



Redelf Kraft



**Zur chemisch-technologischen Verwertung
von gebrauchten Holzwerkstoffen
und HolZRinden**



Cuvillier Verlag Göttingen

**Zur chemisch-technologischen Verwertung von
gebrauchten Holzwerkstoffen und HolZRinden**

Dissertation

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

vorgelegt von
Redelf Kraft
geboren in Bremerhaven

Göttingen, Juli 2006

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007
Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2007
978-3-86727-457-9

D7

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. E. Roffael
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Kharazipour

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 12. 2006

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-457-9

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Georg-August-Universität Göttingen unter der Anleitung von Prof. Dr.-Ing. E. Roffael in Zusammenarbeit mit dem Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Fraunhofer-Institut für Holzforschung in Braunschweig und der Fa. Lud. Kuntz GmbH in Morbach.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Roffael für die praxisorientierte Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung sowie die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Holzbiologie und Holztechnologie für die vielfältige Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen und Frau Dr. B. Dix vom Fraunhofer-Institut für Holzforschung (Wilhelm-Klausitz-Institut) für die gute Zusammenarbeit und Hilfestellung bei der Durchführung der praktischen Arbeiten.

Für die großzügige Bereitstellung von Untersuchungsmaterial bin ich dem Geschäftsführer der Lud. Kuntz GmbH in Morbach Herrn Dipl.-Ing. K. R. Kuntz und Herrn Dr. Hüster von der Fa. Pfeiderer in Baruth zu Dank verpflichtet. Der Fa. Kühne in Adelebsen, die Fichtenrinde zur Verfügung gestellt hat, wird ebenfalls an dieser Stelle Dank erstatet.

Die Untersuchungen wurden teilweise durch das Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL) über die Agentur für nachwachsende Rohstoffe (FNR) gefördert, wofür ebenfalls gedankt wird.

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

ROFFAEL, E., DIX, B., SCHNEIDER, T. UND KRAFT, R. (2003)

Extrahierbarer Harnstoff in MDF, hergestellt nach dem Blowline- und Blender-Verfahren
Holz als Roh- und Werkstoff 61: 73-74

ROFFAEL, E. UND KRAFT, R. (2003)

Thermohydrolytischer Abbau von Mitteldichten Faserplatten
Adhäsion 10: 38-41

ROFFAEL, E. UND KRAFT, R. (2004)

Zum thermohydrolytischen Abbau von UF-Harzen in Holzspanplatten
Holz als Roh- und Werkstoff 62: 155-156

ROFFAEL, E. UND KRAFT, R. (2005)

Zur quantitativen Bestimmung von Harnstoff mittels
Indophenolmethode (Berthelot-Reaktion)
Holz als Roh- und Werkstoff 63: 309-310

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Hintergrund	1
2 Aufgabenstellung	3
Allgemeiner Teil	7
3 Recycling von Altholz in der Holz- und Holzwerkstoffindustrie	7
3.1 Definitionen	7
3.2 Die umweltgesetzlichen Rahmenbedingungen	8
3.2.1 Verpackungsverordnung vom 12. 06. 1991	8
3.2.2 Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz vom 07. 10. 1996	9
3.2.3 Altholzverordnung vom 01. 03. 2003	10
3.2.4 Erneuerbare Energien Gesetz vom 29. 03. 2000	10
3.3 Auswirkungen der umweltgesetzlichen Rahmenbedingungen auf die holzverarbeitende Industrie	10
3.4 Verfahren zur stofflichen Verwertung von Altholz und Gebrauchtholzwerkstoffen	11
3.4.1 Mechanische Aufarbeitung von Altholz	12
3.4.2 Verfahren zur stofflichen Verwertung von Gebrauchtholzwerkstoffen	13
3.4.2.1 Das Verfahren nach Sandberg	15
3.4.2.2 Das Pfeleiderer-Verfahren	15
3.4.2.3 Das WKI-Verfahren	18
3.4.2.4 Das Retro-Verfahren	19
3.4.2.5 Das Rehholz-Verfahren	20

4	Verwertung von Rinden in der Holz- und Holzwerkstoffindustrie	20
4.1	Aufbau der Rinde	21
4.2	Stoffliche Rindenverwertung	23
4.2.1	Rindenverwertung im Garten- und Landschaftsbau	24
4.2.2	Rindenverwertung zur Gewinnung von Tanninen	26
4.2.2.1	Chemie der Tannine	27
4.2.2.2	Gewinnung von Gerbstoffen	28
4.3	Energetische Rindenverwertung	30
 Untersuchungen, Ergebnisse und Diskussion		 33
5	Thermohydrolyse von UF-Harz-gebundenen Holzspan- und Faserplatten	33
5.1	Eigenschaften von UF-Harzen	34
5.2	Thermohydrolytischer Abbau von UF-Harz-gebundenen Spanplatten	35
5.2.1	Charakterisierung des Untersuchungsmaterials	36
5.2.2	Aufschlussbedingungen	36
5.2.3	Chemische Eigenschaften der Recyclingspäne	37
5.2.3.1	Stickstoffgehalt	37
5.2.3.2	Gesamtformaldehydgehalt	39
5.2.3.3	Molverhältnis Harnstoff (U) zu Gesamtformaldehyd (F)	41
5.2.3.4	Formaldehydabgabe	41
5.2.4	Chemische Eigenschaften der Hydrolysate	42
5.2.4.1	Feststoffgehalt	44
5.2.4.2	Stickstoffgehalt	44
5.2.4.3	Gehalt an freiem Harnstoff	44
5.2.4.4	Gesamtformaldehyd- und freier Formaldehydgehalt	45
5.2.4.5	pH-Wert und Pufferkapazität	45
5.3	Thermohydrolytischer Abbau von UF-Harz-gebundenen MDF	46
5.3.1	Charakterisierung des Untersuchungsmaterials	46
5.3.2	Aufschlussbedingungen	47
5.3.3	Chemische Eigenschaften der Recyclingfasern	47
5.3.3.1	Gesamtstickstoffgehalt	47
5.3.3.2	Gesamtformaldehydgehalt	48

5.3.3.3	Molverhältnis Harnstoff (U) zu Gesamtformaldehyd (F).....	49
5.3.3.4	Formaldehydabgabe	52
5.3.4	Chemische Eigenschaften der Hydrolysate	54
5.3.4.1	Feststoffgehalt	55
5.3.4.2	Stickstoffgehalt	55
5.3.4.3	Gehalt an freiem Harnstoff.....	55
5.3.4.4	Gesamtformaldehyd- und freier Formaldehydgehalt.....	56
5.3.4.5	pH-Wert und Pufferkapazität.....	56
5.4	Vergleichende Betrachtung der thermohydrolytischen Aufschlüsse von Span- und Faserplatten	57
6	Thermohydrolytischer Aufschluss von Fichtenrinde.....	59
6.1	Beschaffung und Vorbehandlung der zu untersuchenden Fichtenrinden	61
6.2	Charakterisierung des Untersuchungsmaterials	61
6.2.1	Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte	62
6.2.2	pH-Wert und Pufferkapazität.....	63
6.3	Fichtenrindenaufschluss unter Verwendung der Hydrolysate aus den Gebrauchtplattenaufschlüssen (zweistufig)	63
6.3.1	Zweistufiger Aufschluss von Fichtenrinden und Gebrauchtplatten	64
6.3.1.1	Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte	65
6.3.1.2	pH-Wert und Pufferkapazität.....	65
6.3.2	Zweistufiger Aufschluss von Fichtenrinden und Gebrauchtplatten unter Zusatz von Alkali	66
6.3.2.1	Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte	67
6.3.2.2	pH-Wert und Pufferkapazität.....	67
6.4	Einstufiger Aufschluss von Fichtenrinden und Gebrauchtplatten.....	67
6.4.1	Einstufige Extraktion von Spanplatten und Fichtenrinden.....	68
6.4.1.1	Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte	69
6.4.1.2	pH-Wert und Pufferkapazität.....	69
6.4.2	Einstufige Extraktion von MDF und Fichtenrinden	70
6.4.2.1	Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte	71
6.4.2.2	pH-Wert und Pufferkapazität.....	72
6.5	Vergleich zwischen dem zweistufigen und dem einstufigen Aufschlussverfahren von Fichtenrinden und Gebrauchtplatten	72
6.6	Bestimmung der Viskosität ausgewählter Extraktstoffflotten	73
6.7	Bestimmung der Gelierzeit ausgewählter Bindemittelflotten	77

6.8 Zusammenfassung der Ergebnisse	79
7 Herstellung von PF-Harz-gebundenen Spanplatten unter Zusatz von Fichtenrindenextrakten.....	81
7.1 Herstellung der Spanplatten	82
7.2 Eigenschaften der mit PF-Harz und mit PF-Harz in Abmischung mit Fichtenrindenextrakt als Bindemittel hergestellten Spanplatten	84
7.2.1 Querkzugfestigkeit und Kochzugfestigkeit.....	84
7.2.2 Dickenquellung und Wasseraufnahme	86
7.3 Bau einer kontinuierlichen Extraktionsanlage im Pilotmaßstab	87
7.3.1 Ausführung der Extraktionsanlage.....	87
7.3.2 Funktionsweise der Extraktionsanlage	89
Experimenteller Teil	91
8 Untersuchungen im Zusammenhang mit den Aufschlüssen von von Span- bzw. Faserplatten	91
8.1 Bestimmung des Feuchtegehalts.....	91
8.2 Bestimmung des Stickstoffgehalts	91
8.3 Bestimmung des Gesamtformaldehydgehalts.....	92
8.4 Bestimmung des Molverhältnisses Harnstoff zu Formaldehyd.....	92
8.5 Bestimmung des Bindemittelgehalts.....	93
8.6 Bestimmung der Formaldehydabgabe aus Holzspänen und Holzfasern nach der Flaschenmethode	93
8.7 Photometrische Bestimmung der Formaldehydabgabe	93
9 Untersuchungen der Hydrolysate aus den Aufschlüssen von Span- und Faserplatten.....	94
9.1 Bestimmung des Feststoffgehalts	94
9.2 Bestimmung des Stickstoffgehalts	95
9.3 Quantitative Harnstoffbestimmung mittels Indophenol-Methode	95
9.4 Bestimmung des Gesamtformaldehydgehalts.....	96
9.5 Bestimmung des Formaldehydgehalts	97
9.6 Bestimmung des pH-Werts.....	97
9.7 Bestimmung der Pufferkapazität.....	97

10 Untersuchungen der Extrakte	97
10.1 Bestimmung des Extraktstoffgehalts	97
10.2 Bestimmung der Stiasny-Zahl	98
10.3 Bestimmung des pH-Werts	98
10.4 Bestimmung der Pufferkapazität.....	98
11 Untersuchungen der physikalisch-technologischen Eigenschaften der Spanplatten	99
11.1 Bestimmung des Feuchtegehalts (EN 322)	99
11.2 Bestimmung der Rohdichte (EN 323).....	100
11.3 Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene (EN 319).....	100
11.4 Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene nach Kochtest (EN 1087-1 und EN 319)	100
11.5 Bestimmung der Dickenquellung nach 24h Wasserlagerung (EN 317)	101
11.6 Bestimmung der Wasseraufnahme nach 24h Wasserlagerung (DIN 52351)	101
Zusammenfassung und Ausblick	103
12 Zusammenfassung	103
13 Ausblick.....	109
Literaturverzeichnis	111

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AltholzV	Altholzverordnung
atro	absolut trocken
bez.	bezogen
BioabfV	Bioabfallverordnung
BiomasseV	Biomasseverordnung
BImSchV	Bundes-Immissions-Schutzverordnung
BMVEL	Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
cm	Zentimeter
d.h.	das heißt
DIN	Deutsche Industrie-Norm
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EN	Euro-Norm
et al.	et alii
etc.	et cetera
Fa.	Firma
FNR	Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe
g	Gramm
g/ cm ³	Gramm pro Kubikzentimeter
h	Stunde
Kap.	Kapitel
kg/ m ³	Kilogramm pro Kubikmeter
KJ	Kilojoule
Krw-/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
l	Liter
lutro	lufttrocken
M	Mol (mol/l)
m	Meter
MDF	medium density fibreboard (engl.) = Mitteldichte Faserplatte
min	Minuten
Mio.	Millionen
mg	Milligramm
MJ	Megajoule
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
m ³	Kubikmeter

N	Äquivalenzkonzentration (Normalität)
NaOH	Natriumhydroxid
n.b.	nicht bestimmt
N/ mm ²	Newton/Quadratmillimeter
nm	Nanometer
PCP	Polychlorierte Biphenyle
PCT	Polychlorierte Terphenyle
PF-Harz	Phenol-Formaldehydharz
PMDI	Polymere auf Basis von Diphenylmethandiisocyanat (PMDI-Klebstoffe)
ppm	parts per million
%	Prozent
s	Sekunde
t	Tonne
Tab.	Tabelle
TASi	Technische Anleitung zur Vermeidung, Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (TA Siedlungsabfall)
TMP	thermo mechanical pulp (engl.) = thermo-mechanischer Holzstoff
TF-Harz	Tannin-Formaldehydharz
u.a.	unter anderem
UF-Harz	Harnstoff-Formaldehydharz
vgl.	vergleiche
WKI	Fraunhofer-Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut WKI
z.B.	zum Beispiel
µg	Mikrogramm
µl	Mikroliter
µm	Mikrometer
VerpackV	Verpackungsverordnung
z.Zt.	zur Zeit

Einleitung

1 Hintergrund

In den letzten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts wurde in den Industrieländern bei der Produktion von Gütern vermehrt begonnen, Stoffkreisläufe über den gesamten Lebenszyklus eines Produktes, einschließlich der Wiederverwertung, zu errichten. Triebfeder für diese Entwicklung waren zum einen ökonomische Vorteile, die sich aus Einsparungen an Energie und Materialverbrauch ergeben, zum anderen spielte die Umweltschutzgesetzgebung, die in den 90er Jahren aufgrund eines zunehmenden Verantwortungsbewusstseins der Gesellschaft für die Umwelt von Grund auf erneuert wurde, eine wesentliche Rolle. Seit Inkrafttreten des *Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-AbfG)* am 07. 10. 1996 endet die Verantwortung des Herstellers für ein Produkt nicht nach seiner Herstellung, sondern sie muss auch den Gebrauch und die umweltfreundliche Entsorgung, einschließlich Wiederverwendung und Wiederverwertung umfassen (ROFFAEL UND KHARAZIPOUR 1997).

In der Holzverarbeitenden Industrie war der Gedanke einer Kreislaufwirtschaft nicht neu. Schon früh hat beispielsweise die Papierindustrie begonnen, ihre Produkte nach der Nutzungsphase in den Produktionsprozess zurückzuführen. 1970 betrug die Einsatzquote von Altpapier in der Papierindustrie Deutschlands bereits 46% und stieg bis 1998 auf über 61% an (KLEMENT UND DYLLICK 1999). Holzverarbeitende Betriebe haben ihre Holzabfälle oftmals zur Deckung ihres Wärme- und teilweise auch Strombedarfs genutzt.

Die Entwicklung der Spanplatte in den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts war von vornherein verbunden mit der Überlegung einer Verwertung von Holzabfällen aus Sägewerken und aus der Holzverarbeitenden Industrie. Der Anteil an Industrierestholz am Rohstoffmix der Spanplattenindustrie lag im Jahr 2000 in Deutschland bei 57% (MANTAU ET AL. 2002). In den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts kam es bei der Herstellung von Spanplatten zunehmend zur

Verwendung von Altholz. Diese neue Entwicklung ist auch auf die Regulierungen der *Verpackungsverordnung* vom 12. 06. 1991 zurückzuführen, die u. a. eine stoffliche Verwertung gebrauchter Verpackungen vorschreibt. Annähernd zeitgleich setzte eine rege Forschungs- und Entwicklungstätigkeit zum Themenbereich Altholzrecycling ein, in deren Folge auch Verfahren zur gezielten Wiederverwertung von gebrauchten Holzwerkstoffen, insbesondere Altspanplatten, entwickelt wurden. So meldeten die Firma Pfeiderer 1995 (DE-OS 4224629 A1) und das Fraunhofer Institut für Holzforschung (WKI) 1994 (DE-OS 19509152 A1) Patente über Methoden zum Recycling von Holzwerkstoffen an, die auf einem thermohydrolytischen Verfahren beruhen, dessen Prinzip bereits 1963 von SANDBERG zum Patent angemeldet worden war (DE-AS 1201045). In Süddeutschland produziert ein Werk derzeit Spanplatten unter Verwendung von bis zu 35% Sekundärspänen, die durch thermohydrolytischen Aufschluss vorwiegend von Altmöbeln nach dem WKI-Verfahren hergestellt worden sind (BOEHME UND WITTKER 2002). Insgesamt betrug der Altholzanteil im Jahr 2000 zur Spanplattenherstellung bundesweit etwa 19% (MANTAU ET AL. 2003).

Durch das *KrW-AbfG* ist die stoffliche mit der energetischen Nutzung des Altholzes gleichgestellt; verschiedene Faktoren förderten in den letzten Jahren jedoch bevorzugt dessen energetische Nutzung: Zum einen geschah dies durch das *Erneuerbare Energien Gesetz* vom 29. 03. 2000 in Verbindung mit der *Biomasseverordnung* vom 21. 06. 2001, und zum anderen führten steigende Kosten für Öl und Gas zu einer zunehmenden energetischen Nutzung des Altholzes. Die Folge ist eine bis heute andauernde Verknappung auf dem Altholzmarkt (DEPPE 2003), so dass die Verwendung von Altholz zur Herstellung von Spanplatten seit dem Jahr 2000 leicht rückläufig ist.

Insgesamt betrachtet gehört zu den bedeutendsten Eigenschaften des Holzes seine gute Recyclingfähigkeit (MARUTZKY 2006). Holzreste und Althölzer lassen sich daher sowohl energetisch als auch stofflich verwerten (ROFFAEL 1997)

In der Bundesrepublik Deutschland fallen als Koppelprodukt der Holzverarbeitenden Industrie jährlich ca. 2Mio. Tonnen Rinden an, deren stoffliche oder energetische Weiterverwertung sich schwierig gestaltet. Prinzipiell ist eine energetische Nutzung der Rinde zwar möglich; ihr Energiegehalt entspricht in etwa dem Energiegehalt von

Holz. In der Praxis ist die energetische Nutzung von Rinde jedoch aufgrund ihres zumeist hohen Feuchtigkeitsgehalts mit erheblichem technischem Aufwand verbunden und erfordert daher hohe Investitionen. Aufgrund der Rindenfeuchte fällt der nutzbare Energiegehalt von Rinde im Vergleich zu Holz geringer aus, da ein Teil des Energiegehalts zum Verdampfen der Feuchte verbraucht wird.

Eine stoffliche Verwertung findet mit relativ geringer Wertschöpfung hauptsächlich im Garten- und Landschaftsbau statt. Vornehmlich Fichtenrinde wird als Mulchmaterial zur Bodenabdeckung oder nach einem Fermentierungsprozess als Humus zur Bodenverbesserung verwendet. Außerdem wird Rindenumus als Ausgangsstoff zur Abmischung von speziellen Pflanzensubstraten verwendet. Mit dem Inkrafttreten der Altholzverordnung ist die früher oft praktizierte Deponierung von Rinde ausgeschlossen.

2 Aufgabenstellung

Mit der Entwicklung der Holzwerkstoffe im letzten Jahrhundert hat sich weltweit ein neuer Industriezweig angesiedelt, der sich bis heute auf Wachstumskurs befindet. Dazu haben, neben einem expansiven Wachstum, die ständige Entwicklung und Markteinführung neuer Holzwerkstoffe sowie die Diversifikation etablierter Holzwerkstoffe geführt. Im Jahre 2004 wurden europaweit 58,8Mio. m³ Holzwerkstoffe (Spanplatte, MDF, OSB, Sperrholz und Faserplatten) hergestellt; der Anteil an Spanplatten betrug hierbei 65% (MROSEK, KIES UND SCHULTE 2005).

Ohne preiswerte und in großen Mengen verfügbare synthetische Bindemittel wäre eine solche Entwicklung nicht möglich gewesen. Heute werden 90% aller Holzwerkstoffe unter Verwendung von sauer härtenden UF-Harzen hergestellt. Daneben sind alkalisch härtende PF-Harze, Polymere auf der Basis von Diisocyanaten und vorwiegend mit Melamin und/oder Phenol modifizierte UF-Harze von Bedeutung.

Holzwerkstoffe können auch unter Verwendung von Bindemitteln aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. In diesem Zusammenhang haben

insbesondere kondensierte Tannine, die in größeren Mengen durch Extraktion von Quebrachoholz (*Schinopsis balsansae*) und Akazienrinde (*Acacia mearnsii*), hergestellt werden, im industriellen Maßstab eine gewisse Bedeutung erlangt. Kondensierte Tannine bilden mit Formaldehyd vernetzte Polymere, die sich als Bindemittel für die Herstellung von Holzwerkstoffen eignen. Tanninhaltige Bindemittel lassen sich auch aus den Extrakten von Rinden einheimischer Holzarten herstellen. Insbesondere die in großen Mengen verfügbare Fichtenrinde, die zwischen 20% und 30% an extrahierbaren Stoffen enthält, ist hierfür geeignet.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein neues Verfahren zur Wert schöpfenden Verwertung von Fichtenrinden und Gebrauchtholzwerkstoffen zu entwickeln und zu optimieren. Hierbei sollte Fichtenrinde unter Zusatz von gebrauchten Span- bzw. Faserplatten mit Wasser extrahiert werden. Die Extrakte sollten anschließend zur Herstellung eines Bindemittels bzw. Bindemittelzusatzes für die Fabrikation von Holzwerkstoffen genutzt werden.

Als Grundlage dieser Arbeit dient die Europäische Patentschrift EP 1 146 102 B1 „Verfahren zur Herstellung einer tanninhaltigen Bindemittelflotte aus Abfallstoffen der Holzindustrie“ (ROFFAEL UND ROFFAEL 2004). Die Patentschrift beschreibt u. a. ein Verfahren zur Nutzung der polyphenolischen Inhaltsstoffe der Fichtenrinde. Diese können zusammen mit Formaldehyd als Vernetzer als Bindemittel oder Bindemittelzusatz in der Holzwerkstoffindustrie eingesetzt werden (DIX, ROFFAEL UND OKUM 1999). Der Formaldehyd lässt sich teilweise aus gebrauchten UF-Harz gebundenen Span- oder Faserplatten bzw. aus Produktionsabfällen der Span- und Faserplatten-Industrie gewinnen. Zusätzlich enthalten die Gebrauchtplatten löslichen Stickstoff (WITTMANN 1982), der bei einer Extraktion von Fichtenrinde zur Erhöhung der Ausbeute sowie zur Verringerung der Viskosität der Extrakte nützt (OKUM 1999).

Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung eines industrietauglichen Bindemittels bietet eine Reihe von Vorteilen. Neben der Verwertung der Fichtenrindenextrakte wird auch der Harnstoff- und Formaldehydanteil von Gebrauchtholzwerkstoffplatten genutzt. Es ergibt sich also eine alternative stoffliche Verwertungsmöglichkeit für Fichtenrinde, Gebrauchtspanplatte und Gebrauchtfasersplatte. Das aus den Extrakten hergestellte Bindemittel könnte die

Abhängigkeit der Holzwerkstoffindustrie von synthetischen Bindemitteln sowie von Tanninimporten aus Brasilien, Südafrika und Südamerika verringern. Darüber hinaus lässt sich das nach einer Extraktion weitgehend polyphenolfreie und mit Stickstoff angereicherte Rinden/Span- bzw. Rinden/Fasergemisch im Vergleich zu unbehandelter Fichtenrinde wesentlich schneller kompostieren und für die Herstellung von Kultursubstraten verwenden.

Die Vorgehensweise für die Entwicklung und Optimierung dieses Verfahrens war wie folgt: Zunächst wurde die Thermohydrolyse von gebrauchten Span- und Faserplatten untersucht. Da der Harnstoff- und Formaldehydanteil in den Gebrauchtplatten von hoher Relevanz ist, wurde auf die Ermittlung des Verbleibes dieser Komponenten besonderer Wert gelegt.

In einem zweiten Schritt erfolgte die Optimierung der Extraktion von Fichtenrinden unter Verwendung der wässrigen Extrakte von Gebrauchtplatten. Hierbei wurde eine zweistufige Vorgehensweise, d.h. unter Verwendung von Hydrolysaten aus dem Aufschluss von Span- bzw. Faserplatten wurde Rinde extrahiert, mit einem einstufigen Verfahren (Rinde wurde zusammen mit Span- bzw. Faserplattenanteilen aufgeschlossen) verglichen und bewertet. Anschließend wurden unterschiedlich gewonnene Extrakte zur Herstellung tanninhaltiger Bindemittelflotte benutzt und diese auf verleimungsrelevante Eigenschaften hin untersucht.

In einem dritten Schritt wurden Spanplatten hergestellt, bei denen bis zu 20% des zur Verleimung verwendeten PF-Harzes durch Fichtenrindenextrakt ersetzt wurde. Durch den Vergleich einiger physikalisch-technologischen Eigenschaften dieser Platten sollte festgestellt werden, inwieweit sich Fichtenrindenextrakte hierfür eignen.

Zum Schluss wurde an der Entwicklung einer kontinuierlichen Extraktionsanlage mitgearbeitet, mit deren Hilfe sowohl Fichtenrinde als auch Abmischungen aus Fichtenrinde und Gebrauchtholzspanplatten und Gebrauchtholzfaserplatten im Pilotmaßstab extrahiert werden können.

Allgemeiner Teil

3 Recycling von Altholz in der Holz- und Holzwerkstoffindustrie

Das Recycling von Althölzern hat in der Holzwerkstoffindustrie in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Diese Entwicklung liegt u. a. in einer zunehmenden Rohstoffverknappung und damit einhergehend steigende Produktionskosten sowie in technologischen Fortschritten bei der Verwendung von Altholz als Rohstoff für die Holzwerkstoffproduktion begründet. Auch spielt die Legislative eine maßgebliche Rolle, deren neuere Gesetzgebung zum Schutz der Umwelt und dem Erhalt der Ressourcen einer Kreislaufwirtschaft förderliche Handlungsregeln festlegt.

3.1 Definitionen

Zum besseren Verständnis des Textes werden in Übersicht 3.1 zunächst einige Begriffe erklärt, die für das Recycling in der Holzwerkstoffindustrie von Bedeutung sind:

Übersicht. 3.1 Begriffsdefinitionen im Zusammenhang mit dem Recycling

Begriff	Definition
Recycling	Rückführung bisher nicht verwendeter Neben- und Abfallprodukte in den Produktionsprozess (LOHMANN ET AL. 2003).
Abfall	Abfälle im Sinne des <i>KrW-/AbfGs</i> sind alle im Anhang 1 dieses Gesetzes aufgeführten beweglichen Sachen deren sich ihr Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss.
Altholz	Industrierestholz und Gebrauchtholz, soweit diese Abfälle im Sinne des §3 Abs.1 des <i>KrW-/AbfGs</i> sind (Altholzverordnung).
Industrierestholz	Die in Betrieben der Holzbe- oder -verarbeitung anfallenden Holzreste einschließlich der in Betrieben der Holzwerkstoffindustrie anfallenden Holzwerkstoffreste sowie anfallende Verbundstoffe mit überwiegendem Holzanteil (Altholzverordnung).
Gebrauchtholz	Gebrauchte Erzeugnisse aus Massivholz, Holzwerkstoffen oder aus Verbundstoffen mit überwiegendem Holzanteil (<i>AltholzV</i>).

3.2 Die umweltgesetzlichen Rahmenbedingungen

Die Umweltpolitik der Bundesrepublik Deutschland zielt darauf ab, durch den Erlass entsprechender Gesetze und Verordnungen die Umweltqualität zu erhalten bzw. zu verbessern. Grundsätzlich ist die Umweltgesetzgebung von drei Regulierungsprinzipien geleitet (STREIT 1991):

1. dem Vorsorgeprinzip:

Künftigen Umweltbelastungen soll durch entsprechende Handlungsregeln vorgebeugt werden, d.h. das Verursacherprinzip soll präventiv zur Geltung gebracht werden.

2. dem Verursacherprinzip:

Verursacher sollen dazu angehalten werden, die Umwelt weniger zu belasten.

3. dem Gemeinlastprinzip:

Der Staat kommt für die Folgen der privaten Umweltbelastungen auf.

Die neuere Gesetzgebung hat primär die Vermeidung von Umweltbelastungen zum Ziel (Vorsorgeprinzip). Sollte dies nicht möglich sein so ist sie bemüht Kosten, die durch eine Umweltbelastung (Emissionsabgabe, Ressourcenentnahme etc.) entstehen durch entsprechende Regeln den Verursachern zuzurechnen (Verursacherprinzip). Es werden bevorzugt solche Handlungsregeln festgelegt, die geeignet sind die Kosten der Umweltbenutzung in die Märkte zu internalisieren, so dass jeder Produzent und Konsument zu seinem eigenen ökonomischen Vorteil die Entscheidung trifft, die die Umwelt am wenigsten belastet.

3.2.1 Verpackungsverordnung vom 12. 06. 1991

Die Verordnung über die Vermeidung von Verpackungsabfällen (*VerpackV*) sieht vor, dass gebrauchte Verpackungen, sofern sie nicht wieder verwendet werden, stofflich verwertet werden. Eine Verbrennung oder Deponierung der Verpackungen ist ausgeschlossen. Ferner sind Verpackungen aus umweltverträglichem Material

herzustellen. Durch die Regulierungen der *VerpackV* wird für die Hersteller der Verpackungen eine Produktverantwortung begründet; die Produzenten werden verpflichtet, die Verpackungen ihrer Produkte kostenfrei zurückzunehmen und einer stofflichen Verwertung zuzuführen. Somit markiert das Inkrafttreten der *VerpackV* einen Schritt vom Gemeinlastprinzip zum Verursacher- und Vorsorgeprinzip.

3.2.2 Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz vom 07. 10. 1996

Ziele des *KrW-AbfGs* sind die „Förderung einer Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen und die Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen“ (§ 1 *KrW-AbfG*). Die wichtigsten Inhalte der neuen Gesetzgebung sind:

- Vorrangigkeit der Abfallvermeidung vor stofflicher oder energetischer Verwertung.
- Gleichrangigkeit der stofflichen und energetischen Verwertung, wobei das umweltverträglichere Verfahren den Vorrang hat. Für einzelne Abfallarten kann die Art der Verwertung per Rechtsverordnung festgelegt werden.
- Umsetzung des Verursacherprinzips: Die Produktverantwortung über den gesamten Lebenszyklus des Produktes liegt bei dem Produzenten (diese ist jeweils durch Rechtsverordnung zu konkretisieren).
- Die erweiterte Möglichkeit zur Privatisierung der Entsorgung.

Bei dem *KrW-/AbfG* handelt es sich um ein Rahmengesetz, das in der Folge durch eine Reihe von Rechtsverordnungen für einzelne Abfallarten konkretisiert werden soll.

3.2.3 Altholzverordnung vom 01. 03. 2003

Die Altholzverordnung (*AltholzV*) ist für die Holzwerkstoffindustrie von großer Bedeutung. Mit ihr wurden stoffliche und energetische Verwertungen von Altholz gleichgestellt (§ 4 *AltholzV*) sowie ein umfassendes Regelwerk zur Verwendung von Altholz und zur Überwachung seiner Verwendung geschaffen. Außerdem besteht mit Inkrafttreten der Altholzverordnung in Verbindung mit der Technischen Anleitung Siedlungsabfall vom 01. 06. 1993 (*TASi*) ein Deponieverbot für Abfälle mit mehr als 5% an organischem Material.

3.2.4 Erneuerbare Energien Gesetz vom 29. 03. 2000

Das Erneuerbare Energien Gesetz (*EEG*) hat die Förderung des Ausbaus erneuerbarer Energien zur Stromerzeugung zum Ziel. Bis 2010 soll der Anteil an erneuerbaren Energien mindestens verdoppelt werden. Erreicht werden soll dies durch eine Abnahmegarantie und eine Mindestvergütung für den aus erneuerbaren Energien hergestellten Strom. Die Mindestvergütung wird nach der Sparte der erneuerbaren Energien differenziert und ist für eine Laufzeit von max. 20 Jahren festgeschrieben.

3.3 Auswirkungen der umweltgesetzlichen Rahmenbedingungen auf die Holzverarbeitende Industrie

Die abfallwirtschaftliche Gesetzgebung setzte in der Holzwerkstoffindustrie eine rege Forschungs- und Entwicklungstätigkeit in Gang (ROFFAEL 1997). Als praktische Auswirkung nahm bei der Produktion von Spanplatten und MDF der Anteil an Industrierestholz am Rohstoffmix zugunsten des Industrierestholzes immer mehr ab. In der Spanplattenindustrie wird seit den 90er Jahren, ausgelöst durch die *VerpackV*, die eine stoffliche Verwertung von Holzpackmitteln vorschreibt, zunehmend auch Altholz eingesetzt. Im Jahr 2000 betrug der Anteil des Altholzes am Gesamtholzeinsatz der Spanplattenindustrie bereits 19% (MANTAU ET AL. 2002).

Das seit dem 01. 03. 2003 bestehende Deponierungsverbot von Abfällen mit einem Anteil von über 5% organischen Materials schuf ein Rohstoffpotential an holzhaltigen Abfällen, die stofflich oder energetisch verwertet werden müssen. MANTAU (2004) berechnete das Altholzaufkommen für 2002 auf 6,2Mio. t; MARUTZKY (2001) geht von einem jährlichen Altholzaufkommen von 7,5 bis 8,5Mio. t aus. Durch die Förderung der energetischen Verwertung des Altholzes durch das EEG in Verbindung mit der Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse (*BiomasseV*) ist nicht auszuschließen, dass es zu einer Verknappung des Rohstoffs Altholz für die Holzwerkstoffindustrie kommt (DEPPE 2003).

3.4 Verfahren zur stofflichen Verwertung von Altholz und Gebrauchtholzwerkstoffen

Innerhalb der Holzwerkstoffe fällt die Wertschöpfung bei der Produktion von Spanplatten am geringsten aus; insofern ist die Spanplattenindustrie auf preisgünstige Rohstoffe angewiesen. Da die Verwendung von Sekundärrohstoffen aus Altholz in der Spanplattenproduktion kaum technologische Schwierigkeiten bereitet, werden innerhalb der Rohstoffsortimente Wald- und Industrierestholz zunehmend durch das preisgünstigere Altholz ersetzt. Für eine stoffliche Verwertung in der Spanplattenproduktion kommen die Altholzkategorien I – III der *AltholzV* (s. Übersicht 3.2) in Frage; Altholzkategorie III allerdings nur dann, wenn die halogenhaltigen Beschichtungen vor dem Recycling entfernt werden. Altholz der Kategorie IV darf nur in einer Feuerungsanlage, die der 17. Bundes-Immissions-Schutzverordnung (*BImSchV*) entspricht, energetisch verwertet werden. Altholz mit einem PCB-Gehalt von mehr als 50ppm ist nach der PCB/PCT-Abfallverordnung zu beseitigen.

