23 | 25,75 |
| 40 % | 23,76 | 29,96 | 20,68 | 27,57 | 25,43 | 31,89 |

Tabelle 30: Werte zu Abb. 30

| | | UF-MDF | UF-Spanplatte | PMDI-Spanplatte |
|-------------------|------|--------|---------------|-----------------|
| Biegefestigkeit | 10 % | 26,65 | 27,71 | 27,07 |
| | 20 % | 25,08 | 26,44 | 26,98 |
| | 30 % | 23,81 | 27,49 | 25,17 |
| | 40 % | 24,33 | 25,02 | 24,35 |
| | Ref. | 26,27 | | |
| Querzugfestigkeit | 10 % | 1,03 | 1,05 | 0,89 |
| | 20 % | 0,88 | 0,89 | 0,87 |
| | 30 % | 0,68 | 0,84 | 0,64 |
| | 40 % | 0,63 | 0,75 | 0,56 |
| | Ref. | 1,01 | | |

Tabelle 31: Werte zu Abb. 31