Übersicht. 3.2 Altholzkategorien der *AltholzV* und geschätztes Aufkommen (LANG 2002)

Altholzkategorie	Eigenschafts-Charakterisierung	Geschätzte Menge	
		[Mio. t/a]	[%]
A I	naturbelassendes oder lediglich mechanisch bearbeitetes Altholz, das bei seiner Verwendung nicht mehr als unerheblich mit holzfremden Stoffen verunreinigt wurde	2,0	25
A II	verleimtes, beschichtetes, lackiertes oder anderweitig behandeltes Altholz ohne halogenorganische Verbindungen in der Beschichtung und ohne Holzschutzmittel	2,4	30
A III	Altholz mit halogenorganischen Verbindungen in der Beschichtung ohne Holzschutzmittel	0,4	5
A IV	mit Holzschutzmitteln behandeltes Altholz, sowie sonstiges Altholz, das auf Grund seiner Schadstoffbelastung nicht den Altholzkategorien A I, A II, oder A III zugeordnet werden kann, ausgenommen PCB-Altholz	3,2	40
PCB-Altholz	Altholz mit einem PCB-Gehalt von mehr als 50 ppm, das nach der PCB/PCT-Abfallverordnung zu beseitigen ist	vernachlässigbar	

3.4.1 Mechanische Aufarbeitung von Altholz

Altholz hat als Rohstoffquelle in der Holzwerkstoffindustrie seit den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts zunehmend an Bedeutung gewonnen. Hierzu werden überwiegend Altvollhölzer verwendet. Das Altholz wird entweder vom Holzwerkstoffproduzenten selbst oder von Altholz verwertenden Betrieben zu weiterverarbeitbaren Sekundärrohstoffen aufgearbeitet. Zumeist beginnen die Aufbereitungsverfahren mit einer Sichtkontrolle und einer anschließenden Homogenisierung des eingesetzten Altholzes im Vorbrecher. Es folgen mehrere Zerkleinerungs- und Reinigungsstufen bei denen Störstoffe wie Metalle, Beschichtungen, Steine, Sand usw. entfernt werden. Abb. 3.1 zeigt die Verfahrensschritte einer Aufarbeitung von vorsortiertem Altholz. Am Ende der Altholzaufarbeitung stehen Hackschnitzel und Feinspäne, die sowohl energetisch als auch stofflich verwertet werden können. Bei stofflicher Verwertung des Recyclingmaterials kommt vor allem eine Verwendung in der Spanplattenindustrie in Betracht. Das Recyclingmaterial wird den Spänen aus Industrierestholz und Waldholz normalerweise beigemischt, es ist aber auch eine Produktion

ausschließlich mit Recyclingspänen aus Altholz möglich (PALADIN 2002). Beispielsweise werden bei der Fa. Sadepan in Italien Spanplatten aus 100% Gebrauchtholz hergestellt (Gruppo Mauro Saviola 2005). Laut ERBREICH (2004) ist auch die Verwendung von bis zu 25% Altholz zur MDF-Produktion möglich, ohne dass die Eigenschaften der entsprechend hergestellten MDF beeinträchtigt werden.

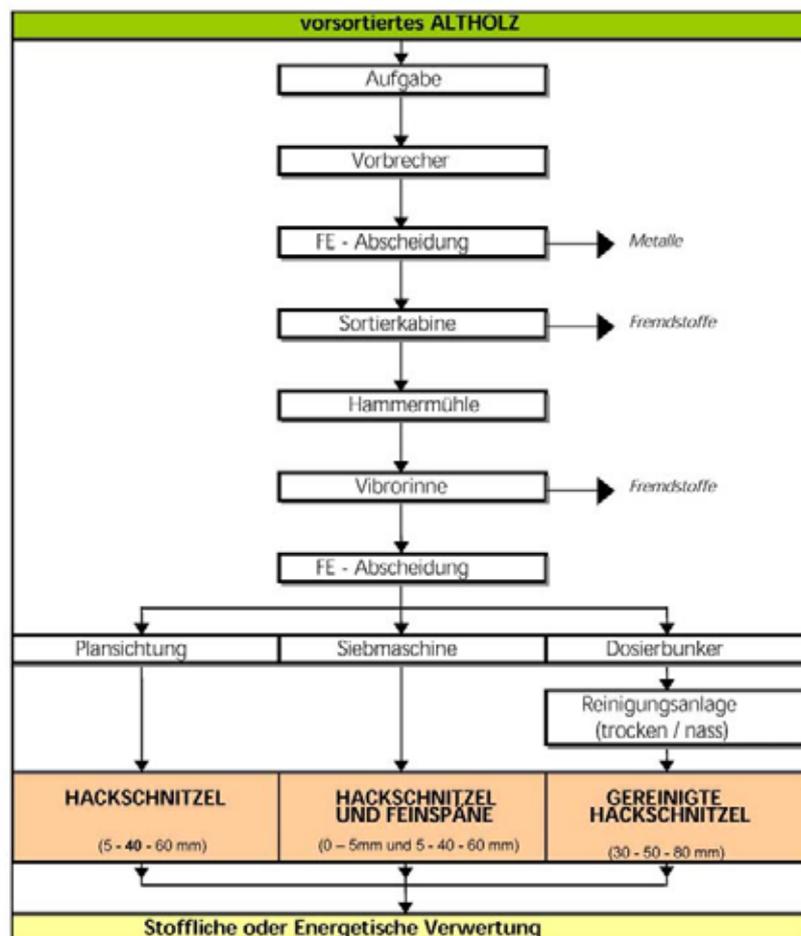


Abb. 3.1: Schematische Darstellung einer Altholzaufbereitung (ERBREICH, 2004)

3.4.2 Verfahren zur stofflichen Verwertung von Gebrauchtholzwerkstoffen

Holzwerkstoffhaltige Altmöbel bestehen aus einer großen Anzahl unterschiedlicher Materialien - insofern gestaltet sich ihre mechanische Aufarbeitung als problematisch. Hinzu kommt, dass eine mechanische Aufarbeitung von gebrauchten Spanplatten die Spanstruktur durch die Zerkleinerungsprozesse verändert. Die Folge sind Späne mit ungünstiger Spangeometrie und ein hoher Feinanteil. In den 90er Jahren wurden deshalb spezielle Aufbereitungsverfahren entwickelt, die das Recycling

gebrauchter Holzwerkstoffe, insbesondere gebrauchter Span- und Faserplatten, ermöglichen. In der folgenden Übersicht (Übersicht 3.3) ist eine Auflistung der gängigen Verfahren zum Recycling von Holzwerkstoffen, gegliedert nach „Verfahren ohne Auflösung des Holzgefüges“, „Verfahren mit Auflösung des Holzgefüges“ und „Sonderverfahren“ zusammengestellt.

Übersicht. 3.3: Verfahren zum Recycling von Holzwerkstoffen (Roffael, 1997)

<p><u>I. Verfahren ohne Auflösung des Holzgefüges</u></p> <p>1. <u>Sandberg, G. (1963):</u> Verfahren zur Wiedergewinnung von Spanmaterial aus mit ausgehärteten Bindemitteln durchsetzten Abfällen, Sägespänen usw. zur Herstellung von Spanplatten und ähnlichen geleimten oder gepressten Erzeugnissen. (DE-AS 1201045)</p> <p>2. <u>Pfleiderer (1995):</u> Verfahren zum Recycling von Holzwerkstoffen. (EP 0581039 B1, DE-OS 4224629 A1)</p> <p>3. <u>Michanickl, A. (1994):</u> Verfahren zur Wiedergewinnung von Spänen und Fasern aus Holzwerkstoffreststücken, Altmöbeln, Produktionsrückständen, Abfällen und anderen holzwerkstoffhaltigen Materialien. (EP 0697941 B2, DE-OS 19509152 A1)</p> <p>4. <u>Roffael, E. et al. (1994):</u> Verfahren zur Herstellung von Holzspan- und faserplatten. (EP 0700762 B2, DE-OS 4428119 A1)</p>
<p><u>II. Verfahren mit Auflösung des Holzgefüges</u></p> <p>1. <u>Roffael, E., Dix, B. (1993):</u> Ablauge aus chemisch-thermischem Aufschluss von bereits verarbeiteten bindemittelhaltigen Span- und Faserplatten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung als Streckmittel für Holzwerkstoff-Bindmittel. (DE-PS 4334422 C2)</p>
<p><u>III. Sonderverfahren</u></p> <p>1. <u>Möller, A.; Herrlich, S. (1994):</u> Plattenförmiger oder geformter Holzwerkstoff. (REHOLZ®) (EP 0664738 B1)</p>

In Zusammenhang mit dieser Arbeit sind die nach dem Prinzip der Thermohydrolyse funktionierenden Verfahren ohne Auflösung des Holzgefüges von besonderem

Interesse. Die Funktionsweise dieser Verfahren beruht auf einem hydrolytischen Abbau des Bindemittels. Die Späne bzw. Fasern bleiben dabei weitgehend in ihrer ursprünglichen Form erhalten. Neben einer schonenden Gewinnung von Recyclingspänen und -fasern ermöglichen thermohydrolytische Verfahren eine teilweise Auflösung des Bindemittels. Bei Holzwerkstoffen, die unter Verwendung von hydrolysebeständigen Bindemitteln wie PF-Harz, PMDI oder die mit Melamin und/oder Phenol verstärkten Mischharzen hergestellt wurden, sind diese Verfahren nicht anwendbar (BOEHME UND MICHANICKL 1998). Feuchtebeständig verleimte Holzwerkstoffe können, wenn überhaupt, nur chemisch aufgeschlossen werden (SCHOO ET AL. 2003).

3.4.2.1 Das Verfahren nach Sandberg

Das von Sandberg bereits 1963 patentierte Verfahren (DE-AS 1201045) wurde entwickelt, um die in einem Spanplattenwerk anfallenden Produktionsabfälle in den Produktionsprozess zurückzuführen. Die mit einem hydrolysierbaren Bindemittel durchsetzten Produktionsabfälle werden hierzu in einem Autoklaven für einen Zeitraum von bis zu vier Stunden bei einem Druck von 1,5 bis 6bar mit Wasserdampf behandelt. Bei diesem Prozess wird das Bindemittel soweit abgebaut, dass die Produktionsreste zu Spänen zerfallen. Das recycelte Spangut weist nach der Dampfbehandlung einen Feuchtegehalt von unter 10% auf und kann ohne Nachrocknung der Produktion von Spanplatten zugeführt werden. Die Recyclingspäne können mit Anteilen bis zu 30% den Frischspänen zugemischt werden, ohne die technologischen Eigenschaften der Spanplatten zu beeinträchtigen. Aufgrund ihrer bräunlichen Färbung sollten die Recyclingspäne überwiegend in der Mittelschicht verwendet werden. Laut SCHLIPPHAK (1965) wurde dieses Verfahren industriell angewendet.

3.4.2.2 Das Pfeleiderer-Verfahren

Die Fa. Pfeleiderer hat das thermohydrolytische Aufschlussverfahren von Sandberg Anfang der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts wieder aufgegriffen und auf das Recycling von gebrauchten Spanplatten, beispielsweise aus Altmöbeln, erweitert. Im Unterschied zum Sandberg-Verfahren sieht das Pfeleiderer-Verfahren

(EP 0581039 B1, DE-OS 4224629 A1) eine etwa zehninütige Vorquellen der vor- gebrochenen Altspanplatten bzw. Produktionsreste bei 90°C vor (Abb. 3.2).

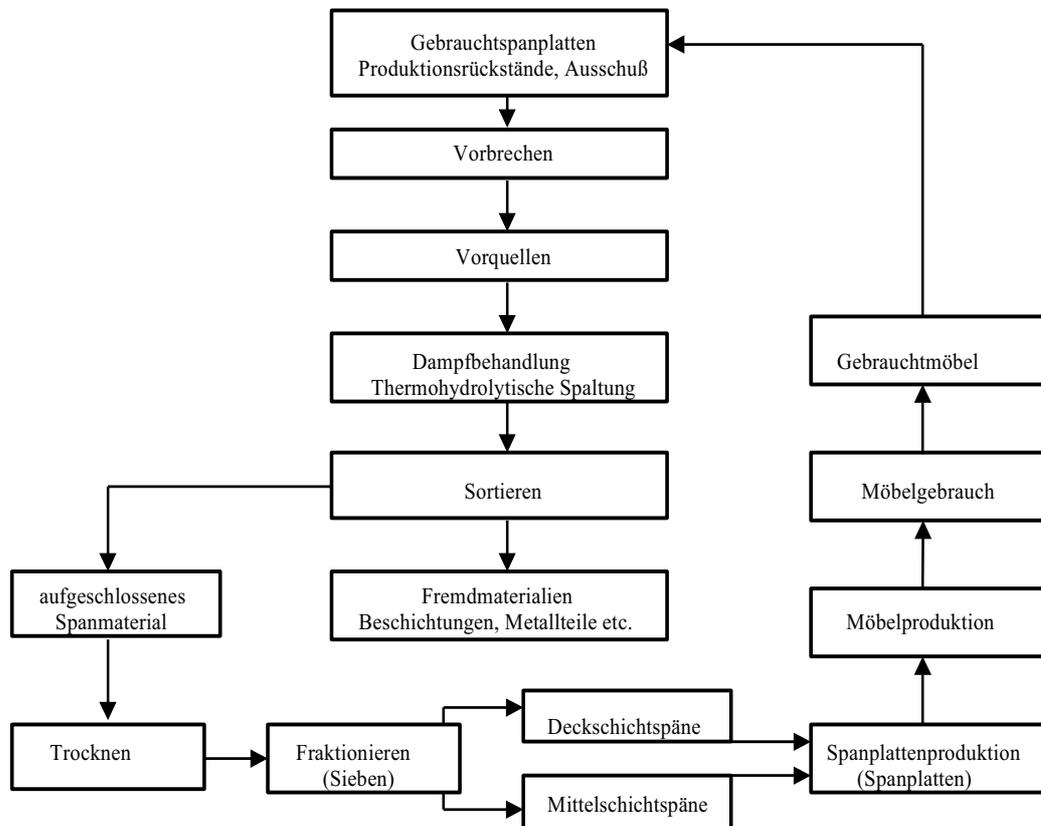


Abb. 3.2: Verfahrensschema des Dampfaufschlussverfahrens nach Pfeleiderer (KIRCHNER 2002)

Beim Vorquellen nehmen die Bruchstücke bis zu 80% ihres Eigengewichts an Imprägnierflüssigkeit auf. Anschließend genügt eine Behandlungsdauer von höchstens 15 Minuten bei einer Temperatur von bis zu 180°C, um das Material aufzuschließen. Nach dem Aufschluss werden Fremdmaterialien abgesondert. Es kann eine Spülung der Recyclingspäne erfolgen, um Bindemittelreste aus dem Spanmaterial zu entfernen. Vorgesehen ist, die ausgewaschenen Bindemittelreste zur Herstellung neuer Bindemittel wiederzuverwerten. Die Recyclingspäne werden nach ihrer Trocknung und Fraktionierung in Deck- und Mittelschichtspäne in die Spanplattenproduktion zurückgeführt. Untersuchungsergebnisse von im Labormaßstab hergestellten Spanplatten aus nach dem Pfeleiderer-Verfahren aufgeschlossenen Recyclingspänen zeigen,

dass sie Platten aus frischen Spänen bezüglich ihrer mechanisch-technologischen Eigenschaften ebenbürtig sind (KIRCHNER 2000).

In den Jahren 2001 und 2002 wurde von der Pfeleiderer AG im Werk Rheda-Wiedenbrück eine kontinuierlich arbeitende Pilotanlage mit einer Leistung von 1 Tonne Recyclingspäne (atro) pro Stunde errichtet, die nach der oben beschriebenen Aufschlusstechnik arbeitet (KIRCHNER UND KHARAZIPOUR 2002). Das Vorquellen sowie der eigentliche Aufschlussprozess erfolgen in einem System aus mehreren Rohrschnecken (Abb. 3.3), die einen kontinuierlichen Transport des aufzuschließenden Materials ermöglichen. In den einzelnen Schnecken lassen sich unterschiedliche Druck- und Temperaturverhältnisse einstellen. Ermöglicht wird dies durch die Ausbildung von Materialpfropfen an den Übergängen zwischen den Schnecken und durch unabhängige Beschickungsmöglichkeiten der Schnecken mit Heißwasser bzw. Heißdampf. Der kontinuierliche Recyclingprozess erlaubt es, dass aufgeschlossenes Spanmaterial seinen Energiegehalt beibehält und fast ohne Wärmeverluste in den Herstellungsprozess neuer Spanplatten eingebracht werden kann (KIRCHNER UND KHARAZIPOUR 2002).

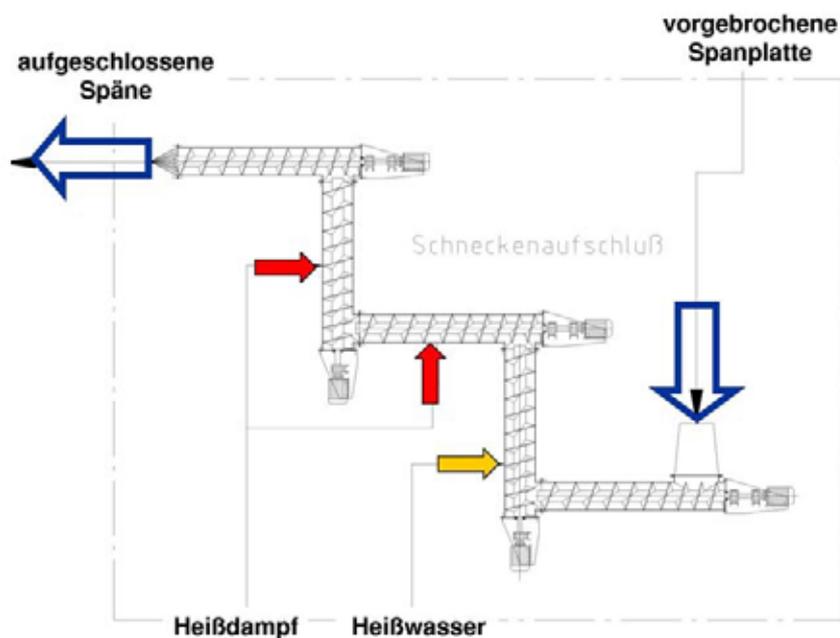


Abb. 3.3: System von druckdichten Rohrschnecken zum kontinuierlichen Aufschluss von gebrauchten Holzwerkstoffen nach dem Pfeleiderer-Verfahren (KIRCHNER 2002)

3.4.2.3 Das WKI-Verfahren

Das von MICHANICKL UND BOEHME (1995) am Wilhelm-Klauditz-Institut für Holzforschung (WKI) entwickelte, patentierte Verfahren (EP 0697941 B2, DE-OS 19509152 A1) zur Wiedergewinnung von Spänen und Fasern aus gebrauchten Holzwerkstoffen folgt ebenfalls dem thermohydrolytischen Prinzip (Abb. 3.4): Vorgebrochene gebrauchte Holzwerkstoffe werden in einem Aufschlussbehälter bei einem Unterdruck von 200mbar mit einer Imprägnierlösung aus Wasser, Formaldehyd bindenden Substanzen und Puffersystemen beaufschlagt. Während des Imprägniervorgangs können bei Bedarf Chemikalien zugegeben werden. Nach Ablassen der überschüssigen Flüssigkeit erfolgt der eigentliche Aufschluss durch Einleiten von Heißdampf bei Temperaturen von 80°C bis 120°C. Nach dem Entfernen von Störstoffen können die Recyclingspäne, die eine den Frischspänen vergleichbare Feuchtigkeit enthalten, zusammen mit ihnen getrocknet und unter Anwendung üblicher Verfahrenstechnik zu Spanplatten verarbeitet werden.

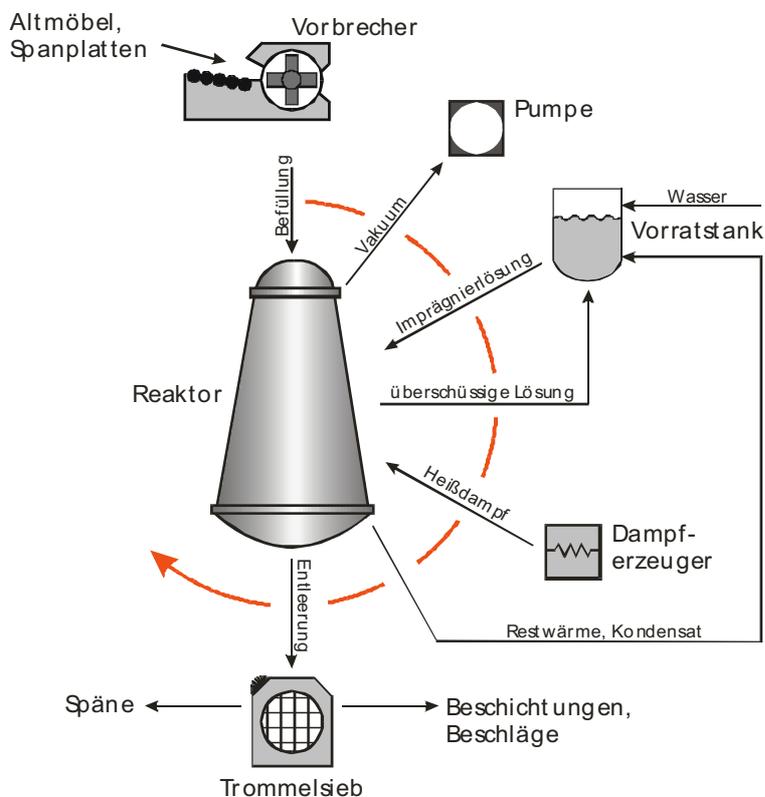


Abb. 3.4: Verfahrensschema des WKI-Verfahrens zum Aufschluss von Spanplatten (Boehme und Wittke 2002)

Die Spanplatten aus den nach dem WKI-Verfahren gewonnenen Recyclingspänen sind laut Untersuchungsergebnissen von MICHANICKL (1995) Platten aus frischen Spänen bezüglich ihrer physikalisch-technologischen Eigenschaften vergleichbar, zum Teil sogar besser. Das WKI-Verfahren wird derzeit diskontinuierlich im industriellen Maßstab angewendet (BOEHME UND WITTKÉ 2002).

3.4.2.4 Das Retro-Verfahren

Bei dem von ROFFAEL, KHARAZIPOUR UND NONNINGER (1996) entwickelten Retro-Verfahren zum Recycling von gebrauchten UF-gebundenen Holzspan- und Holzfaserverplatten handelt es sich um ein mechanisches Aufschlussverfahren (Abb. 3.5).

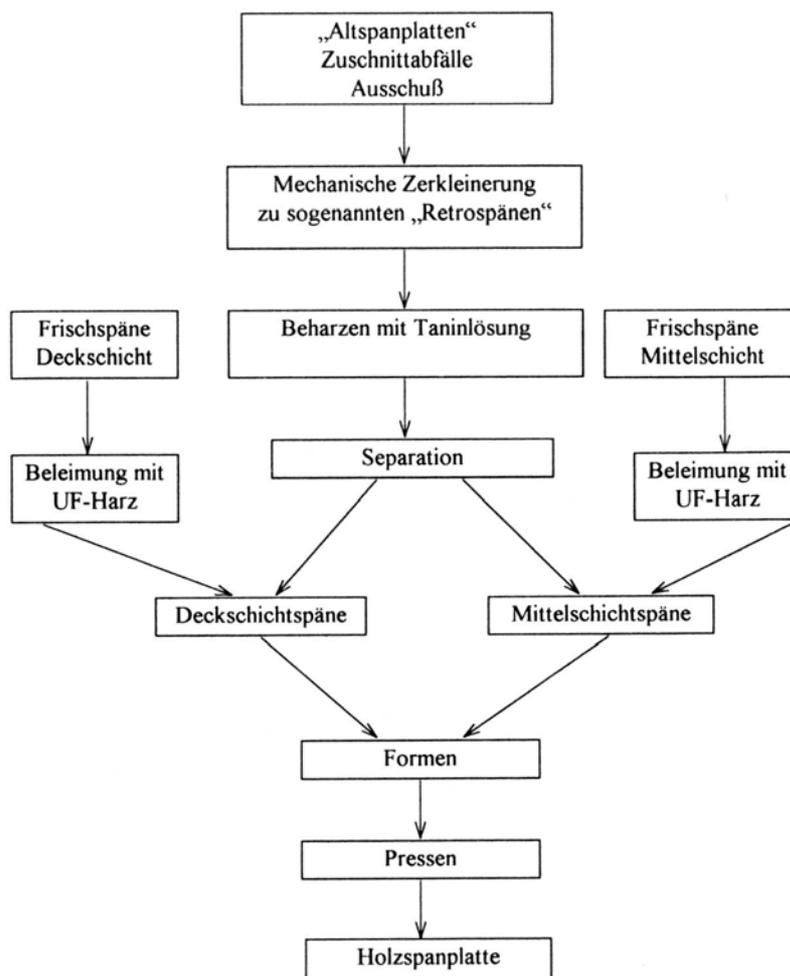


Abb. 3.5: Schematische Darstellung des Prozessablaufs beim Retro-Verfahren (KHARAZIPOUR UND ROFFAEL 1997)

Hierbei werden die gebrauchten Holzwerkstoffplatten mechanisch zu Spänen bzw. Fasern zerkleinert und anschließend mit einer Tanninlösung beaufschlagt. Nach einer Fraktionierung kann dieses Recyclingmaterial frischen Spänen/Fasern in Anteilen von bis zu 20% zugegeben werden. Während des Heißpressvorgangs wird aus dem Recyclingmaterial unter Einwirkung von Feuchte und Temperatur Formaldehyd freigesetzt, der die Tannine vernetzt. Eine Trocknung des Recyclingmaterials erübrigt sich. Damit kann beim Herstellungsprozess der Platten Energie eingespart oder die Produktionskapazität erhöht werden. Die Bedeutung des Verfahrens wird deutlich, wenn man berücksichtigt, dass etwa 60% der verbrauchten Energie in einem Spanplattenwerk für die Trocknung eingesetzt wird. Das Retro-Verfahren ist industriell erprobt worden. Nach Ergebnissen von KHARAZIPOUR UND ROFFAEL (1997) sowie HÜSTER (1999) werden die Eigenschaften von UF-gebundenen Spanplatten von den Retro-Spänen bis zu einem Anteil von bis 20% nicht negativ beeinflusst.

3.4.2.5 Das Reholz-Verfahren

Das REHOLZ[®]-Verfahren (MÖLLER UND FÖRSTER 1997) ist ein mechanisches Aufschlussverfahren, das sich für alle plattenförmigen Holzwerkstoffe, unabhängig von der Art der Verleimung, eignet. Die Gebrauchtholzwerkstoffplatten werden bei diesem Verfahren in plättchenförmige Elemente mit den Abmessungen von etwa 40mm x 15mm x 2mm zerlegt und anschließend unter Verwendung von PF-Harzen und Formaldehydfänger erneut zu Plattenwerkstoffen mit einer Rohdichte von 450 -1000kg/m³ gepresst. Ihre Anwendung ist jedoch auf spezielle Einsätze im Baubereich beschränkt.

4 Verwertung von Rinden in der Holz- und Holzwerkstoffindustrie

Derzeit fallen in der Holzverarbeitenden Industrie der Bundesrepublik Deutschland jährlich etwa 2Mio. Tonnen an Baumrinden an, die nach der neueren Umweltschutzgesetzgebung entweder stofflich oder energetisch verwendet werden müssen. Die folgenden Kapitel liefern einen Überblick über Rinde und deren Verwertungsmöglichkeiten.

4.1 Aufbau der Rinde

Die Rinde eines Baumes umfasst alle Teile außerhalb des Kambiums. Die Rinde (Abb. 4.1) besteht aus der außen liegenden Borke (Periderm), die den Baum vor Austrocknung, mechanischen Verletzungen, holzschädigenden Pilzen und Witterungseinflüssen schützt und dem bis zum Kambium reichenden Bast (Phloem). Letzterer hat die Leitung und Speicherung der Assimilate sowie die Festigung und den mechanischen Schutz der Sprossachse zur Aufgabe.

Mit dem Einsetzen des sekundären Dickenwachstums wird vom Kambium infolge fortlaufender Zellteilungen nach außen sekundäres Phloem ausgebildet. Das Phloemwachstum bleibt dabei weit hinter dem Xylemzuwachs zurück, da das Kambium bis zu zehnmal mehr Holzzellen als Rindenzellen bildet.

Das sekundäre Phloem besteht bei Gymnospermen aus Siebzellen, Bastparenchym, Baststrahlen und sklerenchymatischen Zellen. Der gesamte Assimilatentransport läuft durch den unmittelbar an das Kambium grenzenden Leitbast. In den älteren Bastzonen sterben die dem Assimilatentransport dienenden Siebzellen ab und werden durch das fortschreitende Dickenwachstum zusammengedrückt und mit anderen Gewebeelementen nach außen geschoben. Dadurch entsteht eine erkennbare Gewebezone innerhalb des Bastes, der Speicherbast. In ihm sind nur die Parenchymzellen funktionstüchtig; sie speichern Nährstoffe, Reservestoffe und Stoffwechselendprodukte.

Aus den lebenden Zellen des Parenchymgewebes innerhalb des primären Phloems differenziert sich ein weiteres meristematisches Gewebe, das Phellogen oder Korkkambium aus. Das Phellogen gibt nach innen Phellogermzellen und nach außen Phellemzellen ab (Abb. 4.1). Die vom Phellogen erzeugten Zellschichten einschließlich des Phellogens werden als Periderm bezeichnet.

Bei der Fichte werden Phellemzellen durch eine einsetzende Verkorkung von der Wasser- und Nährstoffzufuhr abgeschnitten und sterben dadurch ab. Das Periderm der Fichte ist kurzlebig. Es wird abgelöst durch ein aus lebenden Parenchymzellen des Bastes neu differenziertes, schuppenartig angeordnetes Folgeperiderm.

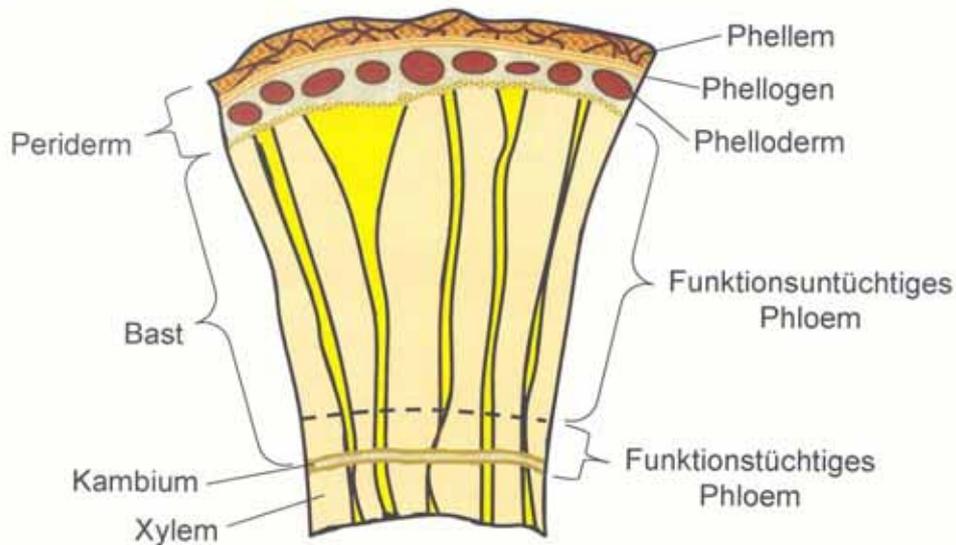


Abb. 4.1: Schematische Darstellung eines Querschnittes der Nadelholzrinde

Rinde ist ein heterogenes Gewebe, das sich aufgrund seiner Funktionen in vielerlei Hinsicht vom Holz unterscheidet. Chemisch gesehen besteht Rinde zwar ebenso wie das Holz aus den Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose, Lignin sowie aus den akzessorischen Bestandteilen; in der mengenmäßigen Zusammensetzung der Hauptkomponenten weicht die Rinde jedoch erheblich vom Holz ab. Beispielfhaft ist in Tab. 4.1 der Anteil der Hauptkomponenten sowie der Extraktstoff- und Aschegehalt von Fichtenholz und Fichtenrinde aufgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften von Holz und Rinde ist eine gemeinsame stoffliche Nutzung meist nicht möglich. Eine Ausnahme diesbezüglich besteht in der Mitverwendung von Rinde bei der Herstellung von Halbzellstoffen (ROFFAEL 1977) und Zellstoffen, insbesondere Kraftzellstoffen (ROFFAEL UND PARAMESWARAN 1978). Abb. 4.2 zeigt Fichtenrinde nach Zerkleinerung in einer Hammermühle.

Tab. 4.1: Chemischer Aufbau von Fichtenrinde und Fichtenholz im Vergleich (PRASETAYA 1992)

	Anteil in Rinde [%]	Anteil in Holz [%]
Cellulose	15 – 25	40 – 45
Hemicellulose	15 – 20	20 – 25
Lignin	10 – 20	25 – 30
Extraktstoffe	20 – 30	3 – 4
Asche	2 – 5	0,2 – 0,6



Abb. 4.2: Fichtenrinde industriell in einer Hammermühle zerkleinert

4.2 Stoffliche Rindenverwertung

Nach den großen Windwürfen 1966/67 in Süddeutschland drängte die Forstwirtschaft auf eine Verlagerung der manuellen zur mechanisierten Entrindung. Nach Möglichkeit sollte dies der Holzkäufer übernehmen (GAEBELER 1991). Zur damaligen Zeit entfielen auf die manuelle Entrindung im Wald ca. 50% der Holzerntekosten. Mit dem Übergang zur mechanisierten Werksentrindung stellte sich jedoch die Frage nach Verwertungsmöglichkeiten für die Rinde, da die Beseitigung der als unliebsames Nebenprodukt betrachteten Rinde hohe Kosten verursachte. In der Folge standen eine Vielfalt von Verwertungsmöglichkeiten für die Rinde zur Diskussion, z.B. die Nutzung als Gerbrinde (Fichtenrinde und Eichenrinde), die Gewinnung von Presskork aus Wundkorkschichten der Eiche, die Bastgewinnung für Bindematerial, die Leimherstellung aus den in der Rinde enthaltenen Polyphenolen, die Brikettierung der Rinde als Brennstoff, die Plattenherstellung aus Rinde (VOLZ 1974), die Verwendung der Rinde zur Frostisolation etc. Von diesen Anfangsüberlegungen zur Rindenverwertung sind bis heute der Einsatz der Rinde als Bodenverbesserungsmittel und die Erzeugung von Energie aus Rinde in der Praxis von Bedeutung geblieben (RAECK 1995).

4.2.1 Rindenverwertung im Garten- und Landschaftsbau

Rinde wird im Garten- und Landschaftsbau in vielfältiger Weise zur Veränderung des Bodens verwendet. Folgende standardisierte Produkte aus Rinde stehen zur Verfügung (Abb. 4.3):

Rindenmulch

Bei Rindenmulch handelt es sich um zerkleinerte, fallweise in bestimmte Korngrößen fraktionierte, rohe Rinde, die zum Mulchen frisch oder abgelagert auf den Markt gelangt. Unter Mulchen wird die Abdeckung des Bodens mit organischem Material zum Zwecke des Temperatenausgleichs, der Regulierung des Wasserhaushaltes, der Unkrautbekämpfung, Bodenstabilisierung und Wachstumsförderung verstanden. Für diesen Zweck ist unextrahierte Rinde besonders geeignet, da die in der Rinde vorhandenen polyphenolischen Verbindungen fungizide Eigenschaften haben und Unkraut bekämpfen können.

Rindenumus

Rindenumus ist ein wachstumsförderndes, veredeltes Rindenprodukt mit ausgeglichener nachprüfbarer Stickstoffdynamik im Rahmen eines optimierten Kohlenstoff/Stickstoffverhältnisses $C : N = < 45$. Rindenumus wird durch längere Lagerung von feinkörniger gemahlener Rinde unter gesteuerten Bedingungen (Feuchtigkeit, Temperatur und Nährstoffzusätze) hergestellt. Bei diesem Rotteprozess werden keimhemmende Substanzen des Rindenmulchs abgebaut. In den Boden eingebracht, findet eine langsame Mineralisierung und Humifizierung (Aufbau wertvoller Huminstoffe) des Rindenumus statt, so dass die Bodenfruchtbarkeit verbessert wird. Zur Herstellung von Rindenumus werden aufgrund ihres geringen Holzanteils überwiegend Nadelholzrinden eingesetzt.

Rindenkultursubstrat

Hierbei handelt es sich um fertige Substrate oder Pflanzenerden auf der Basis von Rindenumus. Zur Herstellung werden dem Rindenumus andere substratfähige Stoffe wie Ton, Torf oder Sand sowie zusätzliche Nährstoffe beigemischt.



Abb. 4.3: Rindenmulch, Rindenhumus und Rindensubstrat

Rindenmulch steht in Konkurrenz mit dem in der Landwirtschaft in großen Mengen anfallenden Stroh. Obwohl Rindenmulch zur Bodendeckung besser geeignet ist, wird in vielen Bereichen, insbesondere für Erdbeer- und Heidelbeerkulturen und für den Obst- und Weinbau, auf das kostengünstigere Stroh zurückgegriffen.

Rindenhumus konkurriert sowohl mit Torf, der aus den baltischen Regionen importiert wird, als auch mit kommunalen Grün- und Müllkomposten. Zusätzlich wird die stoffliche Verwertung der Rinde im Garten- und Landschaftsbau durch die in der Bioabfallverordnung (*BioabfV*) vom 21. 09. 1998 festgeschriebenen Grenzwerte für Schwermetallkonzentrationen erschwert. Insbesondere die Einhaltung des geforderten Cadmiumgehalts, der zurzeit bei 1,5mg/t liegt, bereitet regional große Schwierigkeiten.

4.2.2. Rindenverwertung zur Gewinnung von Tanninen

Unter dem Begriff Tannin wird eine Vielzahl von pflanzlichen Extraktstoffen verstanden, die in der Lage sind Tierhäute zu gerben. Pflanzliche Gerbstoffe kommen in unterschiedlichen Konzentrationen in nahezu sämtlichen Pflanzenfamilien vor. Tannine lagern sich beim Gerbungsprozess zwischen den Kollagenketten der Tierhaut an und vernetzen diese durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den phenolischen Hydroxylgruppen der Gerbstoffe und dem Sauerstoff der Säureamidgruppen des Kollagens. Bis zum Ende des Zweiten Weltkrieges waren gerbstoffhaltige Pflanzen die dominierenden Gerbmittel. Erst mit dem Aufkommen der Chromgerbung nach dem zweiten Weltkrieg verloren Tannine bei der Lederherstellung allmählich an Bedeutung.

Neben ihrer Eignung zur Gerbung von Leder können Tannine auch zur Herstellung von Bindemitteln für die Holzwerkstoffindustrie verwendet werden. Erste zusammenhängende wissenschaftliche Arbeiten, die sich die Vernetzung von Tannin mittels Formaldehyd zunutze machten, wurden von DALTON (1950, 1953) veröffentlicht. Bezogen sich diese Arbeiten auf die Herstellung von Lagenhölzern, wurden in England von KNOWLESS UND WHITE (1954) auch Tanninrezepturen zur Herstellung von Spanplatten entwickelt. 1969 wurde in Australien mit der industriellen Produktion einer dreischichtigen mit Tanninformaldehyd-Harz gebundenen Spanplatte begonnen. In der Bundesrepublik Deutschland nahm 1995 die Fa. Schlingmann die industrielle Fertigung von Tanninformaldehydharz gebundenen Holzspanplatten auf. Die Tannine dieser unter dem Handelsnamen „Schlingmann-Natura“ vermarkteten Platte wurden durch Extraktion von Akazienrinde und Quebrachoholz gewonnen. DIX ET AL. (1998) veröffentlichten Untersuchungen über mit Quebrachotannin hergestellte Spanplatten und MDF, bei denen ein Teil des Quebrachotannins durch Fichtenrindenextrakte ersetzt wurde. Da in der Bundesrepublik Deutschland jährlich ca. 2Mio. t Rinde als Nebenprodukt der Holznutzung anfallen und oftmals nur mit geringer Wertschöpfung weiterverwendet werden, ist die Extraktion der Rinde eine interessante Verwertungsalternative zumal einer weiteren stofflichen Verwertung der extrahierten Rinde als Bodenverbesserungsmittel nichts im Wege steht. Eine energetische Nutzung der extrahierten Rinde ist ebenfalls möglich.

4.2.2.1 Chemie der Tannine

Vom chemischen Standpunkt aus betrachtet handelt es sich bei Tanninen um komplexe Polyphenole. Grob chemisch eingeteilt lassen sich Gerbstoffe entweder den hydrolysierbaren Gerbstoffen oder den kondensierten Gerbstoffen zuordnen (FREUDENBERG 1920). Hydrolysierbare Tannine können enzymatisch in einfache Bausteine gespalten werden und lassen sich durch Reaktion mit Formaldehyd in Anwesenheit von Salzsäure gar nicht oder nur unvollständig ausfällen (STIASNY 1905). Die Benzolringe der hydrolysierbaren Gerbstoffe sind hauptsächlich über Sauerstoffatome miteinander verbunden (Abb. 4.4).

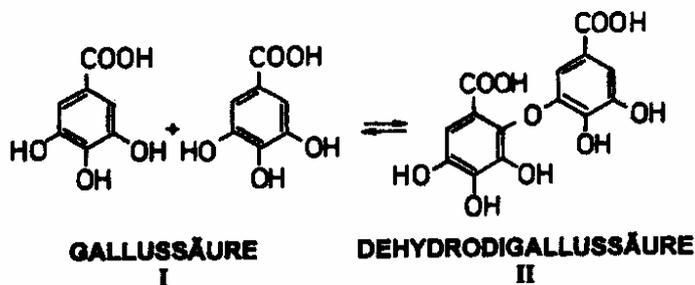


Abb. 4.4: Digallussäure, Beispiel für ein hydrolysierbarer Gerbstoff. Die beiden Monomere sind in der Dehydrodigallussäure über ein Sauerstoffatom verbunden.

Kondensierte Gerbstoffe sind dadurch gekennzeichnet, dass sie sich durch Reaktion mit Formaldehyd in Anwesenheit von Salzsäure nahezu vollständig ausfällen lassen. In Abb. 4.5 sind einige Vorstufen der kondensierbaren Tannine dargestellt.

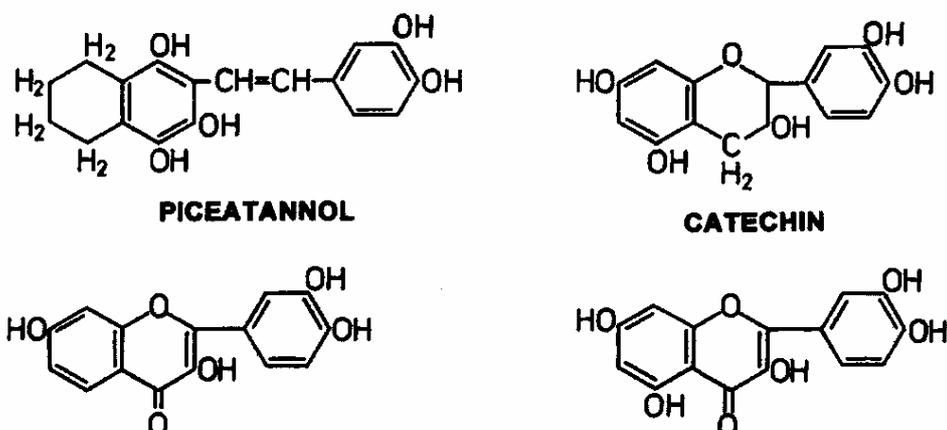


Abb. 4.5: Struktur einiger Vorstufen der kondensierten Gerbstoffe

Die Benzolringe der kondensierten Gerbstoffe sind über wesentlich stabilere Kohlenstoffbindungen miteinander verknüpft. Sie können enzymatisch nicht in einfache Bausteine zerlegt werden. Im sauren Milieu bilden sie hochmolekulare amorphe Stoffe, die als Phlobaphene bezeichnet werden.

4.2.2.2 Gewinnung von Gerbstoffen

Gerbstoffe werden zumeist durch wässrige Extraktion von gerbstoffhaltigen Pflanzenteilen gewonnen. Wirtschaftliche Bedeutung hat vor allem die Extraktion von Mimosa- rinde (*Acacia mearnsii*) und Quebrachoholz (*Schinopsis balsansae*). Die Hauptstandorte des Quebrachobaums sind Argentinien, Bolivien und Paraguay. In Abb. 4.6 ist der Herstellungsprozess von Quebrachoholztannin schematisch dargestellt (SCHMIDT 2001).

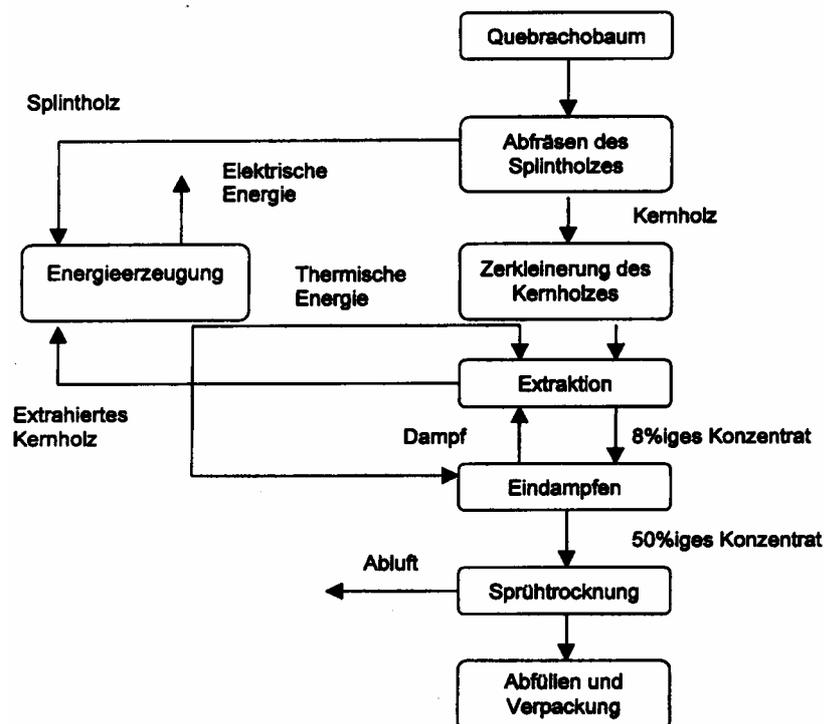


Abb. 4.6: Herstellungsprozess von Quebrachoholztannin (SCHMIDT 2001)

Die Herstellung des Quebrachotannins erfolgt nach dem Einschlag und der Lieferung des Quebrachostammes zu den Produktionsstätten des Tanninproduzenten. Am Anfang des Herstellungsprozesses steht das Abfräsen des Splintholzes, da nur das Kernholz einen hohen Gerbstoffanteil aufweist. Anschließend wird das Kernholz zu Hackschnitzeln verarbeitet, wobei wegen der hohen Dichte (1300kg/m^3) und Härte keine herkömmlichen Hackaggregate, sondern Raspelwalzen verwendet werden müssen. Die Hackschnitzeln werden in einer Extraktionskolonne aus Edelstahl diskontinuierlich im Gegenstromverfahren bei Temperaturen von 130°C für einen Zeitraum von 3 Stunden extrahiert. Am Ende hat der Extrakt einen Tanningehalt von ca. 8%. Er wird nun auf einen Feststoffgehalt von ca. 50% eingedampft, im Sprühtrockner zu Tanninpulver verarbeitet und schließlich abgefüllt und verpackt. Die energetische Verwertung des Splintholzes und des extrahierten Quebrachokernholzes deckt den Energiebedarf der gesamten Anlage.

Die wässrigen Auszüge einer Extraktion zur Gerbstoffgewinnung enthalten neben Gerbstoffen auch andere wasserlösliche Stoffe. Für die wirtschaftliche Gewinnung des Gerbstoffes ist ein günstiges Verhältnis von Gerbstoff zu Nichtgerbstoff Voraussetzung. Abb. 4.7 zeigt den durchschnittlichen Gerbstoffgehalt verschiedener Holz- und Rindenarten. Es handelt sich dabei um Durchschnittswerte, da der Gerbstoffgehalt auch von Faktoren wie Baumalter, Jahreszeit, Standort, Lagerungsdauer der Rinde, etc. abhängen kann (ROFFAEL, DIX UND SCHNEIDER 2002).

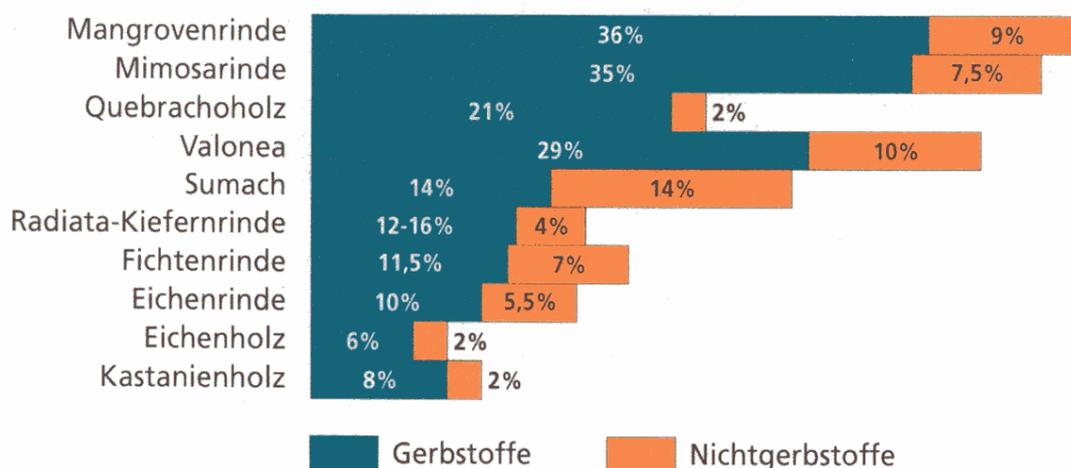


Abb. 4.7: Durchschnittliche Zusammensetzung der Extraktstoffe verschiedener pflanzlicher Gerbmittel (STATHER 1957, ROFFAEL 1997)

4.3 Energetische Rindenverwertung

Die Verbrennung zum Zweck der Energienutzung ist momentan die am meisten verbreitete Verwertungsart für Baumrinden. Rinde (atro) hat einen Brennwert von ca. 18800 – 20900kJ/kg und übertrifft im Durchschnitt aufgrund ihres höheren Kohlenstoffanteils den Brennwert von atro Laubholz (16750kJ/kg) oder atro Nadelholz (19680kJ/kg) (GAEBELER 1991) geringfügig. Die Verbrennung von Rinde ist jedoch nicht unproblematisch, da Rinde zumeist mit einem hohen Feuchtigkeitsgehalt von 55% bis 185% anfällt. Mit steigender Feuchte nimmt der Brennwert der Rinde massebezogen erheblich ab, da ein zunehmender Teil der Energie zum Verdampfen der Rindenfeuchtigkeit verbraucht wird und mit zunehmender Feuchte der Trockengehalt der Rinde abnimmt.

Maßgeblich für die nutzbare Energie eines Brennstoffs ist der untere Heizwert. Der untere Heizwert eines Brennstoffs ergibt sich aus der Wärmemenge, die bei einer vollkommenen Verbrennung des unbehandelten Brennstoffs bei einer Temperatur sowohl des Ausgangsstoffes als auch der Verbrennungsrückstände von jeweils 25°C frei wird, unter der Voraussetzung, dass Wasser im Abgas gasförmig vorliegt. Sind oberer Heizwert und Wasserstoffgehalt des wasserfreien Brennstoffes und Wassergehalt des Brennstoffs bekannt, kann der untere Heizwert nach folgender Formel berechnet werden:

$$H_{u,roh} = H_{0,wf} \times (1 - W_{roh}) - l \times [W_{roh} + 9 \times H_{wf} \times (1 - W_{roh})]$$

$H_{u,roh}$ = unterer Heizwert des unbehandelten Brennstoffes [kJ/kg unbehandelte Brennstoff]

$H_{0,wf}$ = oberer Heizwert des wasserfreien Brennstoffes

l = spezifische Verdampfungswärme von Wasser bei 25°C [2441kJ/kg Wasser]

W_{roh} = Masseanteil des Wassers im unbehandelten Brennstoff [kg Wasser/kg unbehandelte Brennstoff]

H_{wf} = Masseanteil des Wasserstoffs des wasserfreien Brennstoffes [kg Wasserstoff/kg unbehandelte Brennstoff]

Bei dieser Berechnungsmethode wird berücksichtigt, dass das aus dem Wasserstoffgehalt des Brennstoffes gebildete Wasser die neunfache Masse von Wasserstoff aufweist. Außerdem wird einbezogen, dass bei der Verbrennung Wasserdampf ausschließlich aus dem in der Trockensubstanz vorhandenen Wasserstoff gebildet wird.

Zusätzlich erschwerend auf die energetische Verwertung von Rinde wirkt sich ihr hoher Aschegehalt aus. Problematisch sind auch der hohe Anteil an flüchtigen Bestandteilen sowie die Staubbildung bei der Verbrennung (GAEBELER 1991). Trotzdem ist die energetische Nutzung von Rinde heutzutage mit entsprechendem Aufwand beherrschbar und wird in einigen Werken der Holzindustrie und zunehmend auch in zentralen Biomassekraftwerken praktiziert. Hinzu kommt, dass die Energieerzeugung aus Biomasse über das *EEG* finanziell gefördert wird.

Untersuchungen, Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt der Arbeit ist analog zum Verlauf der Untersuchungen in drei Teile gegliedert. Im ersten Versuchsabschnitt (Kap. 5) wurden UF-gebundene Span- und Faserplatten bei unterschiedlichen Temperaturen hydrolytisch aufgeschlossen. Es folgten Untersuchungen an dem Ausgangsmaterial, den Recyclingspänen bzw. Recyclingfasern sowie den Hydrolysaten, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, den Abbaugrad des UF-Harzes bei unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen zu erfassen. Dies war vor allem in Hinblick auf eine weitere Verwendung der Hydrolysate zur Extraktion von Fichtenrinde von Interesse.

Im zweiten Teil (Kap. 6) wurde die Extraktion von Fichtenrinde unter Verwendung der Hydrolysate aus den Plattenaufschlüssen (Kap. 5) untersucht und in Hinblick auf eine Verwendung der Extrakte zur Herstellung einer tanninhaltigen Bindemittelflotte optimiert. In einem zweiten Schritt wurden die Extrakte zur Herstellung von tanninhaltigen Bindemittelfлотten verwendet, die auf einige verleimungsrelevante Eigenschaften untersucht wurden.

Im dritten Teil (Kap. 7) wurden Spanplatten unter Verwendung von PF-Harz hergestellt, bei denen bis zu 15% des PF-Harzes durch Fichtenrindenextrakt ersetzt wurden. Um die Wirkung der Fichtenextrakte auf diese Spanplatten zu erfassen, wurden einige physikalisch-technologische Eigenschaften der entsprechenden Platten geprüft.

5 Thermohydrolyse von UF-Harz-gebundenen Holzspan- und Faserplatten

Für eine stoffliche Verwertung von gebrauchten Holzspanplatten in der Holzwerkstoffindustrie sind einige Verfahren bekannt geworden (ROFFAEL 1997). Hierzu gehört vor allem die Thermohydrolyse von Holzwerkstoffen, worüber inzwischen sowohl in der wissenschaftlichen Literatur (FLEISCHER 2001, FRANKE UND ROFFAEL 1998a,b, KIRCHNER UND KHARAZIPOUR 2002) als auch in der Patentliteratur (vgl. MICHANICKL UND

BOEHME 1995) ausführlich berichtet wird. Für den ersten Teil der Untersuchungen war es in Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit von Interesse, den Einfluss der Thermohydrolyse auf mit UF-Harz hergestellte Span- und mitteldichte Faserplatten (MDF) systematisch zu untersuchen.

5.1 Eigenschaften von UF-Harzen

Zurzeit werden annähernd 90% aller im Handel befindlichen Holzspanplatten und MDF unter Verwendung von UF-Harzen hergestellt. Bei UF-Harzen handelt es sich um Bindemittel mit duroplastischem Härungsverlauf. Das UF-Harz wird aus wässrigen Lösungen von Harnstoff und Formaldehyd unter Verwendung von sauren Katalysatoren industriell hergestellt. In der Holzwerkstoffpresse wird die bei der Leimherstellung durch Anhebung des pH-Werts abgebrochene Kondensation des Harzes unter Einfluss von sauren Härtern und Wärme zu Ende geführt. Hohe Reaktivität (kurze Presszeiten) und vergleichsweise geringe Kosten des UF-Harzes ermöglichen relativ günstige Produktionskosten; nachteilig wirken sich die nachträgliche Formaldehydabgabe, die Sprödigkeit des ausgehärteten Aminoplastes sowie dessen Hydrolyseanfälligkeit aus.

In der Literatur wurde die Hydrolyse von UF-gebundenen Holzwerkstoffplatten zunächst überwiegend im Zusammenhang mit der geringen Feuchtebeständigkeit (GINZEL 1973) und nachträglichen Formaldehydabgabe (ROFFAEL 1989) diskutiert. Angesprochen durch Rohstoffverknappung und sich verändernde gesetzliche Rahmenbedingungen erlangte die Thermohydrolyse auch in Zusammenhang mit dem spannschonenden Recycling von Spanplatten und MDF zunehmend Bedeutung.

In ausgehärteten UF-Harzen befinden sich neben den leicht hydrolysierbaren Methylolgruppen $[-CH_2OH-]$ schwer hydrolysierbare Methyletherbrückenbindungen $[-CH_2-O-CH_2-]$ und weitgehend hydrolyseresistente Methylenbrückenbindungen $[-CH_2-]$ (Abb. 5.1).

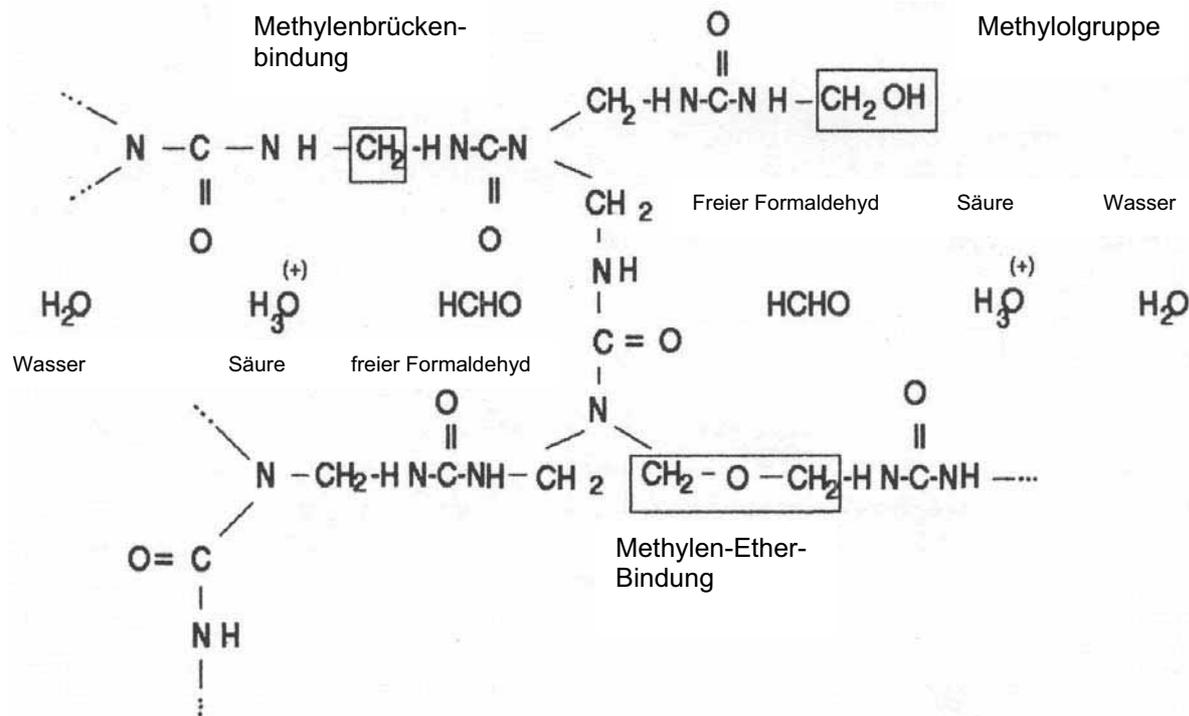


Abb. 5.1: Schema der Bindungsstrukturen im UF-Harz (ROFFAEL, 1993)

Durch hydrothermische Einwirkung wird die Harzstruktur infolge Hydrolyse aufgelockert. Das Ausmaß der Hydrolyse hängt nicht nur von den Hydrolysebedingungen, sondern auch von der Natur der Bindungen ab. Insbesondere der Vernetzungsgrad des ausgehärteten Bindemittels spielt hierbei eine Rolle. Die drastische Reduzierung des Formaldehydanteils in UF-Harzen in den letzten Jahrzehnten hat nach Aushärtung des Harzes einen niedrigen Vernetzungsgrad zur Folge (FLEISCHER 2001). Auch übt die Härtungstemperatur Einfluss auf den Vernetzungsgrad aus. Beim Pressen von Holzwerkstoffplatten nimmt die maximal erreichte Temperatur von der Deckschicht zur Mittelschicht hin deutlich ab. Das UF-Harz in der Mittelschicht ist somit leichter hydrolysierbar als das Harz in der Deckschicht (FLEISCHER 2001). Auch die Wechselwirkungen zwischen dem Bindemittel und dem Holz spielen hier eine Rolle.

5.2 Thermohydrolytischer Abbau von UF-Harz-gebundenen Spanplatten

Das Material für die folgenden Untersuchungen wurde von der Fa. Lud. Kuntz GmbH in Morbach zur Verfügung gestellt. Es handelte sich hierbei um handelsübliche 19mm dicke dreischichtige UF-Harz-gebundene Spanplatte.

5.2.1 Charakterisierung des Untersuchungsmaterials

Zur Charakterisierung des Untersuchungsmaterials wurden die Platten zunächst unter Verwendung einer Hammermühle (Elektra VS 1N) vorzerkleinert und mit Hilfe einer Schlagkreuzmühle (Retsch SR 2, Lochweite 1mm) homogenisiert. Anschließend wurde dieses Material für die Bestimmung des Stickstoffgehalts (Kjedahl-Methode), des Gesamtformaldehydgehalts (photometrische Bestimmung nach totaler Hydrolyse) und der Formaldehydabgabe mittels der Flaschenmethode nach 24h (EN 717-3) verwendet. Aus dem Stickstoffgehalt und dem Gesamtformaldehydgehalt der Platten wurde der Bindemittelanteil sowie das Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd des Harzes errechnet (Tab. 5.1).

Tab. 5.1: Chemische Eigenschaften der 19mm dicken UF-gebundenen Spanplatte

chemische Eigenschaften	
Stickstoffgehalt [% bez. auf atro Spanplatte]	3,16
Gesamtformaldehydgehalt [% bez. auf atro Spanplatte]	3,23
Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd	1 : 0,96
Bindemittelgehalt [% bez. auf atro Spanplatte]	10,04
Formaldehydabgabe nach 24h (EN 717-3) [mg/1000g atro Spanplatte]	72,0

5.2.2 Aufschlussbedingungen

Die Spanplatten wurden in einem 25l-Hochdruckautoklaven (Fa. Zirbus, Bad Grund) aufgeschlossen. Zu diesem Zweck stand zunächst die Auftrennung der Platten in 5cm breiten Streifen, anschließend ihre Zerkleinerung in ca. 8cm lange Stücke an. Jeweils 2,5kg dieser Fragmente wurden im Autoklaven bei Temperaturen von 100°C, 110°C, 120°C und 130°C, für eine Dauer von 60min thermohydrolytisch bei einem Flottenverhältnis (fest zu flüssig) von 1 : 5 aufgeschlossen. Vor dem eigentlichen Aufschluss erfolgte für eine Dauer von 20min eine Imprägnierung des Materials bei einem Unterdruck von 100mbar. Der Hydrolyserückstand wurde bei 70°C auf eine Restfeuchte von ca. 6% getrocknet. Für die Bestimmung der chemischen Eigenschaften der Hydrolyserückstände wurde ein Teil des Materials mit Hilfe einer Schlagkreuzmühle (Retsch SR 2, Lochweite 1mm) homogenisiert.

5.2.3 Chemische Eigenschaften der Recyclingspäne

Die Struktur der Spanplatten wurde unter Einwirkung von Thermohydrolyse bei allen vier Aufschlusstemperaturen (100°C bis 130°C) weitgehend aufgelöst; der Verbund der Plattenstücke ließ sich mit keinem oder geringem mechanischen Aufwand vollständig auflösen. In den folgenden Untersuchungen wurde die Hydrolyse des UF-Harzes bei den unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen quantitativ verfolgt indem jeweils der Stickstoffgehalt und der Gesamtformaldehydgehalt der Spanplatte, der Recyclingspäne sowie der Hydrolysate bestimmt wurden. Die Vorgehensweise hierzu wurde bereits im Kap. 5.2.1 beschrieben.

5.2.3.1 Stickstoffgehalt

Abb. 5.2 zeigt die Ergebnisse der quantitativen Stickstoffbestimmungen der mechanisch aufgeschlossenen Spanplatte sowie der bei Aufschlusstemperaturen von 100°C bis 130°C hergestellten Recyclingspäne. Aus Abb. 5.2 geht hervor, dass sich bei einer Aufschlusstemperatur von 100°C ca. 30% - und bei einer Aufschlusstemperatur von 130°C bereits ca. 70% des Stickstoffs der Spanplatte in Form von stickstoffhaltigen Verbindungen lösen.

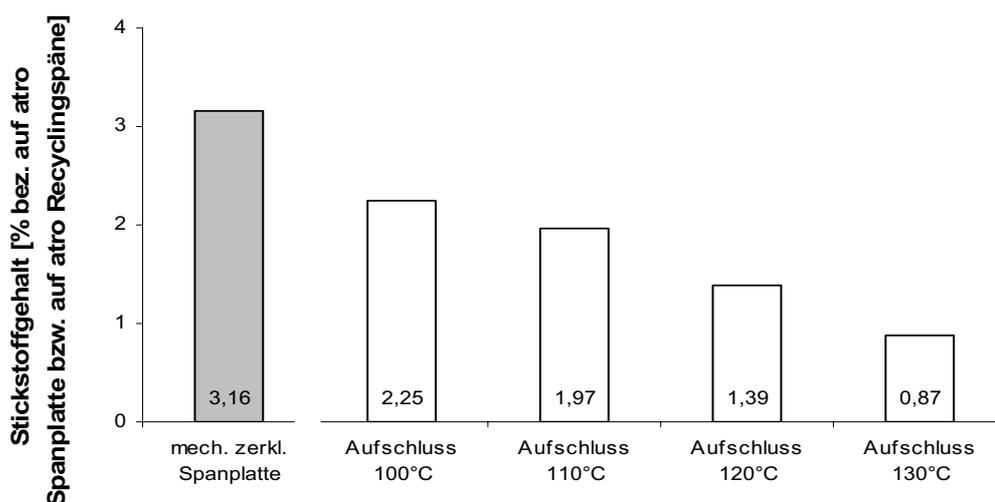


Abb. 5.2: Stickstoffgehalt der mechanisch zerkleinerten Spanplatte und der bei verschiedenen Aufschlusstemperaturen hydrolysierten Recyclingspäne (in Prozent bezogen auf atro Spanplatte bzw. Recyclingspäne)

Um die Verteilung des Stickstoffgehaltes über die einzelnen Spangrößenfraktionen zu ermitteln, wurde exemplarisch ein Teil der bei 130°C gewonnenen Recyclingspäne fraktioniert (Abb. 5.3).

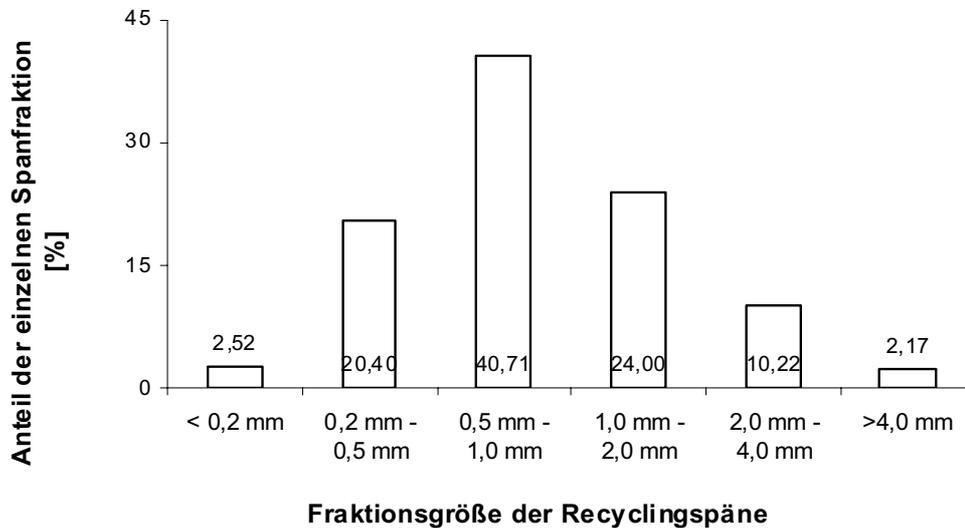


Abb. 5.3: Anteile der einzelnen Spangrößenfraktionen von Recyclingspänen hergestellt durch Hydrolyse von UF-Harz-gebundenen Spanplatten bei 130°C

Anschließend konnte der Stickstoffgehalt der einzelnen Fraktionen bestimmt werden (Abb. 5.4). Es zeigt sich, dass der Stickstoffgehalt mit zunehmender Spangröße abnimmt. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass das Gewicht der Späne mit zunehmender Größe überproportional zu der beleimbaren Oberfläche der Späne wächst. Zum zweiten nehmen die feineren Deckschichtspäne bei der Plattenherstellung stärker Bindemittel auf als die gröberen Mittelschichtspäne. Interessant ist die Feststellung, dass die feinen Spanfraktionen <0,2mm auch nach der Hydrolyse etwa fünfmal soviel Stickstoff bzw. Bindemittel enthalten wie die grobe Fraktion.

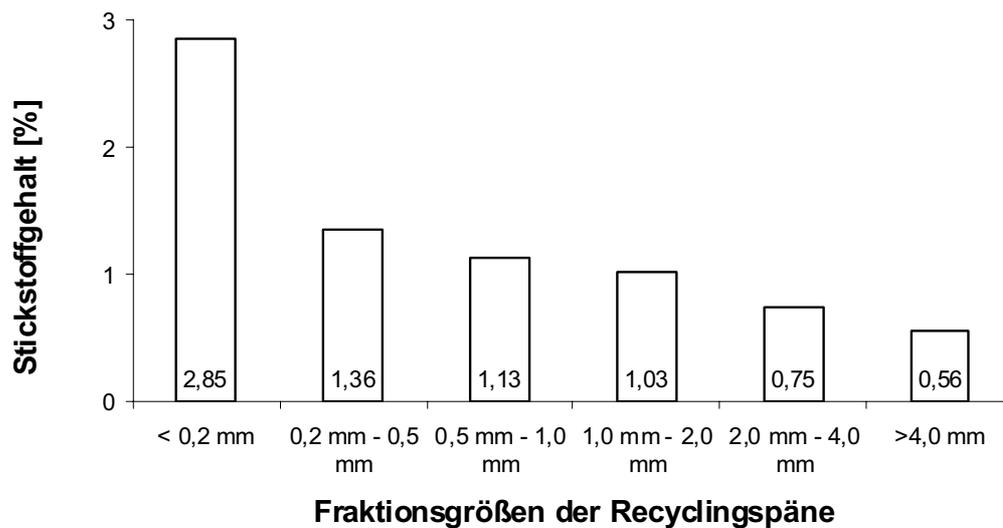


Abb. 5.4: Stickstoffgehalt der einzelnen Fraktionen von Recyclingspänen, hergestellt durch Hydrolyse von Spanplatten bei 130°C

5.2.3.2 Gesamtformaldehydgehalt

Für die Bestimmung des Gesamtformaldehydgehalts wurde das Probenmaterial wie in Kap. 5.2.1 beschrieben zerkleinert. Anschließend wurden die Proben mit verdünnter Phosphorsäure versetzt, die den Formaldehyd aus dem Bindemittel hydrolysierte. Mittels Wasserdampfdestillation kam es zur Überführung des Formaldehyds in eine Wasservorlage. Die Bestimmung der Formaldehydkonzentration erfolgte anschließend photometrisch mit Hilfe der Acetylaceton-Methode (BELMIN 1963).

Die Untersuchungsergebnisse der Bestimmungen des Gesamtformaldehydgehalts von dem Ausgangsmaterial und den Recyclingspänen (Abb. 5.5) zeigen, dass sich bei einer Aufschlusstemperatur von 100°C ca. 24% des freien und gebundenen Formaldehyds der Spanplatten lösen. Bei einer Aufschlusstemperatur von 130°C gehen ca. 59% des Gesamtformaldehydgehalts der Platten in Lösung.

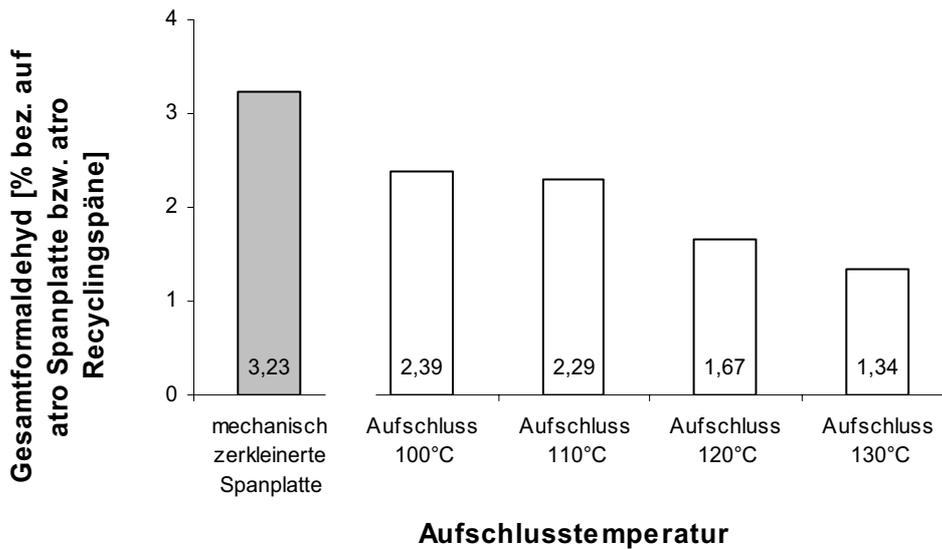


Abb. 5.5: Gesamtformaldehydgehalt der mechanisch zerkleinerten Spanplatte und der bei verschiedenen Aufschlusstemperaturen hydrolysierten Recyclingspäne

Wie schon bei den Ergebnissen der Verteilung des Stickstoffgehalts über die einzelnen Spangrößenfraktionen bei einer Aufschlusstemperatur von 130°C nimmt auch der Gesamtformaldehydgehalt der Späne mit zunehmender Spangröße ab (Abb. 5.6). Ursächlich hierfür dürfte wiederum die im Vergleich zur Oberflächenvergrößerung überproportionale Massenzunahme mit zunehmender Spangröße sein. Hinzu kommt eine stärkere Beaufschlagung der feineren Deckschichten mit Bindemittel während des Herstellungsprozesses der Spanplatten.

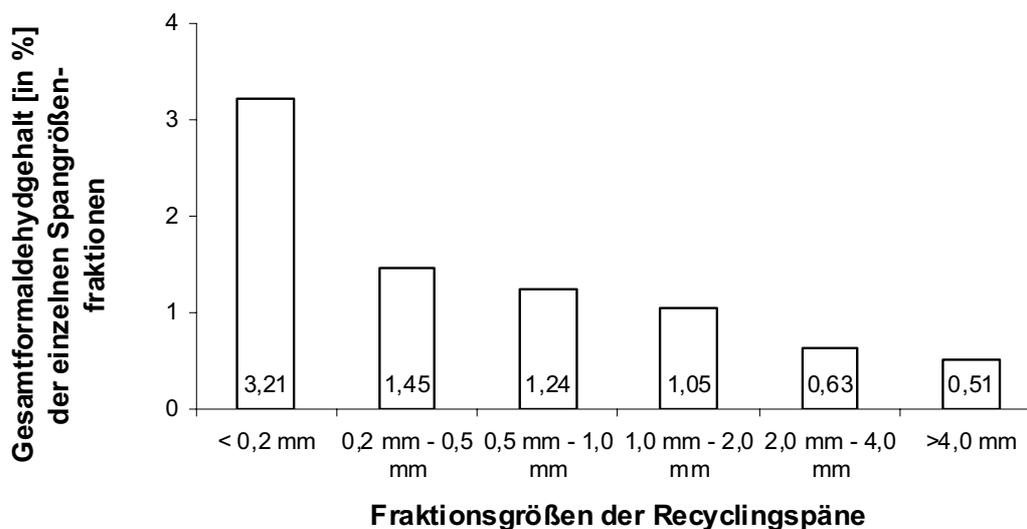


Abb. 5.6: Gesamtformaldehydgehalt der einzelnen Spangrößenfraktionen von Recyclingspänen, hergestellt durch Hydrolyse von Spanplatten bei 130°C

5.2.3.3 Molverhältnis Harnstoff (U) zu Gesamtformaldehyd (F)

Insgesamt betrachtet wurde ein vollständiger Abbau des Bindemittels unter den hier angewandten Hydrolysebedingungen nicht erreicht. Aus den Ergebnissen der Stickstoffbestimmung zum einen und dem Gesamtformaldehydgehalt zum anderen wurde das Molverhältnis U : F des Bindemittels in der Spanplatte und in den Recyclingspänen errechnet. Die Ergebnisse (Abb. 5.7) zeigen, dass sich das Molverhältnis U : F in den Hydrolyserückständen mit steigender Aufschlussstemperatur deutlich verkleinert. Dies trifft insbesondere für den Bereich zwischen 120°C und 130°C zu, in dem das Molverhältnis U : F von 1 : 1,12 bei 120°C auf 1 : 1,44 bei 130°C abnimmt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass insgesamt überproportional mehr Harnstoff in Lösung geht als Formaldehyd. Anscheinend bestehen im auskondensierten UF-Harz unterschiedliche Härtingzustände, die zu diesem Phänomen führen.

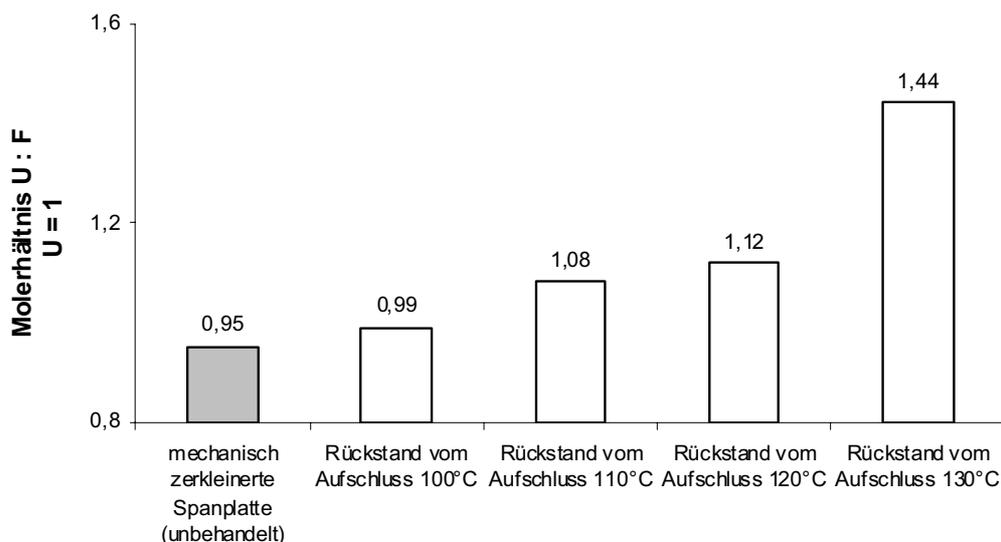


Abb. 5.7: Molverhältnis U : F in den Hydrolyserückständen einer UF-gebundenen Spanplatte nach Hydrolyse bei 100°C, 110°C, 120°C und 130°C; zum Vergleich ist das Molverhältnis in der unbehandelten Spanplatte aufgeführt

5.2.3.4 Formaldehydabgabe

Die Formaldehydabgabewerte der mechanisch zerkleinerten Spanplatte sowie der bei unterschiedlichen Temperaturen durch Hydrolyse hergestellten Recyclingspäne wurden nach der Flaschenmethode (EN 717-3) bestimmt. Trotz der erheblich

geringeren Gesamtformaldehydkonzentration der Recyclingspäne, die mit zunehmender Aufschlussstemperatur weiter abnimmt, verdoppelt sich die Formaldehydabgabe der bei 100°C aufgeschlossenen Recyclingspäne im Vergleich zur mechanisch zerkleinerten Spanplatte annähernd und erhöht sich mit steigender Aufschlussstemperatur weiter (Abb. 5.8). Im Zuge des Aufschlusses geht Harnstoff aus der Spanplatte in Lösung. Dieser gelöste und in den Recyclingspänen nicht mehr vorhandene Harnstoff wirkt als Formaldehydfänger; somit führt das Fehlen des Harnstoffes zur erhöhten Formaldehydabgabe der Recyclingspäne. An dieser Stelle sei auf die Arbeiten von HÜSTER UND ROFFAEL (1999) hingewiesen, die nachgewiesen haben, dass die Zugabe von Harnstoff zum Holz dessen Formaldehydabgabe verringert.

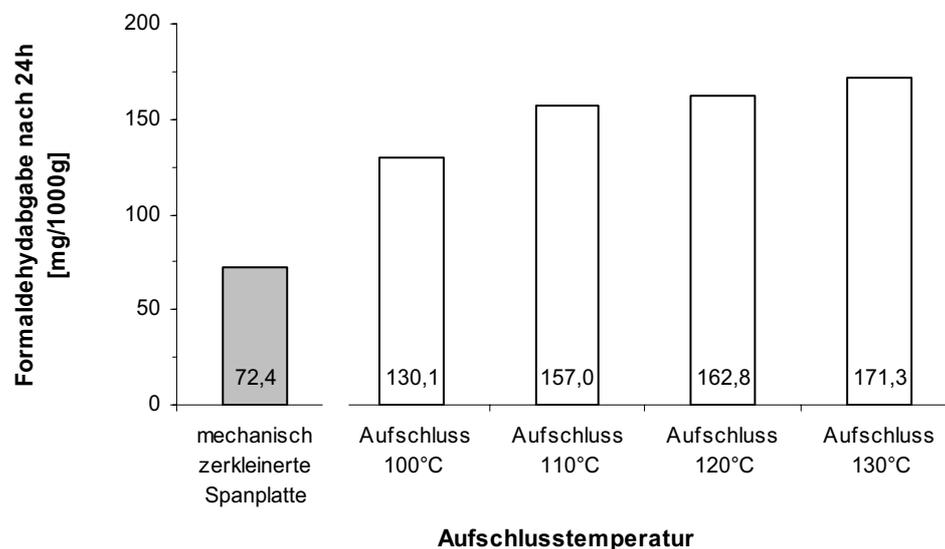


Abb. 5.8: Formaldehydabgabe gemessen nach 24h (EN 717-3) in den Hydrolyserückständen einer UF-gebundenen Spanplatte nach Hydrolyse bei 100°C, 110°C, 120°C und 130°C. Zum Vergleich ist die Formaldehydabgabe der mechanisch zerkleinerten Spanplatte aufgeführt

5.2.4 Chemische Eigenschaften der Hydrolysate

Die in diesem Unterkapitel durchgeführten Untersuchungen dienen zur chemischen Charakterisierung der bei Temperaturen von 100°C bis 130°C gewonnenen Hydrolysate der Plattenaufschlüsse. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. 5.2 aufgeführt. Im Einzelnen wurden folgende Eigenschaften der Hydrolysate geprüft:

- Bestimmung des Feststoffgehalts
- Bestimmung des Stickstoffgehalts
- Bestimmung des Harnstoffgehalts mittels der Indophenolmethode
- Bestimmung des Gesamtformaldehydgehalts
- Bestimmung des freien Formaldehyds
- Bestimmung des pH-Werts
- Bestimmung der alkalischen Pufferkapazität

Tab. 5.2: Chemische Eigenschaften der Hydrolysate von Spanplatten nach Aufschlüssen bei Temperaturen von 100°C, 110°C, 120°C und 130°C

	Hydrolysat vom Aufschluss bei 100°C	Hydrolysat vom Aufschluss bei 110°C	Hydrolysat vom Aufschluss bei 120°C	Hydrolysat vom Aufschluss bei 130°C
Feststoffgehalt der Hydrolysate [% Späne atro]	3,89	4,53	5,83	7,92
pH-Wert der Hydrolysate	6,27	6,25	6,22	6,33
Pufferkapazität der Hydrolysate [mmol bez. auf 100g Feststoff]	6,98	8,20	9,58	10,99
Stickstoffgehalt der Hydrolysate [% Späne atro]	1,44	1,54	1,99	2,45
Freier Harnstoffgehalt der Hydrolysate [% Späne atro]	0,40	0,44	0,52	0,75
Gesamtformaldehyd der Hydrolysate [% Späne atro]	1,08	1,15	1,71	1,85
Freier Formaldehyd der Hydrolysate [% Späne atro]	0,015	0,020	0,027	0,025

Aus Tab. 5.2 wird ersichtlich, dass sich eine Erhöhung der Temperatur beim thermo-hydrolytischen Aufschluss von Spanplatten in einer Zunahme des Feststoffgehalts, des Stickstoffgehalts, des freien Harnstoffgehalts sowie des Gesamtformaldehyd- und freien Formaldehydgehalts der Hydrolysate ausdrückt. Die alkalische Pufferkapazität der wässrigen Extrakte nimmt zu, während der pH-Wert annähernd konstant bleibt.

5.2.4.1 Feststoffgehalt

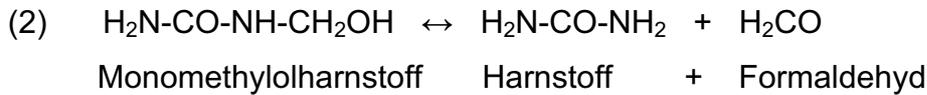
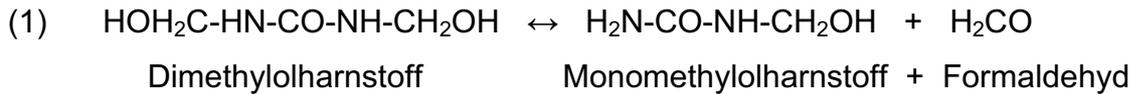
Erwartungsgemäß löst sich mit steigender Aufschlusstemperatur ein zunehmender Anteil der Spanplatte (Tab. 5.2). Neben wasserlöslichen Holzinhaltstoffen und Holzabbauprodukten dürfte es sich hierbei zum größten Teil um Bestandteile des Bindemittels handeln.

5.2.4.2 Stickstoffgehalt

Der Stickstoffgehalt der Recyclingspäne nimmt mit steigender Aufschlusstemperatur ab; in diesem Maße vergrößert sich die Konzentration stickstoffhaltiger Verbindungen in den Hydrolysaten. So beträgt der Stickstoffgehalt der Recyclingspäne bei einer Aufschlusstemperatur von 100°C 2,25% bez. auf Späne atro; der Stickstoffgehalt der entsprechenden Ablauge beträgt 1,44%. Bei einer Aufschlusstemperatur von 130°C befinden sich 2,45% des Stickstoffs in Lösung während die Recyclingspäne einen Stickstoffgehalt von 0,87% aufweisen. Bei jeweils einer Aufschlusstemperatur ergeben der Stickstoffgehalt des Hydrolysats und der Stickstoffgehalt der Recyclingspäne annähernd den Gesamtstickstoffgehalt der Gebrauchtsanplatte.

5.2.4.3 Gehalt an freiem Harnstoff

Die Bestimmung des freien Harnstoffs der Hydrolysate erfolgte nach der Indophenolmethode (BERGMEYER 1983). Das Prinzip dieser Methode beruht auf der enzymatischen Hydrolyse des Harnstoffs mittels Urease zu Ammoniumverbindungen. Anschließend werden die NH_4^+ -Ionen mit Hilfe von Indophenol quantitativ ermittelt (BERGMEYER 1983). Neben dem freien Harnstoff werden bei dieser Methode NH_4^+ -Ionen aus dem Härter (zumeist Ammoniumverbindungen) und auch Harnstoffderivate wie Dimethylolharnstoff teilweise mit erfasst. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Harnstoffderivate in hoch verdünnten Lösungen der Hydrolyse unter Freisetzung von Formaldehyd und Harnstoff unterliegen. Bei Dimethylolharnstoff in wässriger Lösung stellt sich z.B. folgendes Gleichgewicht ein:



Der Harnstoff auf der Produktseite (2) wird durch den enzymatischen Abbau (Urease) aus dem Gleichgewicht entfernt. Auf diese Weise verschiebt sich das Gleichgewicht gemäß dem Massenwirkungsgesetz zu der Produktseite hin; die Entstehung von Harnstoff wird hierdurch begünstigt.

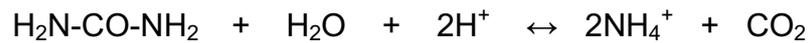
Der Anteil an in „freiem“ Harnstoff gebundenen Stickstoff der Hydrolysate beträgt bei allen vier Aufschlüssen ca. 15%. Dieser Wert ist aus den oben erwähnten Gründen vermutlich zu hoch angesetzt. Der Hauptteil des Stickstoffs liegt eingebunden in größeren Harnstoffpolymeren vor.

5.2.4.4 Gesamtformaldehyd- und freier Formaldehydgehalt

Der Gesamtformaldehydgehalt in den Hydrolysaten steigt mit zunehmender Aufschlusstemperatur in dem Maße an wie er in den entsprechenden Recyclingspänen abnimmt (vgl. Tab. 5.2 und Abb. 5.5). Der Anteil an freiem Formaldehyd am Gesamtformaldehyd in den Hydrolysaten beträgt bei allen Aufschlusstemperaturen etwa 1,5% (Tab. 5.2).

5.2.4.5 pH-Wert und Pufferkapazität

Der pH-Wert der Hydrolysate nimmt mit steigender Aufschlusstemperatur geringfügig zu. Bei 100°C Aufschlusstemperatur beträgt der pH-Wert des Hydrolysats 6,27. Bei einer Aufschlusstemperatur von 130°C liegt der pH-Wert bei 6,33. Gegenüber Kaltwasserextrakten von mechanisch zerkleinerter Spanplatte (pH = 5,76) nimmt die Acidität der Hydrolysate ab. Dies ist auf die thermische Zersetzung von Harnstoff oder Harnstoffpolymeren nach (folgende Seite):



zurückzuführen (FRANKE UND ROFFAEL 1998a). Es gibt jedoch keine gesicherten Unterschiede im pH-Wert zwischen den Hydrolysaten der bei verschiedenen Temperaturen mit Wasser aufgeschlossenen Spanplatten. Die Messergebnisse der alkalischen Pufferkapazität nehmen jedoch mit steigendem pH-Wert deutlich zu.

5.3 Thermohydrolytischer Abbau von UF-Harz-gebundenen MDF

Die MDF für die folgenden Untersuchungen wurden von der Firma Kunz in Baruth bezogen. Es handelte sich hierbei um 19mm dicke UF-gebundene MDF.

5.3.1 Charakterisierung des Untersuchungsmaterials

Die Charakterisierung der MDF verlief weitgehend analog zur Vorgehensweise bei den Spanplatten: Zunächst wurden die Faserplatten nach der in Kap. 5.2.1 beschriebenen Methode für die Untersuchungen vorbereitet; anschließend erfolgten die entsprechenden Untersuchungen zur Bestimmung wichtiger chemischen Eigenschaften der Platten (Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Chemische Eigenschaften der 19mm dicken UF-gebundenen Faserplatte der Fa. Kunz in Baruth

chemische Eigenschaften	
Stickstoffgehalt [% bez. auf atro MDF]	4,69
Gesamtformaldehydgehalt [% bez. auf atro MDF]	4,40
Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd	1 : 0,88
Bindemittelgehalt [% bez. auf atro MDF]	14,45
Formaldehydabgabe (EN 717-3) nach 24h [mg/1000g atro MDF]	97,0

5.3.2 Aufschlussbedingungen

Die MDF wurden analog zu den Spanplatten in einem 25l-Hochdruckautoklaven (Fa. Zirbus, Bad Grund) aufgeschlossen. Jedoch wurden aufgrund des erheblichen Volumenzuwachses der MDF während des Aufschlusses nur jeweils 1,5kg der vorzerkleinerten Platten bei Temperaturen von 100°C, 110°C, 120°C und 130°C mit Wasser im Flottenverhältnis (MDF : Wasser) von 1 : 6 aufgeschlossen. Wiederum wurde die MDF vor dem Kochvorgang unter Vakuum mit Extraktionsflüssigkeit imprägniert. Der Kochvorgang, die Trocknung der Recyclingfasern sowie die Homogenisierung der Recyclingfasern erfolgten analog der Vorgehensweise zum Aufschluss der Spanplatten.

5.3.3 Chemische Eigenschaften der Recyclingfasern

Unter dem Einfluss der Thermohydrolyse wurde die Struktur der MDF bei allen vier Aufschlusstemperaturen vollkommen aufgelöst. Entsprechend den Untersuchungen in Kap. 5.2 wurde versucht die Hydrolyse des UF-Harzes bei Aufschlusstemperaturen von 100°C bis 130°C quantitativ zu verfolgen. Es sollten vor allem Unterschiede zum Aufschluss von UF-gebundenen Spanplatten herausgestellt werden.

5.3.3.1 Gesamtstickstoffgehalt

Auf die besondere Bedeutung der Löslichkeit von stickstoffhaltigen Verbindungen im Hinblick auf die Extraktion von Fichtenrinde unter Zusatz von MDF-Hydrolysaten wurde bereits hingewiesen. Abb. 5.9 zeigt die Ergebnisse der Stickstoffbestimmungen von mechanisch aufgeschlossenen MDF sowie von bei unterschiedlichen Temperaturen hydrolytisch aufgeschlossenen MDF. Bereits bei einer Aufschlusstemperatur von 100°C gehen rund 67% des Stickstoffgehaltes der MDF in Form von stickstoffhaltigen Verbindungen in Lösung. Unter gleichen Bedingungen lösen sich beim Aufschluss von Spanplatten lediglich 29% des Stickstoffs (Abb. 5.2). Eine weitere Erhöhung der Aufschlusstemperatur führt zu einer weiteren wenn auch geringeren Abnahme des Stickstoffgehaltes der MDF. Bei 130°C sind nur geringe

Unterschiede im prozentualen Stickstoffgehalt der Recyclingfasern (0,98% bei 130°C) und der Recyclingspäne (0,87% bei 130°C) festzustellen.

Folglich lassen sich stickstoffhaltige Verbindungen unter dem Einfluss von Thermo-
hydrolyse aus MDF leichter herauslösen als aus Spanplatten. Ihnen gemein ist, dass
ein Rest an stickstoffhaltigen Verbindungen in dem Recyclingmaterial verbleibt, der
sich hartnäckig der Thermohydrolyse entzieht.

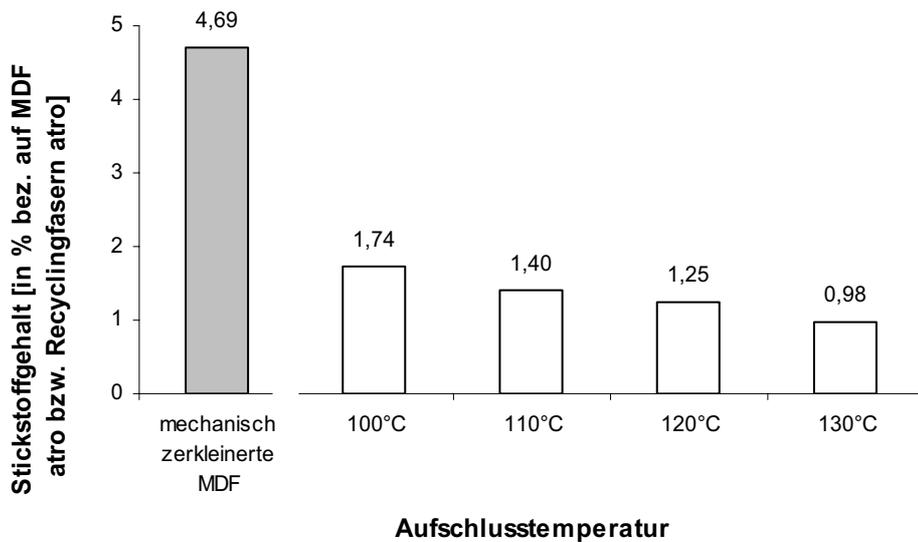


Abb. 5.9: Stickstoffgehalt der mechanisch zerkleinerten MDF und der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Recyclingfasern (in Prozent bezogen auf atro-Gewicht der MDF bzw. der Recyclingfasern)

5.3.3.2 Gesamtformaldehydgehalt

Die Methode zur Bestimmung des Gesamtformaldehydgehaltes der MDF bzw. der Recyclingfasern entsprach der bereits im Kap. 5.2.3.2 beschriebenen Verfahrensweise. Die Ergebnisse (Abb. 5.10) zeigen, dass bei einer Aufschlussstemperatur von 100°C ca. 49% und bei einer Aufschlussstemperatur von 130°C ca. 78% des Gesamtformaldehyds der MDF freigesetzt werden. Interessant ist hierbei, dass sich bei einer Temperatur von 100°C ein wesentlich höherer prozentualer Anteil an Stickstoff (63%) als an Gesamtformaldehyd (49%) löst; im nächsten Kapitel wird hierauf näher eingegangen.

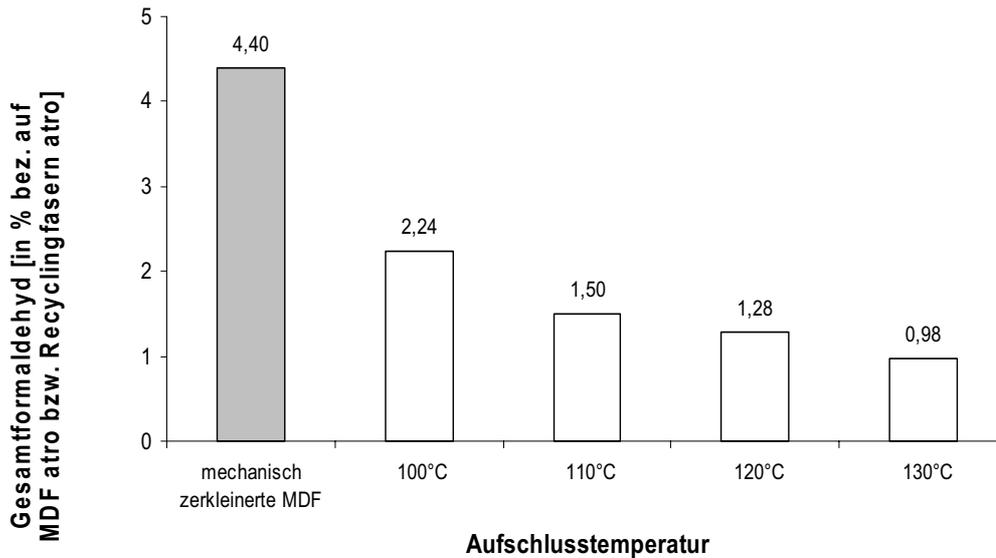


Abb. 5.10: Gesamtformaldehydgehalt der mechanisch zerkleinerten MDF und der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Recyclingfasern (in Prozent bezogen auf atro MDF bzw. atro Recyclingfasern)

5.3.3.3 Molverhältnis Harnstoff (U) zu Gesamtformaldehyd (F)

Aus dem Stickstoffgehalt und dem Gesamtformaldehydgehalt der mechanisch aufgeschlossenen MDF und der bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Recyclingfasern wurde jeweils das Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd des in den Fasern verbleibenden UF-Harzes errechnet. Aus Abb. 5.11 geht hervor, dass das Molverhältnis des Harzes mit steigender Hydrolysetemperatur ansteigt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass während der Hydrolyse, insbesondere bei einer Temperatur von 100°C, die Harnstoffkomponente überproportional entfernt wird.

Das Molverhältnis von Harnstoff zu Formaldehyd beträgt in der mechanisch zerkleinerten Gebraucht-MDF 1 : 0,88. Nach einem Aufschluss bei 100°C verschiebt sich das Molverhältnis in den Recyclingfasern zunächst zu einem Molverhältnis von 1 : 1,18, d.h. bei 100°C lösen sich wesentlich größere Anteile stickstoffhaltiger Verbindungen als Gesamtformaldehyd. Eine Erklärung hierfür liegt womöglich in dem Herstellungsprozess von dem verwendeten UF-Harz und der MDF begründet.

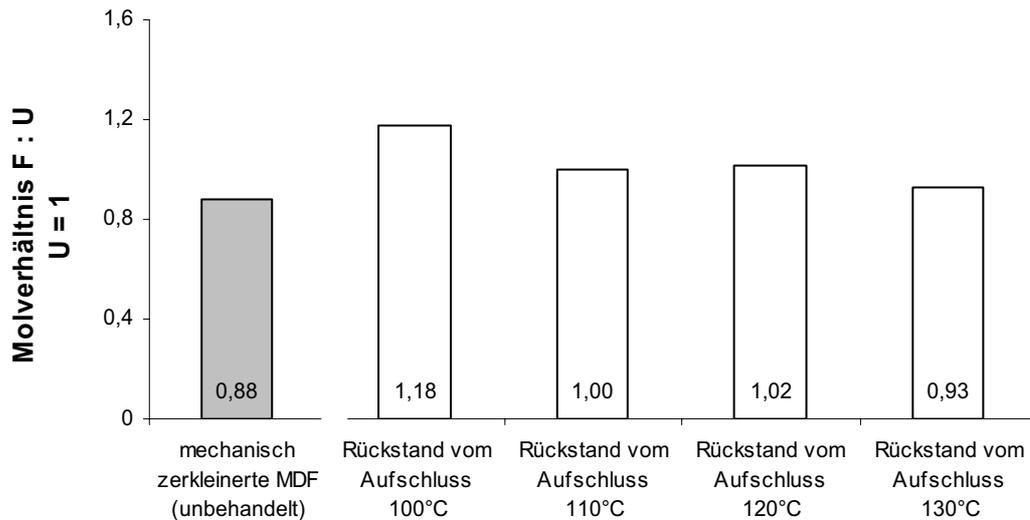


Abb. 5.11: Molverhältnis F : U in den Hydrolyserückständen einer UF-gebundenen MDF nach Hydrolyse bei 100°C, 110°C, 120°C und 130°C; zum Vergleich ist das Molverhältnis in der unbehandelten MDF aufgeführt

Üblicherweise werden bei der Produktion von MDF die Fasern in der Blowline mit UF-Harz beleimt, der ein Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd von etwa 1 : 1,00 bis 1 : 1,10 aufweist. Es könnte sein, dass ein Teil des vorkondensierten Aminoplastharzes in der Blowline hydrolysiert und der Formaldehyd im anschließenden Trocknungsprozess entweicht. Der hydrolysierte Harnstoff befindet sich dagegen weiterhin als freier Harnstoff im Fasergefüge der MDF und wird durch Hydrolyse beim Aufschluss entfernt.

Um dies näher zu überprüfen wurde folgender Versuch durchgeführt: Zerkleinerte MDF wurden mit kaltem Wasser 24 Stunden extrahiert; der Rückstand anschließend gewaschen und analog zu der in Kapitel 5.2 beschriebenen Vorgehensweise quantitativ auf Stickstoff und Formaldehyd untersucht.

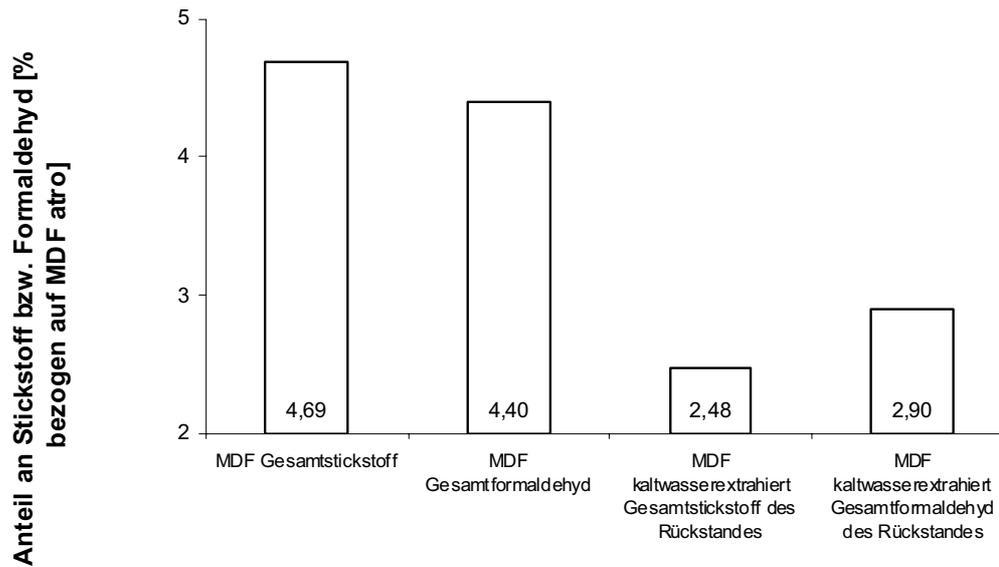


Abb. 5.12: Gesamtstickstoff bzw. Gesamtformaldehydgehalt der mechanisch zerkleinerten MDF vor und nach einer Kaltwasserextraktion in Prozent bezogen auf atro MDF

Es zeigt sich, dass im Verlauf der Kaltwasserextraktion wesentlich mehr stickstoffhaltige Verbindungen in Lösung gehen als Formaldehyd. Der Stickstoffgehalt nimmt nach einer Kaltwasserextraktion um 47% ab; der Formaldehydgehalt demgegenüber um 34%. Das Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd verändert sich demzufolge von 1 : 0,88 zu 1 : 1,09. Diese Ergebnisse bestätigen die geäußerte Vermutung, dass sich im Fasergefüge von UF-gebundener MDF ein Überschuss an leichtlöslichem Harnstoff und/oder an Harnstoffverbindungen befindet.

Bei einer Erhöhung der Aufschlusstemperatur von 100°C auf 130°C, sinkt der Anteil des Formaldehyds in den Recyclingspänen im Vergleich zum Stickstoff überproportional (Abb. 5.11). Bei einer Aufschlusstemperatur von 130°C stellt sich ein Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd von 1 : 0,93 ein. Vermutlich wird Formaldehyd mit steigenden Temperaturen zunehmend zu Ameisensäure oxidiert oder kann mit Ammoniak als Zersetzungsprodukt des Harnstoffes reagieren. Die Stickstoffverbindungen zersetzen sich, wie FRANKE UND ROFFAEL (1998a) feststellten, mit ansteigenden Temperaturen ebenfalls; die Zersetzungsprodukte werden aber in der Gesamtstickstoffbestimmung nach Kjeldahl mit erfasst.

5.3.3.4 Formaldehydabgabe

Während sich die Formaldehydabgabe der Recyclingspäne im Vergleich zur mechanisch zerkleinerten Spanplatte (Abb. 5.8) bei einem Aufschluss bei 100°C von 72,4 mg pro 1000g Platte auf 130,1mg pro 1000g Platte in etwa verdoppelt, vervierfacht sich der entsprechende Wert beim Aufschluss von MDF. Wird die Aufschlusstemperatur von 100°C auf 130°C schrittweise erhöht, geht die Formaldehydabgabe der Recyclingfasern unterproportional zur Abnahme des Gesamtformaldehydgehaltes zurück. Ursache für die im Vergleich zu den Recyclingspänen erhöhte Formaldehydabgabe der Recyclingfasern ist sicherlich die insgesamt größere Oberfläche und der höhere Bindemittelgehalt der Recyclingfasern.

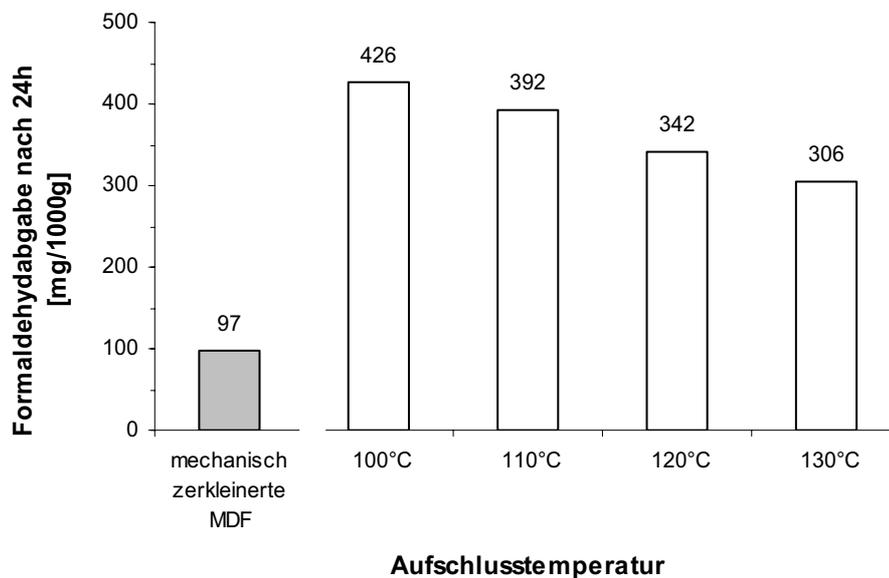


Abb. 5.13: Formaldehydabgabe gemessen nach 24h (EN 717-3) in den Hydrolyserückständen einer UF-gebundenen MDF nach Hydrolyse bei 100°C, 110°C, 120°C und 130°C; zum Vergleich ist die Formaldehydabgabe der mechanisch zerkleinerten MDF aufgeführt.

Die Ergebnisse deuten jedoch ebenfalls auf einen Überschuss an nicht gebundenem Harnstoff in der MDF hin. Die Formaldehydabgabewerte der Recyclingfasern nach einem Aufschluss bei 100°C sind im Vergleich zu denen der MDF drastisch erhöht (Abb. 5.13). Vermutlich geht beim Aufschluss der MDF der ungebundene Harnstoff, der als Formaldehydfänger wirkt (HÜSTER UND ROFFAEL 1999), in Lösung. In einem weiteren Versuch sollte dies überprüft werden. Ein Teil der mechanisch zerkleinerten

MDF wurde mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurden von diesem Material die Formaldehydabgabewerte analog zu der vorherigen Vorgehensweise bestimmt.

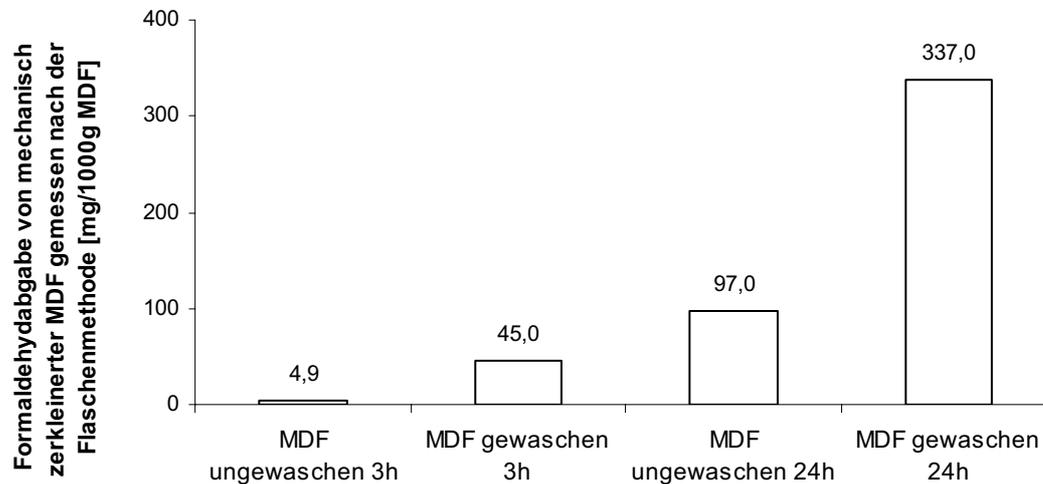


Abb. 5.14: Formaldehydabgabe von mechanisch zerkleinerter MDF ungewaschen und gewaschen gemessen nach der Flaschenmethode in Anlehnung an EN 717.3

Es zeigt sich, dass eine einfache Wäsche der mechanisch zerkleinerten MDF mit kaltem Wasser und anschließendes Trocknen ausreicht um die Formaldehydabgabe der Fasern um ein Mehrfaches zu erhöhen (Abb. 5.14). Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass sich in MDF leichtlösliche ungebundene Harnstoffverbindungen befinden, die als Formaldehydfänger wirken. Sie werden durch die Kaltwasserwäsche und erst recht im Zuge eines Aufschlusses bei 100°C aus der MDF gelöst. Als Folge steigt der Formaldehydabgabewert der ausgewaschenen MDF erheblich an. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von HÜSTER UND ROFFAEL (1999) verwiesen, die nachweisen konnten, dass die Formaldehydabgabe von unbeleimten Holzspänen bei hohen Temperaturen durch Zugabe von Harnstoff erheblich zurückgedrängt wird.

5.3.4 Chemische Eigenschaften der Hydrolysate

Analog zu der Vorgehensweise bei den Untersuchungen zum thermohydrolytischen Aufschluss von Spanplatten wurden die Hydrolysate der MDF-Aufschlüsse hinsichtlich folgender chemischer Eigenschaften geprüft:

- Bestimmung des Feststoffgehalts
- Bestimmung des Stickstoffgehalts
- Bestimmung des Harnstoffgehalts mittels der Indophenolmethode
- Bestimmung des Gesamtformaldehydgehalts
- Bestimmung des freien Formaldehyds
- Bestimmung des pH-Werts und der alkalischen Pufferkapazität

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Tab. 5.4: Chemische Eigenschaften der Hydrolysate von Gebrauch-MDF bei einer Aufschlusstemperatur von 100°C, 110°C, 120°C und 130°C

	Hydrolysat vom Aufschluss bei 100°C	Hydrolysat vom Aufschluss bei 110°C	Hydrolysat vom Aufschluss bei 120°C	Hydrolysat vom Aufschluss bei 130°C
Feststoffgehalt der Hydrolysate [% atro MDF]	10,41	11,42	12,06	12,52
pH-Wert der Hydrolysate	6,01	6,30	6,48	6,84
Pufferkapazität der Hydrolysate [mmol NaOH-bez. auf 100g Feststoff]	7,04	4,61	5,22	2,49
Stickstoffgehalt der Hydrolysate [% atro MDF]	3,27	3,58	3,98	4,14
Freier Harnstoffgehalt der Hydrolysate [% atro MDF]	1,23	1,44	1,90	2,44
Gesamtformaldehyd der Hydrolysate [% atro MDF]	2,74	3,06	3,17	2,96
Freier Formaldehyd der Hydrolysate [% atro MDF]	0,53	0,62	0,57	0,52

Aus Tabelle 5.4 wird ersichtlich, dass sich eine Erhöhung der Temperatur eines thermohydrolytischen Aufschlusses von MDF in einer Zunahme des Feststoffgehalts, des Stickstoffgehalts, des freien Harnstoffgehalts, des Gesamtformaldehyd- und freien Formaldehydgehalts sowie einer Abnahme der Acidität und Pufferkapazität der Hydrolysate ausdrückt.

5.3.4.1 Feststoffgehalt

Bei einer Aufschlusstemperatur von 100°C beträgt der Feststoffgehalt der Hydrolysate bereits 10,4% (bez. auf MDF atro); bis 130°C erhöht er sich schrittweise auf 12,5% (bez. auf MDF atro) (Tab. 5.4). Im Vergleich zu den Hydrolysaten der Aufschlüsse von Spanplatten (Tab. 5.2) ist festzustellen, dass sich im Zuge einer Thermohydrolyse bei 100°C ein höherer MDF-Anteil löst; bei schrittweise Erhöhung der Aufschlusstemperatur auf 130°C fällt die Zunahme des löslichen Anteils der MDF jedoch vergleichsweise geringer aus.

5.3.4.2 Stickstoffgehalt

Die Stickstoffkonzentration der Hydrolysate beträgt bei einer Aufschlusstemperatur von 100°C 3,27% und nimmt bis 130°C auf 4,14% zu (Tab. 5.4). Aus den Messergebnissen lassen sich ähnliche Schlussfolgerungen ziehen wie bei den Untersuchungen der Spanplattenhydrolysate. Bei jeweils einer Aufschlusstemperatur ergeben der Stickstoffgehalt des Hydrolysats und der Stickstoffgehalt der Recyclingfasern ca. den Gesamtstickstoffgehalt der MDF.

5.3.4.3 Gehalt an freiem Harnstoff

Für die Bestimmung des Anteils an freiem Harnstoff gelten dieselben Feststellungen, die in Kap. 5.2.4.3 für die Untersuchungen der Hydrolysate der Spanplatten beschrieben sind. Bei einer Aufschlusstemperatur von 100°C beträgt der Anteil an freiem Harnstoff gebundenen Stickstoff 18% und nimmt bei einer Erhöhung der

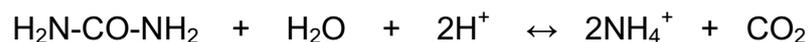
Temperatur bis 130°C auf ca. 30% zu (Tab. 5.4). Die entsprechenden Werte bei den wässrigen Extrakten von Spanplatten bewegen sich dagegen bei 15% (Tab. 5.2).

5.3.4.4 Gesamtformaldehyd- und freier Formaldehydgehalt

Der Gesamtformaldehydgehalt der Hydrolysate steigt mit zunehmender Aufschlusstemperatur bis 120°C von 2,74% auf 3,17% an; bei 130°C fällt er auf 2,96%. Bei 130°C scheint sich ein Teil des Gesamtformaldehyds beim Öffnen des Autoklaven zu verflüchtigen oder zersetzt sich während des Aufschlusses. Der Anteil an freiem Formaldehyd am Gesamtformaldehyd in den Hydrolysaten beträgt bei allen Aufschlusstemperaturen etwa 20% (Tab. 5.4).

5.3.4.5 pH-Wert und Pufferkapazität

Der pH-Wert der Hydrolysate nimmt mit steigender Aufschlusstemperatur von 6,01 bei 100°C auf 6,84 bei 130°C zu. Dies ist auf die thermische Zersetzung von Harnstoff oder Harnstoffpolymeren nach



zurückzuführen (FRANKE UND ROFFAEL 1998a). Entsprechend nehmen die Messwerte der alkalischen Pufferkapazität mit steigendem pH-Wert ab.

5.4 Vergleichende Betrachtung der thermohydrolytischen Aufschlüsse von Span- und Faserplatten

Bei einem Vergleich der einzelnen Untersuchungsergebnisse zwischen dem Abbau des Bindemittels von Spanplatten und MDF unter Thermohydrolyse bei 100°C – 130°C sind im Hinblick auf eine Verwendung der Plattenhydrolysate zur Extraktion von Fichtenrinde insbesondere folgende Aspekte von Interesse:

1. Unter Thermohydrolyse lösen sich im Fall von MDF bei Temperaturen von 100°C bis 130°C im Vergleich zu Spanplatte größere Bindemittelanteile. Bei einer Aufschlusstemperatur von 100°C ist dies besonders auffallend.
2. Der Abbau des Bindemittels der MDF erfolgt unter thermohydrolytischen Bedingungen intensiver; der Gehalt an freiem Harnstoff und freiem Formaldehyd liegt im Falle von MDF in den Hydrolysaten erheblich höher als bei Spanplatte.
3. Aufgrund des höheren Bindemittelanteils zum einen und der leichteren Löslichkeit des Bindemittels zum anderen lassen sich aus MDF, massebezogen, mehr lösliche Bindemittelanteile gewinnen als aus Spanplatte.

6 Thermohydrolytischer Aufschluss von Fichtenrinde

Im ersten Teil der Untersuchung wurde der thermohydrolytische Aufschluss von gebrauchten UF-Harz-gebundenen Span- bzw. Faserplatten eingehend untersucht. Es stellte sich heraus, dass durch Thermohydrolyse der Span- und Faserplatten erhebliche Anteile des Bindemittels zu Harnstoff und harnstoffhaltigen Verbindungen sowie zu Formaldehyd und formaldehydhaltigen Verbindungen abgebaut werden. Ferner wurde festgestellt, dass die Löslichkeit des Bindemittels in den Bereich von 100°C bis 130°C mit steigender Temperatur erheblich zunimmt.

Ziel des nun folgenden zweiten Untersuchungsabschnitts dieser Arbeit ist es unter Verwendung der harnstoff- und formaldehydhaltigen Hydrolysate aus dem ersten Versuchsteil Fichtenrindenextrakte herzustellen. Untersuchungsergebnissen von OKUM (1999) zufolge kann löslicher Harnstoff bei einer Extraktion von Fichtenrinden die Extraktstoffausbeute erhöhen und die Viskosität der Extrakte verringern. Der beim Plattenaufschluss entstehende Formaldehyd kann mit den polyphenolischen Extraktstoffen unter teilweiser Vernetzung reagieren (ROFFAEL UND ROFFAEL 2004).

Zusätzlich wurden die Extraktionsbedingungen im Hinblick auf die Verwertbarkeit der Extrakte zur Herstellung von tanninhaltigen Bindemittelflotten optimiert. Zur Extraktion wurde ein zweistufiges Verfahren - d.h. mit Hydrolysaten aus den Gebrauchtplat-tenaufschlüssen wurden Fichtenrinden extrahiert – und parallel hierzu ein gleichzeitiger Aufschluss von gebrauchten Span- oder Faserplatten und Fichtenrinden angewandt. Nach Untersuchung ihrer Extraktstoffeigenschaften konnten beide Verfahren einem Vergleich unterzogen werden.

Zum besseren Verständnis dieses Teils der Arbeit ist anzumerken, dass der Einfachheit halber gebrauchte UF-Harz-gebundene Span- oder Faserplatten als Gebrauchtspan- oder faserplatten bezeichnet werden.

Grundsätzlich wurden alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Extraktlösungen hinsichtlich ihrer Ausbeute an Extraktstoffen, ihrer Reaktivität gegenüber Formaldehyd, ihres pH-Wertes und ihrer Pufferkapazität untersucht. In der Regel wird Formaldehydlösung als Härter für tanninhaltige Bindemittelflotten verwendet, insofern war

vor allem die Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd von Interesse. Eine Kennzahl hierfür lässt sich nach der von STIASNY (1905) vorgeschlagenen Methode und der von GNAMM (1933) und WISSING (1955) beschriebenen Bestimmung der Stiasny-Zahl erhalten. Nach dieser Methode werden formaldehydreaktive Extraktstoffe in einer mit Salzsäure versetzten Extraktlösung mit einem Überschuss an Formaldehyd ausgefällt und anschließend gravimetrisch bestimmt. Der prozentuale Gewichtsanteil der ausgefallten Stoffe am Gewicht der Extraktstoffe in der Ausgangslösung wird als Stiasny-Zahl bezeichnet. Da sich im Niederschlag ein unbekannter Anteil an gebundenem Formaldehyd befindet, handelt es sich bei der Stiasny-Zahl um eine Kenngröße.

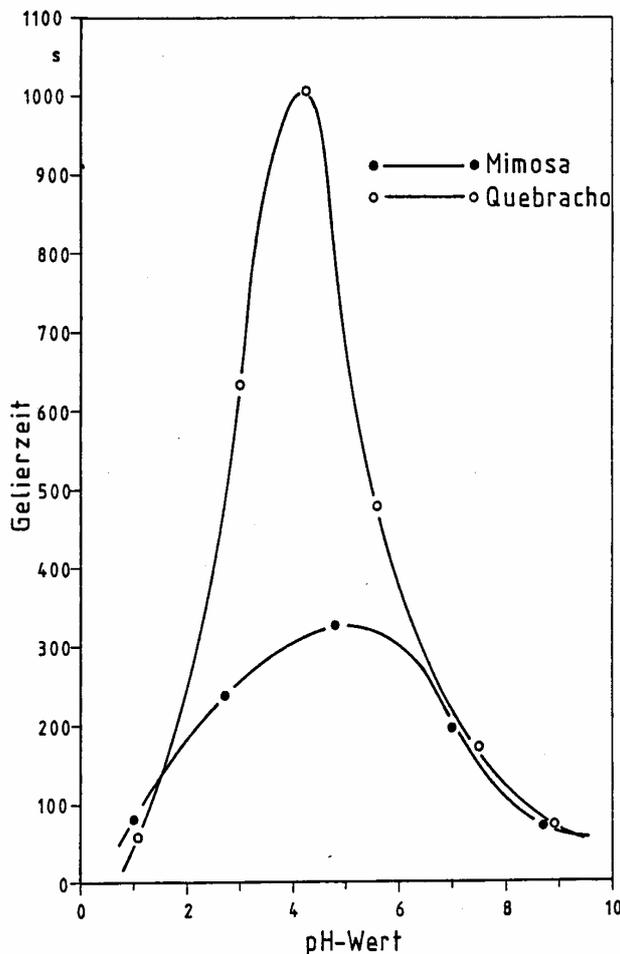


Abb. 6.1: Einfluss des pH-Werts auf die Gelierzeit von 40%igen Extraktlösungen unter Zugabe von 10% Paraformaldehyd (JUNG 1988)

Die Gelierzeit einer tanninhalten Bindemittelflotte wird in erheblichen Maß von deren Acidität beeinflusst. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 6.1 die Abhängigkeit der Gelierzeiten von Mimosa- bzw. Quebrachoextrakt vom pH-Wert dargestellt (JUNG 1988).

Der pH-Wert und die Pufferkapazität der Extrakte sind für ihre spätere Verwendung zur Herstellung von Bindemittelansätzen verleimungsrelevante Größen. Die Gelierzeit einer tanninhalten Bindemittelflotte wird in erheblichen Maß von deren Acidität beeinflusst. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 6.1 die Abhängigkeit der Gelierzeiten von Mimosa- bzw. Quebrachoextrakt vom pH-Wert dargestellt (JUNG 1988).

Der pH-Wert und die Pufferkapazität der Extrakte sind für ihre spätere Verwendung zur Herstellung von Bindemittelansätzen verleimungsrelevante Größen. Die Gelierzeit einer tanninhalten Bindemittelflotte wird in erheblichen Maß von deren Acidität beeinflusst. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 6.1 die Abhängigkeit der Gelierzeiten von Mimosa- bzw. Quebrachoextrakt vom pH-Wert dargestellt (JUNG 1988).

6.1 Beschaffung und Vorbehandlung der zu untersuchenden Fichtenrinden

Als Ausgangsmaterial für alle folgenden Extraktionen wurde ausschließlich Fichtenrinde verwendet. Die Rinde stammte von ca. 30 bis 60 Jahre alten Fichten mit einem Mitteldurchmesser von ca. 14cm bis 23cm; sie wurde von dem Sägewerk der Fa. Kühne in Adelebsen bezogen. Diese Fichtenrinde fiel dort bei der Entrindung des Fichtensortiments „Schwachholz lang“ durch einen Lochrotor an. In Fichten dieser Altersklasse ist der Bastanteil - und damit auch der Gerbstoffanteil der Rinde - besonders hoch (WAGENFÜHR 1989).

Untersuchungsergebnissen von KÖNIG UND ROFFAEL (2002) zufolge nimmt der Gehalt an extrahierbaren Stoffen mit Lagerung der frischen Rinde deutlich ab. Hierfür sind vor allem Oxidationsprozesse in Anwesenheit von Luftsauerstoff verantwortlich. Um vergleichbare Versuchsergebnisse über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten, wurde die Rinde daher möglichst zeitnah zum Entrindungsprozess eingefroren. Vorversuche hatten ergeben, dass sich die Alterung der Rinde auf diese Weise stark einschränken lässt. Für die einzelnen Versuche wurde gefrorene Rinde unter Verwendung einer Hammermühle (Elektra VS 1N) homogenisiert.

Für die Herstellung der Bindemittelansätze wurde neben den Fichtenrindenextrakten auch technischer Quebrachoholzextrakt (Colatan GT 5) der Fa. UNITAN aus Buenos Aires verwendet.

6.2 Charakterisierung des Untersuchungsmaterials

Die Fichtenrinde wurde zunächst bezüglich ihrer wasserlöslichen Extraktstoffe charakterisiert. Zu diesem Zweck wurde die Rinde in 500ml fassende Miniautoklaven mit heißem Wasser extrahiert. Das Flottenverhältnis (Rinde (atro) : Wasser) betrug 1 : 10, die jeweilige Extraktionstemperatur wurde nach einer Aufheizphase für die Dauer von 1 Stunde konstant gehalten. Zum Aufheizen der Miniautoklaven diente ein laborüblicher Heizschrank. Um festzustellen, inwieweit die Eigenschaften der Rindenextrakte von der Aufschlusstemperatur abhängig sind, wurden fünf Extraktionen

bei Temperaturen zwischen 90°C und 130°C durchgeführt. Nach dem Abfiltrieren des extrahierten Materials mittels eines Siebes der Maschenweite von 0,063mm wurden jeweils der Feststoffgehalt, die Reaktivität gegenüber Formaldehyd (Stiasny-Zahl), die alkalische Pufferkapazität und der pH-Wert der Extrakte bestimmt (Tab. 6.1).

Tab. 6.1: Ausbeute, Stiasny-Zahl (Reaktivität gegenüber Formaldehyd), pH-Wert und Pufferkapazität der aus Fichtenrinde im Flottenverhältnis Rinde : Wasser von 1 : 10 bei Extraktionstemperaturen von 90°C bis 130°C für eine Dauer von 1h hergestellten Extrakte

Extraktionstemperatur	Ausbeute an Extraktstoffen bezogen auf atro Rinde	Stiasny-Zahl der Extrakte	pH-Wert der Extrakte	Pufferkapazität der Extrakte in mmol NaOH/100g Extrakt
90°C	23,2 %	61,0	4,83	17,5
100°C	22,9 %	64,2	4,77	17,6
110°C	23,6 %	64,5	4,87	17,8
120°C	24,5 %	63,2	4,71	17,8
130°C	22,4 %	64,1	4,88	17,9

6.2.1 Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte

Die Extraktstoffausbeute bezogen auf atro Rinde beträgt zwischen 22,4% und 24,5%; die Reaktivität gegenüber Formaldehyd (Stiasny-Zahl) liegt zwischen 61,0 und 64,5. Ein Zusammenhang zwischen Extraktionstemperatur und Extraktstoffausbeute bzw. Reaktivität der Extrakte lässt sich nicht erkennen.

Nach Literaturangaben liegt der durchschnittliche Extraktstoffgehalt von Fichtenrinde bei ca. 18,5%; das durchschnittliche Verhältnis von Gerbstoffen zu Nichtgerbstoffen beträgt ca. 60 zu 40 (STATHER 1957, ROFFAEL 1997). Insofern sind die für diese Versuche verwendeten Fichtenrinden überdurchschnittlich reich an formaldehydreaktiven Extraktstoffen.

6.2.2 pH-Wert und Pufferkapazität

Für den pH-Wert bzw. für die alkalische Pufferkapazität der Extrakte lässt sich zwischen 90°C und 130°C ebenfalls keine Temperaturabhängigkeit erkennen. Der pH-Wert sinkt jeweils infolge der Heißwasserextraktion auf Werte zwischen 4,71 und 4,88. Dies lässt sich auf das Herauslösen von sauren Inhaltsstoffen (PASETYA 1992) und auf den Abbau von in den Rinden enthaltenen Hemicellulosen zu Essigsäure zurückführen (OKUM 1999). Entsprechend der geringen Schwankungsbreite zwischen den pH-Werten der Heißwasserextrakte liegt der Alkaliverbrauch zur Neutralisation bei allen fünf Extrakten eng beieinander.

Insgesamt wird aus den Versuchsergebnissen ersichtlich, dass die Aufschlusstemperatur bei einer Extraktion von Fichtenrinde mit Wasser in einem Temperaturbereich von 90°C bis 130°C keinen signifikanten Einfluss auf die hier untersuchten Eigenschaften der Extrakte ausübt. Die für diesen Versuchsabschnitt verwendeten Fichtenrinden haben einen überdurchschnittlich hohen Gehalt an reaktiven Extraktstoffen.

6.3 Fichtenrindenaufschluss unter Verwendung der Hydrolysate aus den Gebrauchtplattenaufschlüssen (zweistufig)

In diesem Versuchsabschnitt wurden zunächst die Hydrolysate aus den Aufschlüssen der Gebrauchtspan- und faserplatten anteilig für Extraktionen von Fichtenrinde verwendet (zweistufiges Verfahren).

Während die Extraktionstemperatur zwischen 90°C und 130°C kaum Einfluss auf die Ausbeute und die hier untersuchten Eigenschaften von Fichtenrindenextrakten ausübt, hat eine Temperaturerhöhung von 100°C auf 130°C beim Aufschluss von Gebrauchtplatten einen erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Hydrolysate. Eine Erhöhung der Temperatur von 100°C auf 130°C führt beispielsweise beim Aufschluss von Spanplatten zu einer Verdoppelung der löslichen Anteile der Platten. Um insbesondere bei dem einstufigen Verfahren die Wirksamkeit der Hydrolysate aus den Gebrauchtplatten besser erfassen zu können, wurde für alle folgenden

Extraktionen von Rinden und Gebrauchtplatten (ein- und zweistufig) eine Extraktions-temperatur von 130°C gewählt.

6.3.1 Zweistufiger Aufschluss von Fichtenrinden und Gebrauchtplatten

In dieser Untersuchung wurden die bei einer Temperatur von 130°C gewonnenen Hydrolysate aus dem Aufschluss von Span- bzw. Faserplatten anteilig zur Extraktion von Fichtenrinden verwendet. Die Extraktion wurde in einem Flottenverhältnis (fest : flüssig) von 1 : 10 durchgeführt, wobei 25% des Wasseranteils durch Spanplatten- oder MDF-Hydrolysate ersetzt wurden. Als Referenz wurden Fichtenrinden ausschließlich mit Heißwasser extrahiert. Ansonsten entsprach die Vorgehensweise den Extraktionen in Kap. 6.2. In Tab. 6.2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Extrakte aufgeführt.

Tab. 6.2: Ausbeute, Stiasny-Zahl, pH-Wert und Pufferkapazität von Extrakten, hergestellt durch wässriger Extraktion von Fichtenrinde im Flottenverhältnis fest zu flüssig von 1 : 10 bei 130°C, 1h, bei einem Spanplatten- bzw. MDF-Hydrolysatanteil von 0% (Referenz) und 25%

	Ausbeute an Extraktstoffen bezogen auf atro Rinde	Stiasny-Zahl der Extrakte	pH-Wert der Extrakte	Pufferkapazität der Extrakte in mmol NaOH bzw. HCL/100g Extrakt
25% Spanplatten-Hydrolysat, 75% Wasser	21,9%	23,9	6,99	_*
25% MDF-Hydrolysat, 75% Wasser	24,6%	38,3	7,08	1,42 (HCL)
Referenz 100% Wasser	22,0%	65,2	4,87	19,55 (NaOH)

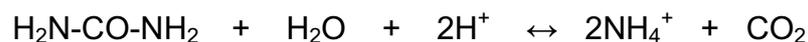
* wurde nicht bestimmt, da der pH-Wert der Extrakte nahe am Neutralpunkt liegt

6.3.1.1 Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte

Aus Tab. 6.2 geht hervor, dass die Extraktstoffausbeute aller drei Extraktionen bei ca. 22% liegt. Die Stiasny-Zahl der Referenzextrakte beträgt ca. 65. Sie nimmt unter Verwendung sowohl des Hydrolysats aus dem Spanplattenaufschluss (ca. 24) als auch unter Verwendung des MDF-Hydrolysats (ca. 38) deutlich ab. Vermutlich reagiert der Formaldehydanteil der Hydrolysate in situ mit den reaktiven Rindenextraktstoffen, so dass diese nicht mehr gelöst werden können. Außerdem besteht ein Teil der Extrakte aus gelösten Bindemittelanteilen, die anscheinend keine Reaktivität gegenüber Formaldehyd zeigen.

6.3.1.2 pH-Wert und Pufferkapazität

Der pH-Wert der Extrakte, die unter anteiliger Verwendung von Hydrolysaten aus Gebrauchtplatten hergestellt werden, nimmt erheblich zu. Beträgt der pH-Wert der Referenzextrakte 4,87 so steigt er unter Verwendung eines 25%igen Anteils an MDF-Hydrolysaten auf 7,08 an. Bei der pH-Wert-Messung der MDF-Hydrolysate vor der Extraktion ergibt sich ein pH-Wert von 6,84 (Tab. 5.4). Offenbar schreitet die thermische Zersetzung von Harnstoff oder Harnstoffpolymeren aus dem Hydrolysat bei erneuter Thermohydrolyse nach folgender Gleichung

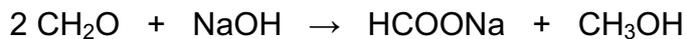


weiter voran (FRANKE UND ROFFAEL 1998a), wobei die Ammoniumionen für die Anhebung des pH-Wertes der Extrakte verantwortlich sind. Mit Ausnahme der Referenzextrakte fällt die Pufferkapazität der Extrakte sehr gering aus, bzw. war nicht bestimmbar, da die pH-Werte der Extrakte nahe am Neutralpunkt liegen.

Insgesamt betrachtet ist die anteilige Verwendung von Span- bzw. Faserplattenhydrolysat bei einer Heißwasserextraktion von Fichtenrinde im zweistufigen Verfahren negativ zu bewerten, da die Reaktivität dieser Extrakte erheblich abnimmt. Eine weitere Versuchsreihe, bei der die Hydrolysate jeweils 80% der Extraktionsflüssigkeit ausmachen, führt zu einer weiteren Abnahme der Reaktivität der Extrakte.

6.3.2 Zweistufiger Aufschluss von Fichtenrinden und Gebrauchtplatten unter Zusatz von Alkali

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Rindenextraktionen unter denselben Bedingungen wie im vorherigen Kapitel jedoch unter Zugabe von Alkali durchgeführt (Tab. 6.3). Das Alkali sollte hierbei eine Reaktion des Formaldehyds aus dem Hydrolysat mit reaktiven Rindenbestandteilen verhindern. Formaldehyd disproportioniert unter Einwirkung von Alkali gemäß



im Sinne einer Cannizzaro-Reaktion in Formiat und Methanol (ROFFAEL ET AL. 1990). Die Zugabe von 3,33% NaOH bezogen auf atro Rinde wurde der Pufferkapazität der Rinde und dem Formaldehydgehalt der MDF so angepasst, dass ein leichter Überschuss an Alkali in der Extraktionslösung vorhanden war.

Tab. 6.3: Ausbeute, Stiasny-Zahl, pH-Wert und Pufferkapazität von Extrakten, hergestellt durch wässriger Extraktion von Fichtenrinde im Flottenverhältnis fest zu flüssig von 1 : 10 bei 130°C, 1h, bei einem Spanplatten- bzw. MDF-Hydrolysatanteil von 0% (Referenz) und 25% unter Zugabe von 3,33% NaOH bezogen auf atro Rinde

	Ausbeute an Extraktstoffen bezogen auf atro Rinde	Stiasny-Zahl der Extrakte	pH-Wert der Extrakte	Pufferkapazität der Extrakte in mmol HCL/100g Extrakt
25% Spanplatten-Hydrolysat, 75% Wasser, 3,33% NaOH	33,2%	62,2	8,52	28,3
25% MDF-Hydrolysat, 75% Wasser, 3,33% NaOH	38,7%	63,1	8,59	26,5
100% Fichtenrinde, 3,33% NaOH	38,6%	65,5	8,49	29,4

6.3.2.1 Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte

Die Alkalizugabe bewirkt, dass die Extraktstoffausbeute bei allen drei Extraktionen um ca. 50% zunimmt. Da sich die Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd nicht verringert, ist davon auszugehen, dass durch das Alkali weitere polyphenolhaltige Extraktstoffe mobilisiert werden können. Im sauren Milieu neigen kondensierte Gerbstoffe dagegen zur Bildung von hochmolekularen unlöslichen Phlobaphenen (ROFFAEL, DIX UND SCHNEIDER 2002a). Die Reaktivität der Extraktstoffe gegenüber Formaldehyd, die unter Verwendung der Hydrolysate aus den Gebrauchtplattenaufschlüssen hergestellt werden, erhöht sich bis auf das Niveau der Referenzextrakte; insofern scheint das Alkali dem negativen Einfluss des Formaldehyds auf die Reaktivität entgegenzuwirken.

6.3.2.2 pH-Wert und Pufferkapazität

Durch das Alkali verschiebt sich der pH-Wert der Extrakte in den alkalischen pH-Bereich. Sowohl die pH-Werte als auch die Pufferkapazitäten aller drei Extrakte unterscheiden sich nur unwesentlich.

Die Ergebnisse der Referenzextraktion zeigen, dass sich Fichtenrinde mit Wasser und Alkali auch ohne Verwendung von Hydrolysaten aus einem Aufschluss von Gebrauchtplatten mit hoher Ausbeute und Reaktivität extrahieren lässt. Wie spätere Untersuchungen zeigen, eignen sich diese Extrakte aufgrund ihrer hohen Viskosität (Abb. 6.5) jedoch nicht zur Herstellung von Bindemittelflotten für die Holzwerkstoffherstellung.

6.4 Einstufiger Aufschluss von Fichtenrinden und Gebrauchtplatten

Im Folgenden wurden einstufige Extraktion eines Gemisches aus Fichtenrinde und zerkleinerten Spanplatten bzw. MDF untersucht. Die Extraktionen wurden im alkalischen Milieu durchgeführt, um der Wirkung des bei der Hydrolyse des Bindemittels frei werdenden Formaldehyds entgegenzuwirken. Die Extraktionen erfolgten

in Miniautoklaven mit 500ml Inhalt für eine Dauer von 60min. und nach einer Aufheizphase bei einer Temperatur von 130°C. Das Flottenverhältnis Feststoff zu Extraktionsflüssigkeit betrug 1 : 10. Die Extraktionen wurden unter Zugabe von 3,33% NaOH bezogen auf den Feststoffgehalt durchgeführt. Der Anteil an Spanplatte bzw. MDF am Feststoff wurde, abgestuft in sechs Schritten, von 0% auf 50% variiert.

6.4.1 Einstufige Extraktion von Spanplatten und Fichtenrinden

Zunächst erfolgte die einstufige Extraktion von Fichtenrinden unter Beimischung von unterschiedlichen Anteilen an Spanplatten. Die Spanplatte wurde zu diesem Zweck mittels einer Hammermühle (Elektra VS 1N) zerkleinert; die weitere Verfahrensweise zur Extraktion wurde bereits oben beschrieben. Nach dem Abfiltrieren der Extrakte mittels eines Siebs mit der Maschenweite von 0,063mm wurden jeweils Ausbeute, Reaktivität gegenüber Formaldehyd, pH-Wert und Pufferkapazität der Extrakte bestimmt (Tab. 6.4). Abb. 6.2 zeigt eine extrahierte Mischung aus Fichtenrinden und Spanplatten nach ihrer Kompostierung

Tab. 6.4: Stiasny-Zahl, pH-Wert, Pufferkapazität und Ausbeute bezogen auf den Anteil der Rinde (atro) unter Variation der Zugabe von Gebrauchtspanplatte von 0% bis 50%. Alle Extraktionen wurden mit einem Alkaligehalt von 3,33% bezogen auf Feststoff (atro) durchgeführt. Das Flottenverhältnis fest : flüssig betrug 1 : 10.

Feststoffanteil der Spanplatte	Ausbeute an Extraktstoffen bezogen auf atro Rinde	Stiasny-Zahl der Extrakte	pH-Wert der Extrakte	Pufferkapazität der Extrakte in mmol HCL/100g Extrakt
0%	36,2%	67,46	7,82	8,43
10%	36,2%	67,78	8,10	10,66
20%	37,6%	65,50	8,24	12,46
30%	38,3%	65,62	7,99	8,27

Tab. 6.4: (Fortsetzung)

Feststoffanteil der Spanplatte	Ausbeute an Extraktstoffen bezogen auf atro Rinde	Stiasny-Zahl der Extrakte	pH-Wert der Extrakte	Pufferkapazität der Extrakte in mmol HCL/100g Extrakt
40%	41,3%	63,79	8,24	12,60
50%	44,4%	60,27	8,26	14,08

6.4.1.1 Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte

Tab. 6.4 zeigt die Veränderung sowohl des Extraktstoffgehalts als auch der Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd unter schrittweise Steigerung des Spanplattenanteils von 0% auf 50%. Wird die Extraktstoffausbeute auf den Rindenanteil (atro) bezogen, steigen die Extraktstoffausbeuten mit zunehmendem Spanplattengehalt der Extraktionsflotten deutlich an, während die Reaktivitäten der Extrakte gegenüber Formaldehyd nur geringfügig abfallen. Hieraus kann geschlossen werden, dass die löslichen Anteile der Spanplattenfragmente zum einen die Gesamtausbeute an Extrakten erhöhen, zum anderen die Reaktivität der Extrakte nur geringfügig vermindern. Die Vermutung liegt nahe, dass sie selbst eine Reaktivität gegenüber Formaldehyd zeigen.

6.4.1.2 pH-Wert und Pufferkapazität

Bei allen Extrakten lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den pH-Werten der Extrakte und den Mischungsverhältnissen von Fichtenrinde zu Spanplattenfragmenten feststellen. Die aciden Pufferkapazitäten der Extrakte korrelieren mit den entsprechenden pH-Werten; es besteht jedoch kein erkennbarer Zusammenhang zwischen den aciden Pufferkapazitäten der Extrakte und dem Mischungsverhältnissen der Ausgangsmaterialien.



Abb. 6.2: Extrahierte Fichtenrinde in Abmischung mit thermohydrolytisch aufgeschlossenen Spanplatten nach ihrer Kompostierung

6.4.2 Einstufige Extraktion von MDF und Fichtenrinden

Zur einstufigen Extraktion von Mischungen aus Fichtenrinden und MDF wurde wie in Kap. 6.4.1 beschrieben vorgegangen. Nach dem Abfiltrieren konnten die Extrakte jeweils hinsichtlich Ausbeute an Extraktstoffen, Reaktivität gegenüber Formaldehyd, pH-Wert und Pufferkapazität untersucht werden. In Tab. 6.5 werden die Ergebnisse der Extraktuntersuchungen vorgestellt. Abb. 6.3 zeigt eine extrahierte Mischung aus Fichtenrinden und Holzfasern nach ihrer Kompostierung.

Tab. 6.5: Stiasny-Zahl, pH-Wert, Pufferkapazität und Ausbeute bezogen auf den Anteil der Rinde (atro) unter Variation der Zugabe von Gebraucht-MDF von 0% bis 50%. Alle Extraktionen wurden mit einem Alkaligehalt von 3,33% bezogen auf Feststoff (atro) durchgeführt. Das Flottenverhältnis fest : flüssig betrug 1 : 1.

Feststoffanteil der MDF	Ausbeute an Extraktstoffen bezogen auf atro Rinde	Stiasny-Zahl der Extrakte	pH-Wert der Extrakte	Pufferkapazität der Extrakte in mmol HCL/100g Extrakt
0%	33,9%	67,2	7,95	7,48
10%	35,1%	60,4	8,29	9,31
20%	37,5%	63,0	8,42	10,89
30%	40,1%	60,9	8,43	12,67
40%	43,8%	58,9	8,51	13,20
50%	53,6%	55,8	8,57	13,53

6.4.2.1 Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte

Bei der einstufigen Hydrolyse von MDF-Fragmenten und Fichtenrinde lassen sich ähnliche Schlussfolgerungen wie in Kap. 6.4.1 bezüglich der Extraktstoffausbeute und Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd ziehen. Allerdings ist die mit einer Erhöhung des MDF-Anteils einhergehende Zunahme der Extraktstoffausbeute als auch die Abnahme der Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd ausgeprägter als bei den Extraktionen unter dem anteiligen Einsatz von Spanplattenfragmenten. Vermutlich hängt dies mit dem höheren Bindemittelanteil der MDF-Fragmente (ca. 14,5%) - im Vergleich zu ca. 10% Bindemittelgehalt der Spanplatte - zusammen.

6.4.2.2 pH-Wert und Pufferkapazität

Wiederum korreliert der pH-Wert mit der aciden Pufferkapazität, ansonsten lassen sich keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen pH-Wert oder Pufferkapazität und den übrigen Parametern erkennen.



Abb. 6.3: Extrahierte Mischung aus Fichtenrinde und Holzfasерplatten nach ihrer Kompostierung

6.5 Vergleich zwischen dem zweistufigen und dem einstufigen Aufschlussverfahren von Fichtenrinden und Gebrauchtplatten

Bei einer vergleichenden Betrachtung der beiden Aufschlussverfahren lassen sich mit dem einstufigen Verfahren, von einem bestimmten Mischungsverhältnis Gebrauchtplatte zu Rinde an, bessere Extraktstoffausbeuten erzielen. Beispielsweise erhöht sich bei einem Spanplattenanteil von 30% die Extraktstoffausbeute im Vergleich zum zweistufigen Aufschlussverfahren um ca. 15%. Dies hängt vermutlich mit der unterschiedlichen Reaktivität der gelösten Bindemittelanteile zusammen. Beim zweistufigen Verfahren lässt sich nach dem Plattenaufschluss beobachten, dass sich

aus den gelösten Bindemittelfragmenten im Hydrolysat nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag bildet. FLEISCHER (2001) konnte bei Versuchen zur Thermohydrolyse von UF-Harz nach langen Aufschlusszeiten ebenfalls die Bildung eines Niederschlags beobachten, der in seiner Zusammensetzung einem hochpolymeren UF-Harz entspricht. Beim einstufigen Verfahren haben die frisch gebildeten Bindemittelfragmente dagegen die Möglichkeit in situ mit den Rindeninhaltsstoffen zu reagieren. Zusätzlich erhöht die Anwesenheit von Alkali während der Extraktion die Löslichkeit von Holzinhaltsstoffen aus dem Plattenmaterial. Dies führt zu erhöhter Ausbeute aus dem Rinden-Gebrauchtplattengemischen.

Wie schon beim zweistufigen Verfahren verringern sich durch einen Verzicht auf die Zugabe von Alkali beim einstufigen Aufschluss von Fichtenrinden und Gebrauchtplatten die Extraktstoffausbeute und die Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd deutlich.

6.6 Bestimmung der Viskosität ausgewählter Extraktstofflotten

Die Viskosität (Zähflüssigkeit) beschreibt den inneren Widerstand einer Flüssigkeit gegen eine äußere Krafteinwirkung. Sie ist für die Verarbeitung von Bindemittelansätzen von großer Bedeutung, da die Bindemittel nur in einem bestimmten Viskositätsbereich manipulierbar sind. Nach Angaben von JUNG (1988) liegt die Viskosität von synthetischen Harzen im Durchschnitt zwischen 300 und 900mPas.

Ziel dieses Untersuchungsabschnitts war es, die Viskosität von Bindemittelansätzen zu bestimmen, die zu 80% aus dem handelsüblichen Quebrachoholzextrakt Colatan GT 5 und zu 20% aus Fichtenrindenextrakt bestanden. Bei der Auswahl der Herstellungsbedingungen der Extrakte dienten die vorangegangenen Untersuchungen als Orientierung. Im Einzelnen wurden für diese Untersuchungen ein Fichtenrindenextrakt, der ausschließlich mit Wasser unter Zugabe von 3,33% NaOH bez. auf Rinde atro hergestellt wurde, und zwei Extrakte, die aus 75% Fichtenrinde und jeweils 25% Span- bzw. Faserplatte unter Zugabe von 3,33% NaOH bez. auf Feststoff atro gewonnen wurden, ausgewählt.

Die Extrakte wurden jeweils in einem 50l fassenden Autoklav (Fa. Zirbus) bei einer Temperatur von 130°C im einstufigen Verfahren aus dem entsprechenden Ausgangsmaterial hergestellt. Das Flottenverhältnis (fest : flüssig) betrug 1 : 10. Nach einer Aufheizphase wurde diese Temperatur für 60 Min. konstant gehalten; derweil führte der Autoklav Rotationsbewegungen aus. Vor dem Beginn der Aufheizphase wurde der Autoklav evakuiert. Nach dem Extraktionsvorgang wurden die Extrakte mittels eines Siebes der Maschenweite von 0,063mm gefiltert und bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht (Tab. 6.6). Anschließend wurden die Extrakte mit Hilfe eines Vakuum-Rotationsverdampfers der Fa. Büchi (Rotavapor R-153) auf einen Feststoffgehalt von ca. 30% eingengt.

Tab. 6.6: Zusammensetzung der zu extrahierenden Feststoffgemische, Ausbeute an Extraktstoffen, Stiasny-Zahl, pH-Wert und Pufferkapazität der Extrakte.

Zusammensetzung des zu extrahierenden Feststoffs	Ausbeute an Extraktstoffen bezogen auf Rinde atro	Stiasny-Zahl der Extrakte	pH-Wert der Extrakte	Pufferkapazität der Extrakte in mmol HCL/100g Extrakt
100% Fichtenrinde, 3,33% NaOH	38,6%	65,5	8,49	29,43
75% Fichtenrinde, 25% MDF, 3,33% NaOH	38,7%	61,3	8,44	12,73
75% Fichtenrinde, 25% Spanplatte, 3,33% NaOH	37,4%	63,3	8,27	11,34

Zur Herstellung der Bindemittelflotten wurden die Extrakte jeweils mit dem Quebrachoholzextrakt in Lösung gebracht, so dass eine 45%ige Lösung mit einem Verhältnis von Quebrachoholzextrakt zu Fichtenrindenextrakt von 80 : 20 entstand. Der pH-Wert der Flotte wurde durch Zugabe von 45%iger NaOH-Lösung auf einen Wert von 8,5 eingestellt. Als Referenz diente ein Extrakt aus 100% Quebrachotannin. Tab. 6.7 fasst die Zusammensetzung der Bindemittelflotten für die Bestimmungen ihrer Viskositäten zusammen.

Tab. 6.7: Zusammensetzung der Extraktflotten für die Viskositätsbestimmung

Bezeichnung	QUE	QUE/FI	QUE/(FI/Span),	QUE/(FI/MDF)
Feststoffgehalt	45%	45%	45%	45%
pH-Wert	8,5	8,5	8,5	8,5
Quebra- choextraktanteil	100%	80%	80%	80%
Fichtenrinden- extraktanteil	-	20% (hergestellt durch Extraktion mit einem Flottenverhältnis von 1 zu 10, unter Zugabe von 3,33% NaOH)	20% (hergestellt durch Extraktion einer Mischung aus 75% Fichtenrinde und 25% Spanplatte, Flottenverhältnis 1 zu 10. unter Zugabe von 3,33% NaOH)	20% (hergestellt aus einer Mischung von 75% Fichtenrinde und 25% MDF, Flottenverhältnis 1 zu 10, unter Zugabe von 3,33% NaOH)

Die Bestimmung der Viskositäten dieser Extraktflotten erfolgte in einem Temperaturbereich von 25°C bis 55°C. Das Probevolumen der jeweiligen Extraktstoffabmischung betrug 400ml. Die Messungen wurden mit dem Rotationsviskosimeter Visko-Tester 7 L der Fa. HAAKE und den dazugehörigen Spindeln L2, L3 und L4 bei einer Drehzahl von 50U/min⁻¹ durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde jeweils ein Probevolumen von 400ml der Bindemittelflotte in einem Wasserbad kontinuierlich von 25°C auf 55°C erwärmt. Während des Temperaturanstiegs der Flotte fanden jeweils 10 Viskositätsmessungen statt.

Abb. 6.4 und Abb. 6.5 zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchung. Die einzelnen Messwerte der Viskositätsbestimmung sind dort in einem zweidimensionalen Koordinatensystem gegen die jeweilige Temperatur aufgetragen und durch Einfügen von Trendlinien über den gesamten Temperaturbereich von 25°C bis 55°C interpoliert.

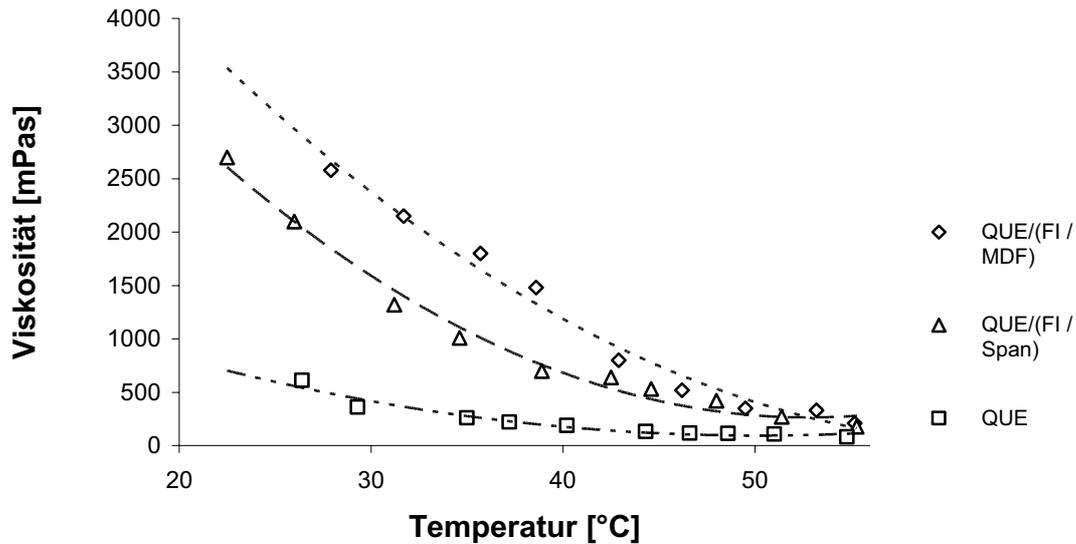


Abb. 6.4: Viskositäten der Bindemittelflotten QUE, QUE(FI/Span) und QUE/(FI/MDF) über einen Temperaturbereich von 25°C bis 55°C

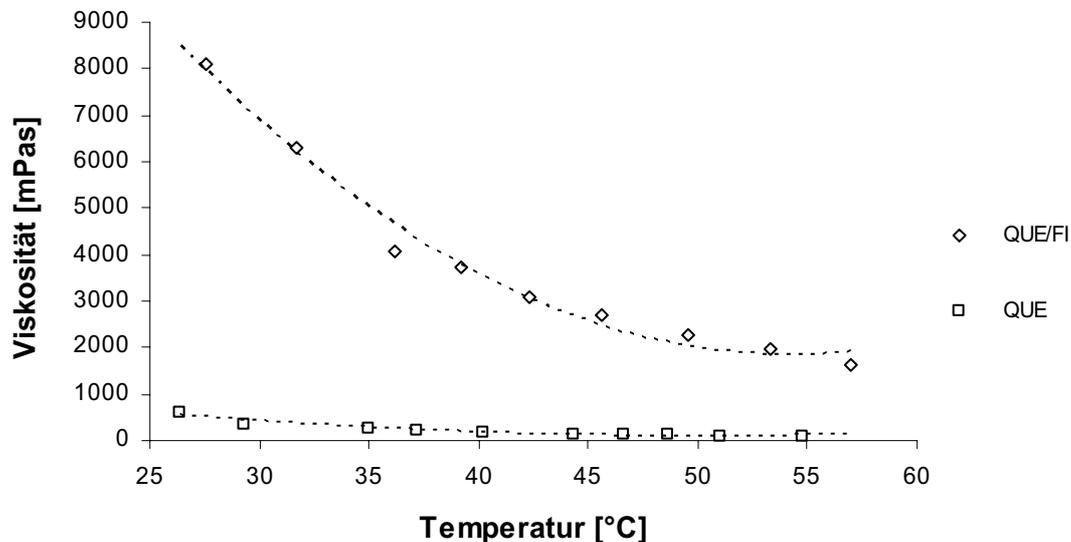


Abb. 6.5: Viskositäten der Bindemittelflotten QUE/FI und QUE über einen Temperaturbereich von 25°C bis 55°C

Die Referenzextraktflotte QUE weist die niedrigste Viskosität auf (Abb. 6.4). Mit einem Wert von etwa 600mPas genügt diese Extraktflotte bereits bei Zimmertemperatur den Anforderungen an eine industrielle Verarbeitung. Bei den Extraktflotten QUE (FI/Span, NaOH) und QUE (FI/MDF, NaOH) ist eine Erwärmung auf eine

Temperatur von etwa 45°C erforderlich, um die Viskosität von 3500mPas bzw. 2700mPas bei 25°C auf industrieverträgliche 700mPas herabzusetzen (Abb. 6.4).

Die Extraktflotte QUE/FI weist bei 25°C eine Viskosität von ca. 9000mPas auf. Selbst bei einer Erwärmung auf 55°C liegt die Viskosität dieser Bindemittelflotte mit 2000mPas außerhalb des für eine industrielle Anwendung notwendigen Viskositätsbereichs (Abb. 6.5). Für eine industrielle Anwendung ist diese Extraktstoffflotte ohne weitere Zusätze somit ungeeignet.

In Bezug auf die Viskosität bietet die Zugabe von Gebrauchtplatten zu einer Fichtenrindenextraktion erhebliche Vorteile. Die so hergestellten Extraktstoffflotten lassen sich ohne weitere Zusätze industriell verarbeiten.

6.7 Bestimmung der Gelierzeit ausgewählter Bindemittelflotten

Als Gelierzeit wird der Zeitabschnitt zwischen dem Zeitpunkt der Zugabe eines Härters zu einem Bindemittel und dem Zeitpunkt des Übergangs des Bindemittels vom flüssigen Zustand in den Gel-Zustand verstanden. Sie ist eine wichtige Kennzahl, um das Aushärtungsverhalten und die Gebrauchsdauer eines Bindemittelansatzes zu beurteilen und im Zuge der Holzwerkstoffherstellung die erforderliche Presszeit zu bestimmen. Die Gelierzeit von Tanninformaldehydharzen ist abhängig von der Struktur der Tanninmoleküle, von der Temperatur, dem Feststoffgehalt des Harzes und des Härters, von der chemischen Zusammensetzung des Härters und vom pH-Wert des Harzes (AYLA 1980; DIX UND MARUTZKY 1987a; JUNG 1988 UND OKUM 1999).

Für diese Untersuchung wurden die Gelierzeiten von den Bindemittelflotten QUE, und QUE/(FI/MDF) exemplarisch in Abhängigkeit zum einem von der Temperatur in einem Temperaturbereich von 50°C bis 100°C und zum anderen vom pH-Wert in einem Bereich von 8,5 bis 9,5 bestimmt. Als Härter wurden 10% Formaldehyd bezogen auf Bindemittel fest als 37%ige Lösung verwendet. Es wurden sechs Messungen im Temperaturintervall zwischen 50°C und 100°C durchgeführt. Abb. 6.6 zeigt die Abhängigkeit der Gelierzeit von der Temperatur der Bindemittelflotte. Es wird deutlich, dass die Gelierzeit, wie zu erwarten, mit steigender Temperatur

abnimmt. Bei beiden Bindemittelfloten beträgt die Gelierzeit bei 100°C ca. 84% weniger als bei einer Temperatur von 50°C. Auffällig ist ferner, dass die Bindemittelabmischung QUE/(FI/MDF) den Gelzustand über den gesamten Messbereich um ca. 20% schneller erreicht als die Bindemittelflotte QUE.

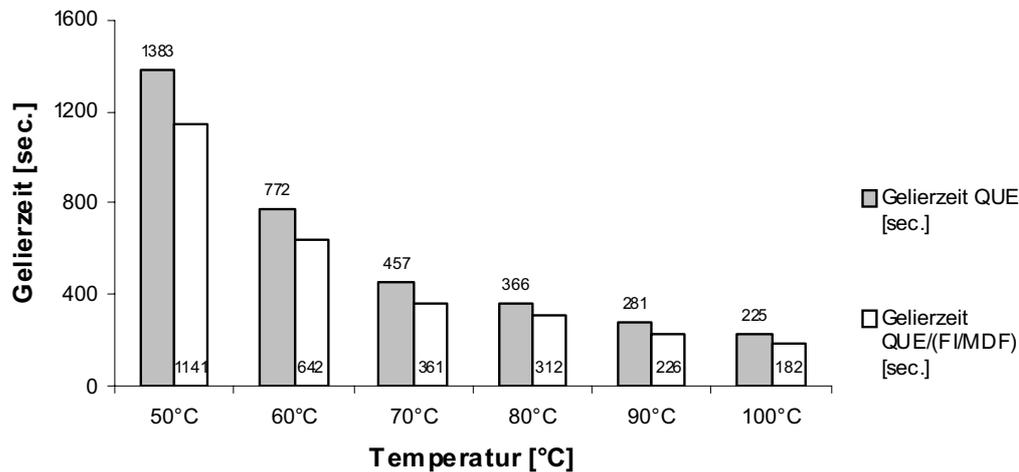


Abb. 6.6: Gelierzeiten der Bindemittelsysteme QUE und QUE/(FI/MDF) in einem Temperaturbereich von 50°C bis 100°C.

Abb. 6.7 zeigt die Abhängigkeit der Gelierzeit der beiden untersuchten Bindemittelfloten vom pH-Wert in einem Bereich von 8,5 bis 9,5. Der pH-Wert der Extraktmischungen wurde für die einzelnen Gelierzeitbestimmungen jeweils durch Zumischung von 45%iger NaOH-Lösung eingestellt. Durch Einfügen von Trendlinien wurden die einzelnen Messpunkte über den untersuchten pH-Bereich der Messung interpoliert. Es zeigt sich (Abb. 6.7), dass sich die Gelierzeiten in einem pH-Bereich von 8,5 bis 9,5 mit zunehmendem pH-Wert verringern. JUNG (1988) stellte bei Gelierzeitbestimmungen von Mimosa- und Quebrachoholzextrakt ebenfalls eine Abhängigkeit der Gelierzeit vom pH-Wert fest. Die Gelierzeit von QUE/(FI/MDF) liegt in diesem pH-Bereich um 10% bis 20% niedriger als die von QUE.

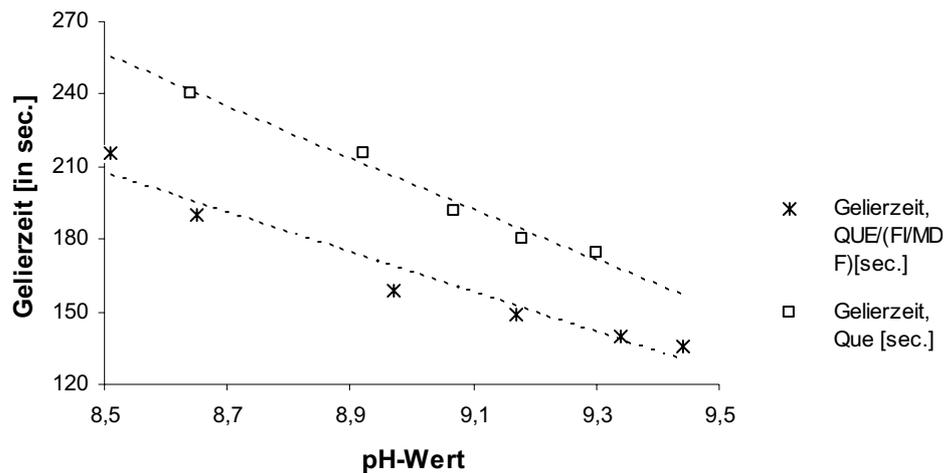


Abb. 6.7: Gelierzeiten der Bindemittel QUE und QUE/(FI/MDF) in Abhängigkeit vom pH-Wert in einem pH-Bereich von 8,5 bis 9,5

Aus den Ergebnissen der Gelierzeitbestimmungen lässt sich schließen, dass die Gelierzeit bei beiden Bindemittelfloten QUE und QUE/(FI/MDF) sowohl mit steigender Temperatur als auch mit zunehmendem pH-Wert abnimmt. Der Zusatz von Fichtenrindentannin erhöht die Reaktivität des Quebrachholzextraktes gegenüber Formaldehyd.

6.8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die bisherigen Untersuchungen hatten die Entwicklung von Bindemitteln und Bindemittelzusätzen auf der Basis von Fichtenrindenextrakten zum Ziel. Hierbei sollten Rückstände aus der Span- und Faserplattenindustrie als Formaldehyd- und Harnstoffquelle und die Rinden als Quelle für Polyphenole (Tannine) dienen. Im Hinblick auf die Herstellung von Fichtenrindenextrakten stellte sich Folgendes heraus:

1. Die für diese Untersuchungen verwendeten Fichtenrinden weisen einen für diese Baumart überdurchschnittlich hohen Extraktstoffgehalt mit hoher Reaktivität auf.

2. Der Zusatz von Alkali steigert die Extraktstoffausbeuten aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Extraktionen enorm, ohne sich nachteilig auf die Reaktivität der Extrakte auszuwirken.
3. Die höchsten Ausbeuten an Extraktstoffen bei guter Reaktivität werden durch einstufige Extraktion von Rinde und Gebrauchtplatten erreicht, wobei sich MDF im Vergleich zu Spanplatte diesbezüglich als wirksamer erweist.
4. Der Zusatz von Gebrauchtplatten zu den im alkalischen pH-Bereich durchgeführten Fichtenrindenextraktionen erniedrigt die Viskosität von tanninhaltigen Bindemittelflotten, die anteilig mit diesen Extrakten hergestellt wurden, erheblich.
5. Die Reaktivität von quebrachotanninhaltigen Bindemittelflotten lässt sich durch Zusatz von Fichtenrindenextrakt steigern.

7 Herstellung von PF-Harz-gebundenen Spanplatten unter Zusatz von Fichtenrindenextrakten

In vorherigen Untersuchungen wurden Fichtenrindenextrakte unter Verwendung von Hydrolysat aus gebrauchten Span- bzw. Faserplatten hergestellt und hinsichtlich Reaktivität und Ausbeute optimiert. Eine Verwendungsmöglichkeit dieser Extrakte ist der Ersatz von Quebrachoholzeextrakt in tanninhaltigen Bindemittelfloten für die Holzwerkstoffindustrie.

OKUM (1999) untersuchte sowohl tanningebundene Spanplatten, bei denen bis zu 40% des Quebrachotannins durch Fichtenrindenextrakt ersetzt wurden, als auch tanningebundene MDF, die u. a. auch mit 100% Fichtenrindenextrakt hergestellt wurden. DIX ET AL. (1998) stellten fest, dass sich bei der Herstellung von tanninhaltigen Holzspanplatten bzw. MDF Teile des Quebrachotannins durch Fichtenrindenextrakte ersetzen lassen, ohne dass die physikalisch-technologischen Eigenschaften der hergestellten Platten wesentlich beeinträchtigt werden (Tab. 7.1).

Tab. 7.1: Physikalisch-technologische Eigenschaften von mit Quebrachotannin bzw. Quebrachotannin/Fichtenrindenextrakt hergestellten Spanplatten bzw. MDF (DIX ET AL. 1998)

hergestellter Holzwerkstoff	Quebrachotannin [%]	Fichtenrindenextrakt ¹ [%]	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Querzugfestigkeit [N/mm ²]		Dickenquellung ² 24h [%]
				V 20	V 100	
Spanplatte	100	0	26,0	0,85	0,23	12,8
	80	20	26,1	0,88	0,22	12,2
MDF	100	0	47,4	1,15	0,56	15,4
	50	50	46,3	1,20	0,31	18,5

¹ Extraktionsmittel: Wasser

² Bei der Herstellung der Platten wurde kein Hydrophobierungsmittel eingesetzt

In der Bundesrepublik Deutschland werden zur Zeit sowohl Spanplatten als auch MDF hergestellt, die TF-Harze als Bindemittel enthalten. Aber auch der teilweise Ersatz von Phenolformaldehydharz durch Fichtenrindenextrakte ist denkbar, zumal

sowohl PF-Harze als auch Tanninformaldehydharze auf der Basis von Fichtenrindenextrakten im alkalischen pH-Bereich aushärten. PF-Harze sind weitgehend hydrolysebeständig und werden beispielsweise zur Herstellung von Spanplatten eingesetzt, die für die Anwendung im Feuchtbereich vorgesehen sind.

Ziel des dritten Untersuchungsteils ist es festzustellen, inwieweit sich der Ersatz von PF-Harz durch Fichtenrindenextrakt auf die Festigkeitseigenschaften von PF-Harzgebundenen Spanplatten auswirkt.

7.1 Herstellung der Spanplatten

Für die folgenden Untersuchungen wurden im Labormaßstab einschichtige Spanplatten aus industrieüblichen Mittelschichtspänen hergestellt. Vor der Beleimung wurden die Holzspäne im Trockenschrank (Memmert Mod. 800) bei 70°C bis zu einem Feuchtegehalt von ca. 5% getrocknet. Als Bindemittel für die Spanplatten diente PF-Harz des Typs Bakelite 1842 HW. Hierbei handelt es sich um ein Harz, das industriell zur Verleimung in der Mittelschicht eingesetzt wird. Es wurden Referenzplatten mit PF-Harz als alleiniges Bindemittel hergestellt und Platten, bei denen das PF-Harz zu jeweils 10% und 15% durch Fichtenrindenextrakte ersetzt wurde. Die Extrakte wurden bei einer Temperatur von 70° unter Zugabe von 1% NaOH bez. auf atro Feststoffgehalt hergestellt. Sie wiesen folgende Eigenschaften auf (Tab. 7.2):

Tab. 7.2: Ausbeute, Stiasny-Zahl (Reaktivität gegenüber Formaldehyd), pH-Wert und Pufferkapazität der Fichtenrindenextrakte. Die Extrakte dienen in Abmischung mit PF-Harz zur Herstellung von einschichtigen Spanplatten.

Ausbeute an Extraktstoffen bez. auf atro Rinde	Stiasny-Zahl der Extrakte	pH-Wert der Extrakte	Pufferkapazität der Extrakte in mmol NaOH/100g Extrakt
37,1%	55,1	6,96	-*

* wurde nicht bestimmt, da der pH-Wert der Extrakte nahe am Neutralpunkt liegt

Die Beleimung und die Benetzung der Holzspäne mit Hydrophobierungsmittel erfolgten in einer Beleimungstrommel (Eigenbau) mit einem Volumen von ca. 1,2m³. Das Bindemittel bzw. das Hydrophobierungsmittel wurde mittels einer luftdruckgesteuerten Spritzdüse (Optima ATM II O) aufgebracht. Die Beleimungstrommel rotierte während des Beleimvorganges um die feststehende Spritzdüse. Zunächst wurden die auf 40% Feststoffgehalt eingeeengten Fichtenrindenextrakte in Abmischung mit dem Hydrophobierungsmittel aufgebracht. In einem zweiten Schritt erfolgte die Beleimung der Späne mit dem PF-Harz.

Das beleimte Spanmaterial kam anschließend in einen Streukasten (45cm x 45cm Kantenlänge) und wurde mittels einer pneumatischen Presse zu einem Spankuchen verdichtet. Der Heißpressvorgang erfolgte in einer Laborpresse (Joos HP-S 200). Die Solldicke der Spanplatten wurde durch entsprechende Distanzleisten (20mm) festgelegt; der Pressdruck betrug 70bar. Im Einzelnen wurden die Spanplatten unter folgenden Bedingungen hergestellt:

Anzahl Varianten:	3 (0%, 10% und 15% Fichtenrindenextraktanteil)
Plattenanzahl:	2 Platten / Variante
Plattenaufbau:	einschichtig
Soll-Rohdichte:	700kg/m ³
Plattenformat:	450mm x 450mm (unbesäumt), 410mm x 410mm (besäumt)
Plattendicke:	20mm ungeschliffen, ca. 19mm geschliffen
Bindemittel:	PF-Harz Bakelite 1842 HW, Fichtenrindenextrakt
Feststoffgehalt:	PF-Harz: 48%, Fichtenrindenextrakt: 40%
Anteil Fichtenrindenextrakt:	0%, 10%, 15%
Bindemittelaufwand:	8% (Festharz bez. auf Späne atro)
Härter:	Kaliumcarbonat 6% bez. auf Phenolformaldehydharz fest
Hydrophobierungsmittel:	Sasol 560, 1,2% bez. auf Bindemittel fest
Presstemperatur:	200°C
Presszeit:	14 sec/mm + Pressenschließzeit

Nach dem Pressvorgang wurden die Spanplatten geschliffen und besäumt. Nach dem Ausformen und Klimatisieren der Probekörper bei 20°C und 65% relativer Luftfeuchte kam es zur Prüfung folgender physikalisch-technologischer Eigenschaften der Platten:

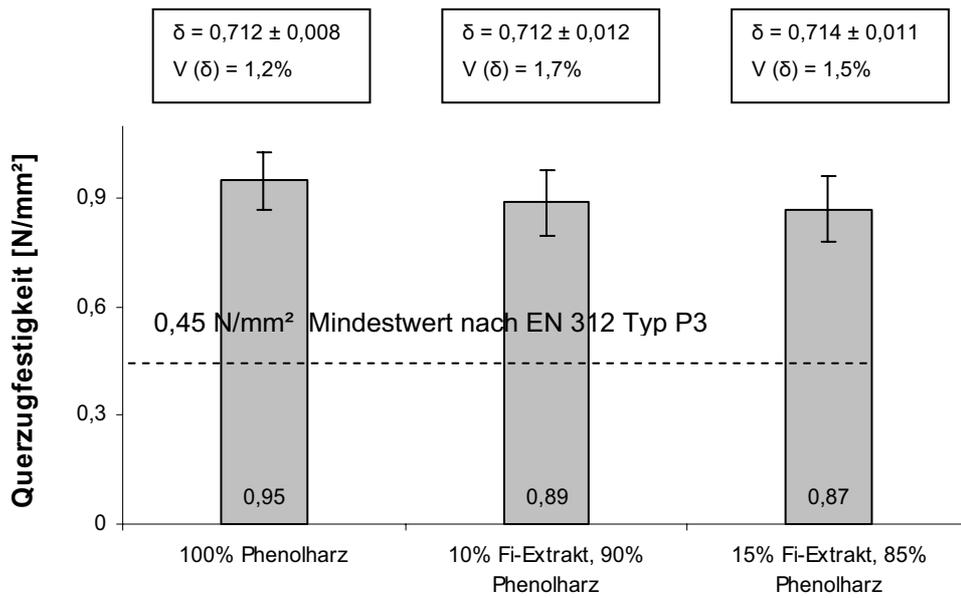
- Bestimmung des Feuchtgehalts (EN 322),
- Bestimmung der Rohdichte (EN 323)
- Bestimmung der Querkzugfestigkeit (EN 319),
- Bestimmung der Kochquerkzugfestigkeit (EN 1087-1)
- Bestimmung der Dickenquellung (EN 317),
- Bestimmung der Wasseraufnahme (DIN 52351),

7.2 Eigenschaften der mit PF-Harz und mit PF-Harz in Abmischung mit Fichtenrindenextrakt als Bindemittel hergestellten Spanplatten

Die Feuchte der Spanplatten liegt bei ca. 10%; die Dichte aller Prüfkörper zwischen 710kg/m³ und 720kg/m³. In Abbildung 7.1 bis 7.4 sind Querkzugfestigkeit, Kochquerkzugfestigkeit, Dickenquellung nach 2h und 24h und das Wasseraufnahmevermögen nach 2h und 24h der jeweiligen Prüfkörper dargestellt.

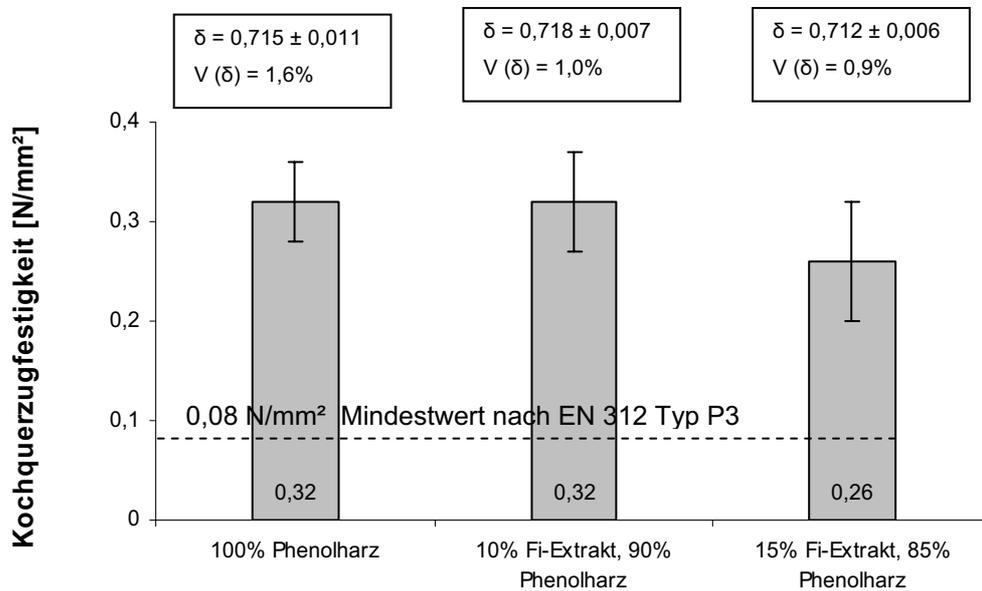
7.2.1 Querkzugfestigkeit und Kochquerkzugfestigkeit

Aus den Abbildungen 7.1 und 7.2 ist zu ersehen, dass der 15%ige Ersatz des PF-Harzes durch Fichtenrindenextrakt sowohl die Querkzugfestigkeit (von 0,95N/mm² auf 0,87N/mm²) als auch die Kochquerkzugfestigkeit (von 0,32N/mm² auf 0,26N/mm²) der Spanplatte geringfügig vermindert. Die unter Einsatz von Fichtenrindenextrakt hergestellten Spanplatten erfüllen jedoch deutlich die Mindestanforderungen an die Querkzugfestigkeit und die Querkzugfestigkeit nach Kochprüfung von 20mm dicken Spanplatten für die nichttragende Anwendung im Feuchtbereich (P3 Platten gemäß EN 312).



Bindemittel

Abb. 7.1: Durchschnittliche Querzugfestigkeit von Spanplatten, gebunden jeweils mit 100% PF-Harz, 90% PF-Harz und 10% Fichtenrindenextrakt sowie 85% PF-Harz und 15% Fichtenrindenextrakt



Bindemittel

Abb. 7.2: Durchschnittliche Kochquerzugfestigkeit von Spanplatten, gebunden jeweils mit 100% PF-Harz, 90% PF-Harz und 10% Fichtenrindenextrakt sowie 85% PF-Harz und 15% Fichtenrindenextrakt

7.2.2 Dickenquellung und Wasseraufnahme

Dickenquellung und Wasseraufnahme der Spanplatten nach 2h Wasserlagerung werden durch den Fichtenrindenextrakt kaum beeinflusst. Nach 24-stündiger Wasserlagerung sind jedoch die Dickenquellungs- und Wasseraufnahmewerte der Fichtenrindenextrakt enthaltenden Spanplatten etwas erhöht (Abbildungen 7.3 und 7.4). Die Quellwerte (nach 24h Wasserlagerung) der mit PF-Harz und der mit PF-Harz/Fichtenrindenextrakt-Abmischungen hergestellten Spanplatten liegen zwischen 18% und 26% über dem in der Norm EN 312 P3 angegebenen Höchstwert für Spanplatte für die nichttragende Anwendung im Feuchtbereich. Erfahrungsgemäß verbessern sich die Quellwerte bei einem industrieüblichen mehrschichtigen Plattenaufbau.

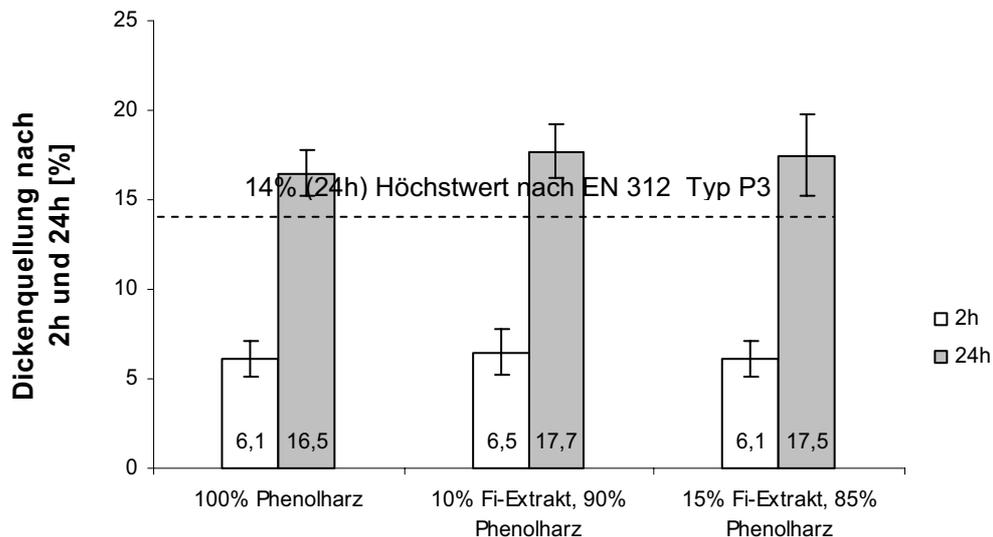


Abb. 7.3: Durchschnittliche Dickenquellung gemessen nach 2h und 24h von Spanplatten, gebunden jeweils mit 100% PF-Harz, 90% PF-Harz und 10% Fichtenrindenextrakt sowie 85% PF-Harz und 15% Fichtenrindenextrakt

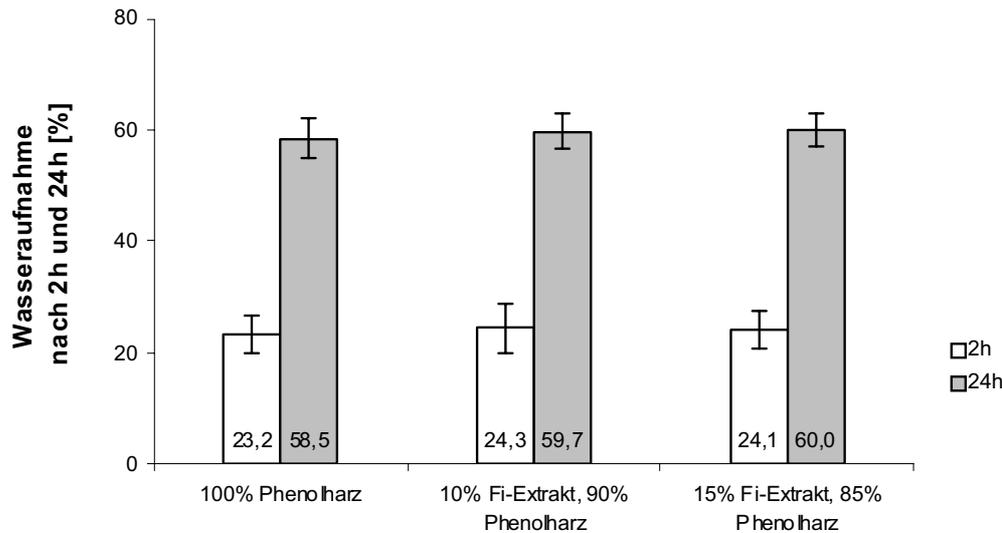


Abb. 7.4: Durchschnittliche Wasseraufnahme gemessen nach 2h und 24h von Spanplatten, gebunden jeweils mit 100% PF-Harz, 90% PF-Harz und 10% Fichtenrindenextrakt sowie 85% PF-Harz und 15% Fichtenrindenextrakt

Insgesamt verdeutlichen die Ergebnisse, dass das PF-Harz bis zu etwa 15% durch Fichtenrindenextrakt ersetzt werden kann, ohne dass die physikalisch-technologischen Eigenschaften der hergestellten Platten signifikant beeinträchtigt werden.

7.3 Bau einer kontinuierlichen Extraktionsanlage im Pilotmaßstab

Im Jahr 2005 wurde im Rahmen des Projektes „Bindemittel und Bindemittelzusatz aus Abfallstoffen der Holzindustrie“ auf dem Gelände der Fa. Lud. Kuntz GmbH in Morbach unter Mitwirkung des Instituts für Holzbiologie und Holztechnologie in Göttingen eine Extraktionsanlage für Fichtenrinden im Pilotmaßstab geplant, errichtet und in Betrieb genommen.

7.3.1 Ausführung der Extraktionsanlage

Den Kern der Extraktionsanlage bilden drei unterschiedlich lange Förderschnecken die annähernd U-förmig in einer Halle montiert sind (Abb. 7.5). Die Förderschnecken

sind wasserdicht gekapselt, so dass es möglich ist Rinde und Extraktionsflüssigkeit zu transportieren. Sie wurden dergestalt angeordnet, dass sie Rinde unter ständiger Durchmischung mit Extraktionsflüssigkeit von ca. 30cm auf eine Höhe von ca. 200cm befördern. Das obere Ende von Schnecke I bzw. II ist jeweils mit dem unteren Ende von Schnecke II bzw. III verbunden, so dass ein kontinuierlicher Materialtransport vom Einfüllschacht der ersten Schnecke bis zum Auswurf von Schnecke III ermöglicht wird.

Jede Schnecke ist in drei Zonen unterteilt: eine Transportzone, die dem intensiven Durchmischen von Rinde und Flüssigkeit dient, eine Entwässerungszone, in der die Extrakte weitgehend von der Rinde getrennt werden und eine Auswurfzone, von der die entwässerte Rinde in die nächste Schnecke gelangt bzw. nach dem Durchlauf durch die drei Schnecken der Weiterverarbeitung zugeführt wird. Als Puffer steht für die Extrakte aus Schnecke II und III jeweils ein beheizbarer Edelstahlbehälter zur Verfügung.

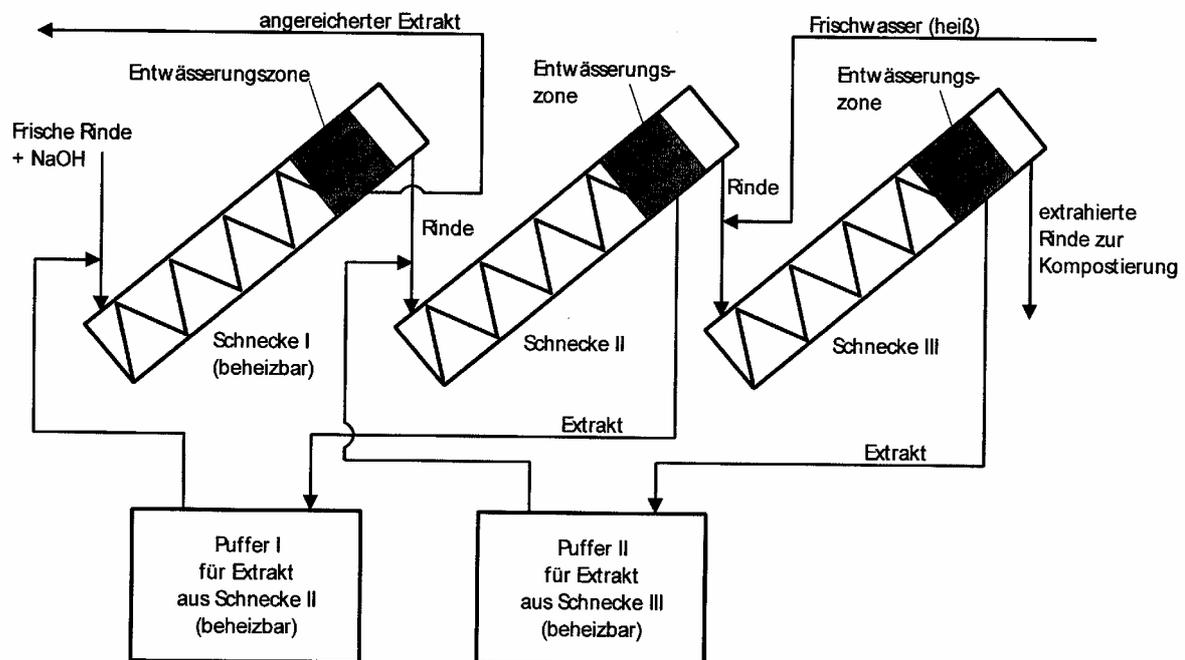


Abb. 7.5: Prinzipskizze der im Pilotmaßstab errichteten kontinuierlichen Extraktionsanlage auf dem Werksgelände der Fa. Kuntz

7.3.2 Funktionsweise der Extraktionsanlage

Die Extraktion verläuft folgendermaßen: Schnecke I wird über den Einfüllschacht mit frischer Rinde und dem Extrakt aus Schnecke II beschickt. Die Extraktion erfolgt unter Zugabe von ca. 1% NaOH bezogen auf Rinde atro. Der Antrieb der Schnecke wird jeweils so eingestellt, dass die Rinde langsam in Richtung Entwässerungszone transportiert wird. In der Entwässerungszone wird die Rinde weitgehend von den Extrakten getrennt; der angereicherte Extrakt gelangt zunächst in ein Sichtbecken, in dem Schwebstoffe und Sand abgetrennt werden und kann anschließend als Bindemittelzusatz für die Spanplattenproduktion verwendet werden.

Über den Auswurf von Schnecke I gelangt das Rindenmaterial in den Einfüllschacht von Schnecke II. Hier wird dem bereits in Schnecke I extrahierten Rindenmaterial zusätzlich Extrakt aus dem Puffer II aus Schnecke III zugesetzt. Wiederum wird das Material Richtung Entwässerungszone transportiert und gelangt anschließend weitgehend entwässert in den Einfüllschacht von Schnecke III. Der Extrakt aus Schnecke II wird in den Puffer I gepumpt.

In Schnecke III werden aus der Rinde mit heißem Abwasser aus der Spanplattenproduktion Reste von Extraktstoffen und Alkali ausgewaschen. Der Extrakt gelangt aus der Entwässerungszone in den Puffer II. Die extrahierte und gewaschene Rinde kann der weiteren Verarbeitung zugeführt werden.

Experimenteller Teil

8 Untersuchungen im Zusammenhang mit den Aufschlüssen von Span- bzw. Faserplatten

8.1 Bestimmung des Feuchtegehalts

Die Feuchte der Proben wurde in Anlehnung an DIN EN 322 ermittelt. Hierzu wurden die Proben zunächst auf 0,001g genau gewogen. Anschließend wurden sie bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C gedarrt und nach dem Abkühlen im Exsikkator erneut gewogen. Aus den beiden Werten ließ sich die Feuchte, in Prozent bezogen auf das Trockengewicht, nach folgender Formel berechnen:

$$u [\%] = \frac{(m_u - m_0) \times 100}{m_0}$$

u = Feuchtegehalt der Proben [%] bez. auf Trockenmasse

m_u = Masse der Proben vor dem Trocknen

m_0 = Masse der Proben nach dem Trocknen

8.2 Bestimmung des Stickstoffgehalts

Die Bestimmung des Stickstoffgehalts der Proben erfolgte nach der von Kjeldahl entwickelten Methode in Anlehnung an das Merkblatt IV/54/73 des VEREINS DER ZELLSTOFF- UND PAPIER-CHEMIKER UND –INGENIEURE (1973).

1g luro Probenmaterial wurde mit 20ml 98%iger Schwefelsäure und zwei Kjeldahl-Tabletten (Merck-Nr. 16469) als Katalysator versetzt und im Aufschlusssystem Kjeldatherm KB 8 S der Fa. Gerhardt bei einer Temperatur von 414°C aufgeschlossen. Anschließend wurde das aufgeschlossene Material mit 50ml ca. 30%iger NaOH-Lösung und 70ml entionisierten Wassers in der Wasserdampf-Destillationsapparatur Vapodest 30 der Fa. Gerhardt beaufschlagt. Das freigesetzte Ammoniak aus dem Aufschlussglas wurde durch Wasserdampf in eine Vorlage von 0,1N Salzsäure

überführt. Durch Titration der Vorlage mit 0,1N NaOH konnte die zur Neutralisation des Ammoniaks verbrauchte Menge an 0,1N Salzsäure erfasst werden. 1ml verbrauchte 0,1N Salzsäure entspricht 1,4mg Stickstoff. In gleicher Weise - jedoch ohne Zugabe von Probenmaterial wurde ein Blindwert ermittelt. Der Stickstoffgehalt ließ sich als arithmetischer Mittelwert einer Doppelbestimmung nach folgender Gleichung bestimmen:

$$Y = \frac{(a - b) \times 0,14}{m}$$

$Y =$ Stickstoffgehalt in % bezogen auf trockene Probe
 $a =$ Verbrauch an 0,1 N Salzsäure beim Versuch in ml
 $b =$ Verbrauch an 0,1 N HCL beim Blindversuch in ml
 $m =$ Trockenmasse der Probe in g

8.3 Bestimmung des Gesamtformaldehydgehalts

Ca. 0,5g Probenmaterial wurden mit 5ml gesättigter Kochsalzlösung und 25ml halbkonzentrierter Phosphorsäure versetzt. Unter diesen Bedingungen wird der Formaldehyd aus dem Harzverbund herausgelöst. Mittels Wasserdampfdestillation wurde der Formaldehyd nun in eine Wasservorlage überführt. Nach Beendigung des Destillationsvorgangs wurde die Wasservorlage in einem 1000ml Messkolben überführt und mit entionisiertem Wasser auf 1000ml aufgefüllt. Die Bestimmung der Formaldehydkonzentration erfolgte anschließend photometrisch (Kap. 8.7). Pro Versuchsreihe gab es einen Blindversuch, der ohne Probenmaterial aber unter ansonsten den gleichen Bedingungen ablief. Die Messungen wurden als Doppelbestimmung durchgeführt.

8.4 Bestimmung des Molverhältnisses Harnstoff zu Formaldehyd

Das Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd ließ sich aus dem Harnstoffgehalt und dem Gesamtformaldehydgehalt der Proben bestimmen. Der Harnstoffgehalt wurde

aus dem Stickstoffgehalt (Kap. 8.2) der Proben errechnet. Harnstoff enthält 46,7% Stickstoff.

8.5 Bestimmung des Bindemittelgehalts

Der Bindemittelgehalt der Proben wurde durch Addition des Stickstoffgehalts und des Gesamtformaldehydgehalts errechnet.

8.6 Bestimmung der Formaldehydabgabe aus Holzspänen und Holzfasern nach der Flaschenmethode

Die Bestimmung der Formaldehydabgabe aus den verschiedenen Spänen und Fasern erfolgte in Anlehnung an die EN 717-3 nach der Flaschenmethode (ROFFAEL 1975, SUNDIN UND ROFFAEL 1991). Zu diesem Zweck wurde von dem Untersuchungsmaterial eine ca. 1,5g atro entsprechende Probe in ein handelsübliches Tee-Ei (aus Stahl) eingewogen und anschließend in eine Polyethylenflasche (WKI-Flasche) mit 50ml entionisierten Wassers gehängt. Die verschlossenen WKI-Flaschen wurden dann für 24h in einem auf 40°C eingestellten Wärmeschrank belassen. Analog wurde für die Ermittlung des Blindwertes zu jeder Versuchsreihe ein leeres Tee-Ei untersucht.

Nach Ablauf der Prüfdauer und der Entnahme des Untersuchungsmaterials wurden die WKI-Flaschen erneut verschlossen, um die vollständige Absorption des Formaldehyds im Wasser zu erreichen. Anschließend erfolgte über die photometrische Bestimmung der Formaldehydkonzentration der Absorptionslösung die Ermittlung der Formaldehydabgabe des Probematerials nach 24h.

8.7 Photometrische Bestimmung der Formaldehydabgabe

Die Formaldehydabgabe des Probematerials nach 24h konnte in Anlehnung an EN 717-3 durch eine quantitative Ermittlung der Formaldehydkonzentration in der

Absorptionslösung ermittelt werden. Hierzu wurden von der Absorptionslösung 10ml in eine Schliffflasche pipettiert und mit 10ml einer 0,04M Acetylacetonlösung und 10ml einer 20%igen Ammoniumacetatlösung versetzt. Anschließend wurden die Proben bei 40°C für 15 Minuten in einem Schüttelwasserbad inkubiert. Nachdem sie unter Lichtausschluss eine Stunde lang abgekühlt waren, wurde die Extinktion der Proben bei einer Wellenlänge von 412nm gegen entionisiertes Wasser photometrisch (Perkin Elmer UV/VIS-Spectrometer Lambda 16) bestimmt. Aus der Extinktion berechnete sich die Formaldehydabgabe der Probe in mg Formaldehyd bezogen auf kg Trockenmasse gemäß folgender Gleichung wie folgt:

$$Y = \frac{(a - b) \times f \times v}{m}$$

$Y =$ Formaldehydabgabe [mg/kg atro Probe]
 $a =$ an der Probe gemessene Extinktion bei 412nm
 $b =$ beim Blindversuch gemessene Extinktion bei 412nm
 $f =$ Steigungsfaktor der Kalibrierungsfunktion [g/ml]
 $v =$ Volumen der Absorptionsflüssigkeit (50ml)
 $m =$ Trockenmasse der Probekörper [g]

Die Messungen wurden jeweils als Doppelbestimmung durchgeführt.

9 Untersuchungen der Hydrolysate aus den Aufschlüssen von Span- und Faserplatten

9.1 Bestimmung des Feststoffgehalts

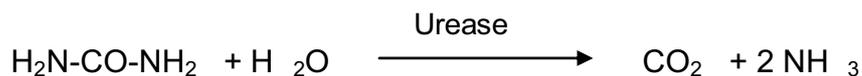
Eine Probe von 50g des jeweiligen Hydrolysats wurde in ein zuvor getrocknetes und ausgewogenes Becherglas eingewogen, bei 103°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend ausgewogen. Der Anteil in Prozent des ausgewogenen Rückstands an dem Probengewicht von 50g wurde als Feststoffgehalt bezeichnet.

9.2 Bestimmung des Stickstoffgehalts

Für die Bestimmung des Stickstoffgehalts wurden die jeweiligen Hydrolysatproben auf einen Feststoffgehalt von ca. 50% bei einer Temperatur von 40°C im Trockenschrank eingengt. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts der Hydrolysate erfolgte anschließend analog zu der in Kap. 8.2 beschriebenen Vorgehensweise.

9.3 Quantitative Harnstoffbestimmung mittels Indophenol-Methode

Der Gehalt an freiem Harnstoff der Hydrolysate aus den Plattenaufschlüssen wurde mittels der Indophenolmethode (BERGMEER 1983) photometrisch bestimmt. Das Prinzip der Methode beruht auf der enzymatischen Hydrolyse des Harnstoffs mit Urease zu Ammoniumverbindungen.



Anschließend wurde die NH_4^+ -Ionen mit Hilfe von Indophenol quantitativ ermittelt (BERGMEER 1983). Zur Durchführung der Methode ist der Ansatz von folgenden Lösungen notwendig:

- I. Urease (2mg/ml)
24mg Urease werden mit 2ml 50%igen Glycerins angerieben; die Mischung wird unter Zugabe von weiteren 10ml 50%igen Glycerins durchmischt.
- II. Harnstoff-Standardlösung (0,5mM)
- III. Phenol-Nitroprussid-Natrium (0,106M Phenol, 0,17 mM Nitroprussid-Natrium)
25mg Nitroprussid-Natrium und 5ml verflüssigtes Phenol werden mit 500ml Wasser gelöst.
- IV. Hypochlorit (11mM NaOCL, 0,125N NaOH)
2,5g NaOH werden in Wasser gelöst und nach dem Hinzufügen von 2,5ml NaOCL-Lösung mit entionisiertem Wasser auf 500ml aufgefüllt.

Für die Bestimmung der Standardlösung werden 0,10ml Urease-Suspension (Lösung I) und 0,20ml Harnstoff-Standardlösung (Lösung II) in einem Reagenzglas vermischt, mit einem Stopfen verschlossen und für 15 Minuten inkubiert. Zur Herstellung der Probenlösung wird das zu untersuchende Hydrolysat im Verhältnis von 1 zu 100 mit entionisiertem Wasser verdünnt. 0,20ml der Probenlösung werden anschließend entsprechend der Standardlösung mit 0,10ml Urease-Suspension versetzt und weiterbehandelt. Anschließend werden zuerst 5,0ml Phenol-Lösung (Lösung III) und danach 5,0ml Hypochlorit-Lösung (Lösung IV) zu den Proben pipettiert. Die Reagenzgläser werden mit einem Stopfen verschlossen, geschüttelt und für 30 Minuten im Schüttelwasserbad stehen gelassen.

Nach Ablauf der Inkubationszeit erfolgt die Messung der Extinktion bei 630nm mit dem Photometer ((Perkin Elmer UV/VIS-Spectrometer Lambda 16). Die Extinktion der Harnstoffstandard-Lösung (Lösung I) wird gegen den Blindwert gemessen. Zur Bestimmung des Blindwertes werden 0,20ml entionisierten Wassers anstelle der Harnstofflösung eingesetzt und wie oben beschrieben verfahren. Die Harnstoffkonzentration der Probe ergibt sich aus:

$$C_{Probe} = \frac{E_{Probe} \times C_{Standard} [mg/ml]}{E_{Standard}}$$

E_{Probe} = Extinktion der Probe

$E_{Standard}$ = Extinktion der Standardlösung

$C_{Standard}$ = Konzentration der Standardlösung [mg/ml]

9.4 Bestimmung des Gesamtformaldehydgehalts

Für die Bestimmung des Gesamtformaldehydgehalts wurden die jeweiligen Hydrolysatproben auf einen Feststoffgehalt von ca. 50% bei einer Temperatur von 40°C im Trockenschrank eingeengt. Die Bestimmung des Gesamtformaldehydgehalts der Hydrolysate erfolgte anschließend analog zu der in Kap. 8.3 beschriebenen Vorgehensweise.

9.5 Bestimmung des Formaldehydgehalts

Zunächst wurden die Hydrolysate aus den Span- und Faserplattenaufschlüssen abfiltriert und im Verhältnis von 1 zu 100 verdünnt. Die Bestimmung des Formaldehydgehaltes der Hydrolysate erfolgte anschließend photometrisch entsprechend der in Kap. 8.7 beschriebenen Vorgehensweise.

9.6 Bestimmung des pH-Werts

Der pH-Wert der Proben wurde mittels eines pH-Meters (WTW pH 526) vier Minuten nach Eintauchen der Einstabmesskette bei 20°C ermittelt.

9.7 Bestimmung der Pufferkapazität

20ml Probenflüssigkeit wurden in Abhängigkeit ihres pH-Werts entweder mit einer 0,01N NaOH-Lösung oder einer 0,01N Salzsäure bis zum Neutralpunkt titriert. Für die Titration wurde ein Titriersystem der Fa. Schott bestehend aus dem Titration Controller 1200, der Kolbenburette T 110 und dem Wechselaufsatz TA 20 verwendet. Aus der titrierten Menge an NaOH bzw. HCL wurde die alkalische bzw. acide Pufferkapazität in mmol NaOH bzw. HCL bezogen auf 100g atro Probenmaterial errechnet.

10 Untersuchungen der Extrakte

10.1 Bestimmung des Extraktstoffgehalts

Für die Bestimmung des Extraktstoffgehalts wurde zunächst der Feuchtegehalt und das Gewicht der Fichtenrinde (lutro) bestimmt. Nach ihrer Extraktion im 500ml Mini-autoklaven wurde die Rinde durch einen getrockneten und ausgewogenen Büchner-Trichter abfiltriert und mit entionisiertem Wasser frei von Extrakten gewaschen. Der Rindenrückstand wurde im Trockenschrank bei 103°C bis zur Gewichtskonstanz

gedarrt und anschließend ausgewogen. Der Extraktstoffgehalt wurde nun durch Bestimmung der Gewichts­differenz der Rinde (atro) vor und nach der Extraktion ermittelt und in Prozent, bezogen auf die unextrahierte Rinde (atro), angegeben. Mit Rinden-Gebrauch­plattengemischen wurde ebenso verfahren.

10.2 Bestimmung der Stiasny-Zahl

50ml 1%iger Extrakt­lösung wurden mit 5ml konzentrierter Salzsäure und 10ml 37%iger Formaldehyd­lösung versetzt und 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz durch eine getrocknete und ausgewogene Glasfritte (P3) abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit heißem entionisiertem Wasser säurefrei gewaschen. Der Rückstand wurde bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz gedarrt und nach dem Auskühlen im Exsikkator zusammen mit der Glasfritte ausgewogen. Als Stiasny-Zahl wurde der Anteil des Niederschlags in Prozent an der Extraktstoffmenge in der Extrakt­lösung ermittelt:

$$\text{Stiasny-Zahl} = \frac{\text{Rückstand [g]} \times 100}{\text{atro Feststoffgehalt [g] in 50ml Extrakt­lösung}}$$

10.3 Bestimmung des pH-Werts

Zur Ermittlung des pH-Werts und der Pufferkapazität wurden die Rindenextrakte auf einen Feststoffgehalt von 1% verdünnt. Der pH-Wert der Extrakte wurde mittels eines pH-Meters (WTW pH 526) vier Minuten nach Eintauchen der Einstabmesskette bei 20°C ermittelt.

10.4 Bestimmung der Pufferkapazität

20ml des verdünnten Extrakts (1%ig) wurden in Abhängigkeit vom pH-Wert entweder mit einer 0,01N NaOH-Lösung oder einer 0,01N Salzsäure bis zum Neutralpunkt

titriert. Für die Titration wurde ein Titriersystem der Fa. Schott bestehend aus dem Titration Controller 1200, der Kolbenbürette T 110 und dem Wechsellaufsatz TA 20 verwendet. Aus dem Verbrauch an NaOH bzw. HCL wurde die alkalische bzw. acide Pufferkapazität in mmol NaOH bzw. HCL bezogen auf 100g atro Extraktstoff errechnet.

11 Untersuchungen der physikalisch-technologischen Eigenschaften der Spanplatten

In Tab. 11.1 sind die Platteneigenschaften und die entsprechenden Prüfvorschriften aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Tab. 11.1: Prüfvorschriften für die Untersuchung einiger physikalisch-technologischer Eigenschaften

Platteneigenschaft	Prüfvorschrift
Feuchtegehalt	EN 322
Rohdichte	EN 323
Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene (Querzugfestigkeit)	EN 319
Kochtest mit Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene	EN 1087-1 und EN 319
Dickenquellung	EN 317
Wasseraufnahme	DIN 52351

11.1 Bestimmung des Feuchtegehalts (EN 322)

Zur Bestimmung des Feuchtegehalts der Platten wurde eine den Vorschriften der EN 322 entsprechende Anzahl an Prüfkörpern mit einer Kantenlänge von 25mm

ausgeformt. Die Proben wurden klimatisiert, gewogen, im Trockenschrank der Fa. Memmert (Mod. UE 500) bei 103°C bis zur Gewichtskonstanz gedarrt und erneut gewogen. Der Feuchtegehalt wurde gemäß EN 322 errechnet.

11.2 Bestimmung der Rohdichte (EN 323)

Die Bestimmung der Rohdichte erfolgte anhand der im Zuge der Bestimmung der Querkzugfestigkeit hergestellten Probekörper. Die Proben hatten Abmessungen von ca. 50mm x 50mm x Dicke.

11.3 Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene (EN 319)

Die Bestimmung der Querkzugfestigkeit erfolgte an Probekörpern mit den Abmessungen von 50mm x 50mm x Dicke. Für die einzelnen Messungen wurde eine Universalprüfmaschine der Fa. Mohr & Federhaff AG (Mod. UPD 10) verwendet. Die Probekörper wurden zu diesem Zweck mit einem handelsüblichen Schmelzkleber auf Joche aus Panzerholz geleimt.

11.4 Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene nach Kochtest (EN 1087-1 und EN 319)

Für die Überprüfung der Querkzugfestigkeit nach Kochtest wurden die Prüfkörper unter Verwendung von Epoxydharz auf Joche aus wasserbeständig verleimten Sperrholz aufgeklebt. Nach Ablauf der Kochbehandlung und dem Abkühlen der mit den Jochen verklebten Probekörper konnte die Prüfung der Querkzugfestigkeit der Proben gemäß EN 319 auf der Universalprüfmaschine der Fa. Mohr & Federhaff AG (Mod. UPD 10) erfolgen.

11.6 Bestimmung der Dickenquellung nach 24h Wasserlagerung (EN 317)

Die Überprüfung der Dickenquellung erfolgte gemäß der EN 317 an Prüfkörpern mit einer Kantenlänge von 50mm nach einer Wasserlagerung von 24h. Zusätzlich wurden die Messungen auch nach einer Wasserlagerung von 2h durchgeführt.

11.7 Bestimmung der Wasseraufnahme nach 24h Wasserlagerung (DIN 52351)

Die Bestimmung der Wasseraufnahme erfolgte gemäß der DIN 52351 an Probekörpern mit einer Kantenlänge von 50mm. Neben einer Messung nach 24stündiger Wasserlagerung wurde die Wasseraufnahme auch nach 2h bestimmt.

Zusammenfassung und Ausblick

12 Zusammenfassung

In den letzten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts begannen viele Industrieländer – so auch die Bundesrepublik Deutschland – Stoffkreisläufe aufzubauen, die sich über den gesamten Lebenszyklus eines Produktes bis hin zu seiner Wiederverwertung erstreckten. Hatte diese Entwicklung zunächst vorwiegend ökonomische Gründe; so wurde Kreislaufwirtschaft späterhin über die Gesetzgebung zum Umweltschutz verbindlich.

Diesem Trend folgend wurden in der Holzwerkstoffindustrie Verfahren für die Rückführung von Gebraucht-Holzspan- und Holzfaserplatten in den Kreislauf entwickelt und teilweise im industriellen Maßstab eingesetzt. Hierzu gehört die Thermohydrolyse von Aminoplast-gebundenen Holzwerkstoffen.

Für die Verwertung von Rinde ist der Status quo weitaus unbefriedigender. In der Bundesrepublik Deutschland fallen bei der Holzverarbeitung zurzeit etwa 2Mio. t. Rinden (überwiegend Fichte und Kiefer) als Koppelprodukt der Holzverwendung an. Sie werden größtenteils mit geringer Wertschöpfung im Garten- und Landschaftsbau eingesetzt oder zur Energiegewinnung genutzt. Die chemische Verwertung von Rinde ist nach wie vor unterentwickelt und geht über Ansätze kaum hinaus.

Ausgehend von diesem Stand der Kenntnisse beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit einem neuen Verfahren, in dem beide Materialien, Rinden und Gebrauchtholzwerkstoffe, in Verbindung miteinander genutzt werden. Basierend auf der Europäischen Patenschrift EP 1 146 102 B1 war das Ziel die Entwicklung und Optimierung eines neuen Wert schöpfenden Verfahrens zur gemeinsamen Verwertung von Fichtenrinden und UF-Harz-gebundenen Gebrauchtholzwerkstoffen.

Das Verfahren lässt sich folgendermaßen beschreiben: Fichtenrinden werden mit Wasser unter Zusatz von gebrauchten UF-Harz-gebundenen Span- bzw.

Faserplatten extrahiert. Die so gewonnenen polyphenolischen Inhaltsstoffe der Rinde können zusammen mit Formaldehyd als Vernetzer in der Holzwerkstoffindustrie als Bindemittel oder Bindemittelzusatz eingesetzt werden. Der Formaldehyd lässt sich bei diesem Verfahren teilweise aus den Gebrauchtplatten gewinnen. Die gebrauchten Holzspan- und Holzfaserplatten enthalten zusätzlich löslichen Stickstoff -vorwiegend in Form von Harnstoff-, der in sinnvoller Weise bei einer Extraktion von Fichtenrinde zur Erhöhung der Ausbeute sowie zur Verringerung der Viskosität der Extrakte führt und später den Kompostierungsvorgang des Rindenrückstands beschleunigt.

Die Arbeiten zu diesem Verfahren verliefen in drei Schritten: Im ersten Schritt wurde die Thermohydrolyse von gebrauchten, UF-Harz-gebundenen Span- und Faserplatten untersucht. Für diesen Zweck wurden die Platten jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen aufgeschlossen. Auskondensiertes UF-Harz liegt in Holzwerkstoffplatten als duroplastisches Polymer aus Harnstoff und Formaldehyd vor. Dieses Polymer unterliegt der Hydrolyse. Durch Bestimmung des Stickstoffgehalts und des Gesamtformaldehydgehalts vom jeweiligen Ausgangsmaterial, den dazugehörigen Recyclingspänen bzw. -fasern und den bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Hydrolysaten, konnte der Abbaugrad des Bindemittels bei den Aufschlusstemperaturen von 100°C bis 130°C quantitativ erfasst werden (Tab. 12.1). Aufgrund ihrer Bedeutung für die Extraktion von Fichtenrinde war ein besonderes Augenmerk auf die löslichen Stickstoff- und Formaldehydanteile gerichtet. Die am Ende der Extraktion zurückbleibende mit Stickstoff angereicherte Rinde sollte der Kompostierung zugeführt werden. Es wurde erwartet, dass sich die bereits von Polyphenolen befreite Rinde schneller kompostieren lässt.

Tab. 12.1: Stickstoffgehalt und Gesamtformaldehydgehalt in Holzspan- und Holzfaserplatten und den entsprechenden Hydrolysaten nach Aufschluss bei Temperaturen von 100°C, 110°C, 120°C und 130°C

	mechanisch aufgeschlossene Platten	Hydrolysat vom Aufschluss bei 100°C	Hydrolysat vom Aufschluss bei 110°C	Hydrolysat vom Aufschluss bei 120°C	Hydrolysat vom Aufschluss bei 130°C
Stickstoffgehalt [% Späne bzw. Hydrolyserückstand atro]	3,16	1,44	1,54	1,99	2,45
Gesamtformaldehydgehalt [% Späne bzw. Hydrolyserückstand atro]	3,23	1,08	1,15	1,71	1,85
Stickstoffgehalt [% Fasern bzw. Hydrolyserückstand atro]	4,69	3,27	3,58	3,98	4,14
Gesamtformaldehydgehalt [% Fasern bzw. Hydrolyserückstand atro]	4,40	2,74	3,06	3,17	2,96

Die Ergebnisse (Tab. 12.1) zeigen, dass sich unter Thermohydrolyse im Fall von MDF bei Temperaturen von 100°C bis 130°C im Vergleich zu Spanplatte größere Anteile an Stickstoffverbindungen und Formaldehyd lösen. Dieser Sachverhalt und der insgesamt höhere Bindemittelanteil von MDF lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich aus MDF massebezogen mehr lösliche Bindemittelanteile gewinnen lassen als im Falle der Spanplatte. Letztlich verbleibt in den Recyclingspänen und Recyclingfasern ein Rest an Bindemittel, das sich der Hydrolyse hartnäckig widersetzt.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass der Abbau des Bindemittels der MDF unter thermohydrolytischen Bedingungen intensiver als in Spanplatten erfolgt, da der Gehalt an freiem Harnstoff und freiem Formaldehyd im Falle von MDF in den Hydrolysaten erheblich höher als bei den Hydrolysaten der Spanplatten liegt.

In einem zweiten Schritt erfolgte die Optimierung der Extraktion von Fichtenrinden unter Zusatz von UF-Harz-gebundenem Gebrauchtsanplatten und von gebrauchten

Faserplatten in Hinblick auf die Herstellung eines Bindemittels bzw. Bindemittelzusatzes für die Holzwerkstoffindustrie. Hierbei sollten die Hydrolysate der Gebrauchtplatten als Formaldehyd- und Harnstoffquelle und die Rinden als Quelle für Polyphenole (Tannine) dienen. Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die Temperatur im Bereich von 100°C bis 130°C bei einer Extraktion von Fichtenrinden mit Wasser keinen nennenswerten Einfluss auf die Extraktausbeute ausübt. Aus den Gebrauchtplatten lösen sich demgegenüber bei 130°C jedoch wesentlich mehr stickstoff- und formaldehydhaltige Verbindungen. Da sich diese Stoffe positiv auf die Extraktion von Fichtenrinde auswirken, wurde grundsätzlich eine Aufschlusstemperatur von 130°C gewählt.

Um die einzelnen Extraktionen zu bewerten, wurden alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Extraktlösungen auf die Ausbeute an Extraktstoffen, Reaktivität gegenüber Formaldehyd, auf ihren pH-Wert und die Pufferkapazität untersucht.

Zur Extraktion wurde eine zweistufige Vorgehensweise - d.h. unter Verwendung von Hydrolysaten aus dem Aufschluss von Span- bzw. Faserplatten wurde Rinde extrahiert - und ein einstufiges Verfahren, bei dem die Rinde zusammen mit Gebrauchtspan- bzw. Gebrauchtfaserplattenanteilen aufgeschlossen wurde, verglichen und bewertet. Anschließend wurden unter unterschiedlichen Bedingungen gewonnene Extrakte und Quebrachotannin zur Herstellung tanninhaltiger Bindemittelfloten benutzt und diese dann auf verleimungsrelevante Eigenschaften hin untersucht. Aus den Ergebnissen der Rindenextraktionen lässt sich Folgendes konstatieren:

1. Die für diese Untersuchungen verwendeten Fichtenrinden weisen, in Vergleich zu Literaturangaben, einen für die Baumart überdurchschnittlich hohen Extraktstoffgehalt mit hoher Reaktivität auf.
2. Der Zusatz von Alkali steigert die Extraktstoffausbeuten aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Extraktionen enorm, ohne sich nachteilig auf die Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd auszuwirken.

3. Die höchsten Ausbeuten an Extraktstoffen bei guter Reaktivität gegenüber Formaldehyd werden durch einstufige Extraktion von Rinde und Gebrauchtplatten im alkalischen pH-Bereich erreicht. MDF erweist sich diesbezüglich im Vergleich mit Spanplatte als wirksamer. Vermutlich spielt der höhere Anteil an löslichem Bindemittel in MDF im Vergleich zu Spanplatten und sein intensiverer Abbau in diesem Zusammenhang eine Rolle.
4. Der Zusatz von Gebrauchtplatten zur im alkalischen pH-Bereich durchgeführten Fichtenrindenextraktion setzt die Viskosität von den erhaltenen tanninhalten Bindemittelflotten erheblich herab.
5. Die Reaktivität von quebrachotanninhalten Bindemittelflotten lässt sich durch Zusatz von Fichtenrindenextrakt innerhalb eines bestimmten Bereichs steigern.

Für die weitere Verwertung der extrahierten Rinden/Span- bzw. Fasergemische ist anzumerken, dass durch das Herauslösen der polyphenolischen Inhaltsstoffe der Rinde eine Kompostierung des aufgeschlossenen Materials, Literaturangaben entsprechend, erleichtert wird. Der in den Recyclingspänen bzw. -fasern vorhandene Stickstoffanteil wirkt sich ebenfalls positiv, dem Schritttum zufolge, auf eine Kompostierung aus. Eine energetische Nutzung der Extraktionsrückstände ist ohnehin möglich.

Im dritten Untersuchungsteil sollte die Gebrauchstauglichkeit von Bindemitteln, die anteilig Fichtenrindenextrakte enthalten, zur Herstellung von Spanplatten nachgewiesen werden. Fichtenrindenextrakte wurden in anderen Untersuchungen schon mehrfach zur Streckung von Quebrachotannin verwendet; insofern wurde dieser Weg hier nicht erneut verfolgt.

Neben der Streckung von TF-Harzen ist aus der wissenschaftlichen Literatur bekannt, dass sich Tannine als Härtingsbeschleuniger für PF-Harze eignen. Da sowohl Phenol als auch Fichtenrindenextrakt im alkalischen pH-Bereich unter Zusatz von Formaldehyd vernetzen und sich auch vom chemischen Aufbau her ähneln, wurde bei diesem Untersuchungsabschnitt das PF-Harz anteilig durch

Fichtenrindenextrakte ersetzt. Diese Bindemittelflotten wurden dann in unterschiedlichem Mischungsverhältnis zur Herstellung von Spanplatten verwendet. Anhand der Prüfung der physikalisch-technologischen Eigenschaften der Platten sollte die Gebrauchstauglichkeit dieser Bindemittelflotten nachgewiesen werden.

Zunächst wurden im Labormaßstab einschichtige PF-Harz-gebundene Spanplatten hergestellt. Neben einer Referenz mit 100% PF-Harz als Bindemittel wurden bei zwei weiteren Plattenvarianten jeweils 10% und 15% des PF-Harzes durch Fichtenrindenextrakt ersetzt. Die Beleimung der Späne erfolgte hierbei zweistufig, d.h. zunächst wurden die Extrakte und anschließend das PF-Harz auf die Späne aufgebracht.

In Tab. 12.2 sind einige wichtige physikalisch-technologische Eigenschaften der so hergestellten Spanplatten aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Festigkeiten der Platten die bis 15% Rindenextrakte enthalten, nur geringfügig abnehmen.

Die Dickenquellung nach 24h Wasserlagerung der mit PF-Harz und der mit PF-Harz/Fichtenrindenextrakt-Abmischungen hergestellten Spanplatten (Tab. 12.2) liegt zwischen 16,5% und 17,7%. Im Vergleich zur Referenzplatte führt die Verwendung von bis zu 15% Fichtenrindenextrakt, gemessen nach 24h, zu keiner nennenswerten Verschlechterung der Dickenquellung. Erfahrungsgemäß verbessern sich die Quellwerte bei einem industrieüblichen mehrschichtigen Plattenaufbau.

Tab. 12.2: Physikalisch-technologische Eigenschaften von mit PF-Harz bzw. mit PF-Harz/Fichtenrindenextrakt hergestellten einschichtigen Spanplatten

Phenolformaldehydharz [%]	Fichtenrindenextrakt [%]	Querzugfestigkeit [N/mm ²] V 20	Querzugfestigkeit [N/mm ²] V 100	Dickenquellung 24h [%]
100	0	0,95	0,32	16,5
90	10	0,89	0,32	17,7
85	15	0,87	0,26	17,5

Insgesamt verdeutlichen die Ergebnisse, dass das PF-Harz bis zu etwa 15% durch Fichtenrindenextrakt ersetzt werden kann, ohne dass die physikalisch-technologischen Eigenschaften der hergestellten Spanplatten signifikant

beeinträchtigt werden. Für andere Anwendungen, z. B. im Dämmstoffbereich, lassen sich Fichtenrindenextrakte sicherlich mit größeren Anteilen einsetzen.

Zum Schluss der Arbeit wurde an der Entwicklung einer kontinuierlichen Anlage zur Herstellung von Rindenextrakten im industriellen Maßstab mitgewirkt.

13 Ausblick

Die Verteuerung der fossilen Grundstoffe der synthetischen Bindemittel sowie der Zweifel an ihrer längerfristigen Verfügbarkeit fördern das Interesse der Industrie an Bindemitteln auf der Basis von natürlichen Rohstoffen. In bestimmten Nischen haben sich aus diesen Gründen tanninhaltige Bindemittel bereits etabliert. Sie werden jedoch zumeist unter Verwendung von Tannin, das von Bäumen aus der südlichen Hemisphäre stammt und aufwändig importiert werden muss, hergestellt.

Die vorgestellte Untersuchung zeigt einen viel versprechenden Weg zur Herstellung von Bindemitteln und Bindemittelzusätzen aus den Rinden einheimischer Fichten und Gebrauchtholzwerkstoffen für die Holzwerkstoffindustrie, der sich in die Produktionskette Holz integrieren lässt. Beispielsweise können die in einem Nadelholzsägewerk anfallenden und oftmals nur mit geringer Wertschöpfung weiter verwendeten Fichtenrinden zusammen mit den Produktionsabfällen eines angeschlossenen Spanplattenwerkes extrahiert werden. Es wäre möglich, die Extrakte dann direkt in die Spanplattenproduktion als Bindemittel einfließen zu lassen.

Die Extraktionsrückstände können mit wenig Aufwand kompostiert und zur Herstellung von Rindenkultursubstraten verwendet werden, da die extrahierten Rinden bereits von einem Großteil ihrer polyphenolischen Inhaltsstoffe befreit sind. Der hohe Stickstoffgehalt des aufgeschlossenen Span- bzw. Fasermaterials ist einer Kompostierung sogar förderlich. Ebenso ist eine energetische Nutzung der Extraktionsrückstände möglich.

Literaturverzeichnis

AYLA, C. (1980)

Herstellung von feuchtigkeitsbeständigen Leimen aus nachwachsenden Rohstoffen für die Holzindustrie – dargestellt am Beispiel des Rindenextraktes von *Pinus brutia* Tenore und des Äthanollignins
Dissertation Universität Hamburg

BELMIN, S. (1963)

The flurometric determination of formaldehyd
Analytical chimica acta 29, 20-126

BERGMEYER, H. U. (Hrsg.) (1983)

Methods of enzymatic analysis
Verlag Chemie Weinheim 3. Aufl. Band II, S. 320-321 ISBN 3-527-26042-0

BOEHME, C. UND MICHANICKL, A. (1998)

Forschungsansätze beim Recycling von Holzwerkstoffen
In: Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie, Tagungsband, Institut für Holzbiologie und Holztechnologie (Hrsg.), Göttingen: 120-130

BOEHME, C. UND WITTKER, B. (2002)

Erfahrungen der Industrie mit dem WKI-Verfahren zum Recycling von Holzwerkstoffen
In: 2. Fachtagung Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie, Tagungsband, Institut für Holzbiologie und Holztechnologie (Hrsg.), Göttingen: 44-55

DALTON, L. K. (1950)

Tannin Formaldehyd resins as adhesives for wood
Australien Journal of Applied Science 1: 54-70

DALTON, L. K. (1953)

Resins from sulphited tannins as adhesives for wood
Australien Journal of Applied Science 4: 136-145

DEPPE, H.-J. (2003)

Altholz wird für die Holzwerkstoffindustrie knapp
Holz-Zentralblatt 129: 69-72

DIX, B. UND MARUTZKY, R. (1987a)

Tanninformaldehydharze aus den Rindenextrakten von Fichte (*Picea abies*)
und Kiefer (*Pinus sylvestris*)
Holz als Roh- und Werkstoff 45: 457-463

DIX, B., OKUM, J. UND ROFFAEL E. (1998)

Tannine aus Fichtenrinde als Bindemittel in Holzwerkstoffen
In: Fachtagung Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie, Tagungsband,
Institut für Holzbiologie und Holztechnologie (Hrsg): 162-182

DIX, B., ROFFAEL, E. UND OKUM, J. (1999)

Tannine als Bindemittel in Holzwerkstoffen
Holz-Zentralblatt 125: 434-435

ERBREICH, M. (2004)

Die Aufarbeitung und Wiederverwendung von Altholz zur Herstellung von
mitteldichten Faserplatten (MDF)
Diss. Universität Hamburg

FRANKE, R. UND ROFFAEL, E. (1998a)

Zum Recycling von Span- und MDF-Platten. Teil 1: Über die Hydrolysere-
sistenz von ausgehärteten Harnstoff-Formaldehydharzen (UF-Harzen) in
Span- und mitteldichten Faserplatten (MDF)
Holz als Roh- und Werkstoff 56: 154-155

FRANKE, R. UND ROFFAEL, E. (1998b)

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: 381-385

FLEISCHER, O. (2001)

Untersuchungen zur Mobilisierung von Formaldehyd und anderen ökologisch
relevanten Stoffen beim thermohydrolytischen Recycling von Harnstoff-
Formaldehyd-Harz-gebundenen Spanplatten und Altmöbeln
Diss. Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Mensch
und Buch Verlag Berlin, ISBN 3-89820-297-6

FREUDENBERG, K. (1920)

Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe.
Springer Verlag, Berlin

GAEBELER, J. (1991)

Rindenverwertung auf Erfolgskurs – es muss aber noch viel getan werden
Holz-Zentralblatt 117: 901-903

GINZEL, W. (1973)

Zur Frage der Hydrolyse harnstoffharzgebundener Holzspanplatten
Holz als Roh- und Werkstoff 31: 18-24

GNAMM, H. (1933)

Die Gerbstoffe und Gerbmittel
Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart

HÜSTER, H. G. (1999)

Beiträge zum Recycling von harnstoffformaldehydgebundenen Holzspanplatten unter besonderer Berücksichtigung des Einsatzes von Tanninen
Diss. Georg-August- Universität Göttingen, Shaker Verlag Aachen,
ISBN 3-8265-7200-9

HÜSTER, H. G.; ROFFAEL, E. (1999)

Einfluss der Imprägnierung von Kiefernspänen (*Pinus sylvestris* L.) mit Harnstoff- und Harnstoff-Ammoniumsulfatlösungen auf die Formaldehydabgabe und den pH-Wert unter variierenden thermohydrolytischen Bedingungen.
Holz als Roh- und Werkstoff 57: 446-447

JUNG; B. A. A. (1988)

Beiträge zur Verwendung von pflanzlichen Extraktstoffen als Bindemittel in Holzwerkstoffen
Diss. Georg-August- 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. Kharazipour, A. und Roffael, E. (Hrsg.),
Göttingen, 1997: 15-29

KIRCHNER, R. (2000)

Recycling von Holzwerkstoffen durch das Verfahren der Thermohydrolytischen Spaltung.
Diss. Georg-August-Universität

KIRCHNER, R. UND KHARAZIPOUR, A. (2002)

Recycling von Holzwerkstoffen durch das Verfahren der thermohydrolytischen Spaltung – die kontinuierliche Prozesstechnologie
In: 2. Fachtagung Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie, Tagungsband, Institut für Holzbiologie und Holztechnologie (Hrsg.), Göttingen: 72-81

KLEMENT, E. UND DYLLICK, T. (1999)

Ökologische Herausforderungen und institutionelle Veränderungen
in der Papierbranche
Projektbericht Teil 1 der Universität St. Gallen, 1999: 20-22

KNOWLESS, E., WHITE, T. (1954)

Tannin extracts as raw materials for the adhesive and resin industries
Adhesive and Resins 10: 226-228 und 11: 255-258

KÖNIG, B. UND ROFFAEL, E. (2002)

Zum Einfluss der Lagerung auf den Extraktstoffgehalt der Fichtenrinde
Unveröffentlichte Untersuchungsergebnisse

LANG, A. (2002)

In: 9. Quedlingburger Holzbautagung „Ökologischer Holzschutz und Holzbau“
Tagungsband Universität Hamburg Zentrum Holzwirtschaft assoziiert mit der
Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft

LOHMANN, U. ET AL. (2003)

Stichwort „Recycling“ in Holzlexikon Hrsg.: DRW-Verlag Weinbrenner GmbH &
Co. KG, Leinfelden-Echterdingen, ISBN: 3-87181-355-9

MANTAU, U., WIERLING, R. UND WEIMAR, H. (2003A)

Holzwerkstoffindustrie in Deutschland
Holz-Zentralblatt 129: 231, 234

MANTAU, U. (2004)

Höherer Holzeinschlag – Chance und Herausforderung
Holz-Zentralblatt 130: 1273-1274

MARUTZKY, R. (2001)

Gebrauchtholz-Recycling – Endlich auf dem richtigen Weg?
RECYCLING magazin 56, (6):8-11

MARUTZKY, R. (2006)

Energetische und stoffliche Verwertung von Holzresten und Altholz in der Holzwerkstoffindustrie – eine aktuelle Bestandaufnahme
In: 3. Fachtagung Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie, Tagungsband
Institut für Holzbiologie und Holztechnologie (Hrsg.), Göttingen: 17-26

MICHANICKL, A. UND BOEHME, C. (1995)

Verfahren zur Wiedergewinnung von Spänen und Fasern aus Holzwerkstoffreststücken, Altmöbeln, Produktionsrückständen, Abfällen und anderen holzwerkstoffhaltigen Materialien (Patent DE-OS 19509152 A1)

MICHANICKL, A. (1996)

Chemisch-Technologische Untersuchungen zur Wiederverwendung von Holzwerkstoffen aus Altmöbeln und Produktionsrückständen der Holzwerkstoffindustrie zur Span- und Faserplattenherstellung
Diss. Universität Hamburg

MÖLLER, A. UND FÖRSTER, J. (1997)

Recycling von Holzwerkstoffen nach dem REHOLZ[®]-Verfahren
In „Recyclingkonzepte in der Holzwerkstoffindustrie“ aus der Schriftreihe:
Wald, Holz und Holzwerkstoffe. Göttingen, 1997: 64 – 74

MROSEK, T., KIES, U. UND SCHULTE, A. (2005)

Clusterstudie Forst und Holz Deutschland 2005
Holz-Zentralblatt 131: 1113-1117

OKUM, J. (1999)

Entwicklung von umweltfreundlichen reaktiven Bindemittelsystemen aus Reststoffen der Holznutzung (technische Lignine, Rinde) für die Herstellung von emissionsarmen Span- und Faserplatten
Dissertation, Universität Göttingen. Tectum Verlag, Marburg

PALADIN, R. (2002)

Cleaning up urban forest
In: 2. Fachtagung Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie, Tagungsband,
Institut für Holzbiologie und Holztechnologie (Hrsg.), Göttingen: 31-43

PHILIPP, W. R. (1980)

Verbrennung von Rinde und deren Abwärmenutzung
Holz-Zentralblatt 106: 1457-1458

PRASETAYA, B. (1992)

Beiträge zum Verhalten extraktstoffreicher Rinden, am Beispiel der Fichtenrinde in chemisch-technologischen Prozessen
Dissertation, Göttingen 1992

RAECK, C. H. (1995)

Marktveränderungen erfordern bessere Qualitäten bei Rindenprodukten
Holz-Zentralblatt 121: 2242

ROFFAEL, E. (1975)

Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methoden zur Ermittlung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten für das Bauwesen
Holz-Zentralblatt 101: 1403-1404

ROFFAEL, E. (1977)

Zur Mitverwendung der Rinde beim Holzaufschluss nach dem Sulfat-, nach dem Sulfit- und nach dem Neutral Sulfit Semichemical Verfahren (NSSC-Verfahren).
Forstarchiv 48, 12: 257-264

ROFFAEL, E. UND PARAMESWARAN, N. (1978)

Zur Mitverwendung der Rinde beim Sulfataufschluss von Fichtenholz.
Holzforschung 32, 4: 113-119

ROFFAEL, E. (1989)

Formaldehydabgabe von Holzwerkstoffen – Ein Rückblick
Holz als Roh- und Werkstoff 47: 447-452

ROFFAEL, E., MIERTZSCH, H. UND SCHRÖDER, M. (1990)

Zum Mechanismus der Bildung von flüchtigen Säuren bei der Verleimung mit alkalisch härtenden Phenolformaldehydharzen
Holz-Zentralblatt 116: 1684-1685

ROFFAEL, E. (1993)

Formaldehyde release from Particleboard and other wood based panels
Malayan Forest Records No 37 S. 41 ISBN 983-9592-IS-7

ROFFAEL, E. (1997)

Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen – Eine Übersicht
In: Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile: Neue Entwicklungen, Applikationen und Analysetechniken.
Klein, J., Marutzky, R. (Hrsg): WKI-Bericht Nr. 32, Eigenverlag, Braunschweig

ROFFAEL, E. (1997).

Stand der Kenntnisse beim Recycling von Holzwerkstoffen
In: Recyclingkonzepte in der Holzwerkstoffindustrie, Schriftenreihe: Wald, Holz und Holzwerkstoffe. Kharazipour, A. und Roffael, E. (Hrsg.),
Göttingen, 1997: 4-14

ROFFAEL, E. UND KHARAZIPOUR, A. (1997)

Vorwort in: Recyclingkonzepte in der Holzwerkstoffindustrie, Schriftenreihe:
Wald, Holz und Holzwerkstoffe. Kharazipour, A. und Roffael, E. (Hrsg.),
Göttingen, 1997

ROFFAEL, E., DIX, B. UND SCHNEIDER, T. (2002)

Zur Verwendung von Tanninen als Bindemittel in der Holzwerkstoffindustrie
Forstarchiv 73 (1): 15-22

ROFFAEL E. UND ROFFAEL E. (2004)

Verfahren zur Herstellung einer tanninhaltigen Bindemittelflotte aus Abfallstoffen der Holzindustrie
Patent EP 1 146 102 B1

SANDBERG, A. G. (1963)

Verfahren zur Wiedergewinnung von Spanmaterial aus mit ausgehärteten Bindemitteln durchsetzten Abfällen, Sägespänen, Müll usw., zur Herstellung von Spanplatten und ähnlichen geleimten oder gepressten Erzeugnissen.
Patent DE-AS 120 1045

SCHMIDT, H. (2001)

Zur Herstellung von emissionsarmen tanningebundenen Spanplatten. Stand der Kenntnisse und eigene Untersuchungen.
Diss. Universität Göttingen, 2001

SCHLIPPHAK, G. (1965)

Das Sandberg-Verfahren zur Rückgewinnung von Spänen aus Spanplatten-Abfällen
Holz als Roh- und Werkstoff 23: 154-155

SCHOO, A., ROFFAEL, E. UND UHDE, M. (2003)

Mitteldichte Faserplatten (MDF) aus gebrauchten Oriented Strandboard (OSB).
Holz als Roh- und Werkstoff 61: 390...391

STATHER, F. (1957)

Gerbereichemie und Gerbereitechnologie
Akademie-Verlag, Berlin

STIASNY, E. (1905)

In: „Der Gerber“ zitiert aus:
Die Gerbstoffe und Gerbmittel
Gnam (1933), Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart: 45

STREIT, M. E. (1991)

Theorie der Wirtschaftspolitik
Hrsg.: Werner-Verlag GmbH, (Hrsg.) Düsseldorf 1991: 128
ISBN 3-8041-3147-6

SUNDIN, B. UND ROFFAEL, E. (1991)

Bestimmung der Formaldehydabgabe von Holzwerkstoffen nach der Flaschenmethode.
Holz-Zentralblatt 117: 597-598

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

VOLZ, K.-R. (1974)

Untersuchung über die Eigenschaften der Rinde von Fichte, Kiefer und Buche und ihre Eignung als Rohstoff für Flachpressplatten.
Dissertation, Göttingen 1974

WAGENFÜHR, R (1989)

Anatomie des Holzes
4. Auflage, Leipzig Fachbuchverlag, ISBN 3-343-00455-3

WISSING, A. (1955)

The Utilization of Bark
II. Svensk. Papperstidning 58, No. 20: 745-750

WITTMAN, O. (1982)

Investigations on the durability of aminoplastic resin bonded board
Vortrag, gehalten anlässlich des 40. Treffens der FESYP Technical Commission in Wiesbaden. Veröffentlichungsschrift der FESYP. Gießen, Deutschland

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Redelf Kraft
Geburtsdatum	15. 10. 1965
Geburtsort	Bremerhaven
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1971 – 1975	Grundschule in Bremerhaven
1975 – 1981	Gymnasium in Bremerhaven
1981 – 1984	Oberstufe in Bremerhaven
Juni 1984	Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

1984 – 1986	Krankenhaus Debstedt
-------------	----------------------

Universitäre Ausbildung

1987 – 1991	Georg-August-Universität Göttingen Studium der Chemie
1995 – 2001	Universität Hamburg Studium der Holzwirtschaft
2001	Abschluss: Diplom-Holzwirt

Wissenschaftliche Tätigkeiten

seit Februar 2002	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrbereich Holzchemie und Holztechnologie des Instituts für Holzbiologie und Holztechnologie der Georg-August-Universität Göttingen
-------------------	--

Weitere Tätigkeiten

seit 1991	selbständige Tätigkeit in der Forstwirtschaft
-----------	---

