

Herstellung von Halb- und Vollzellstoffen aus  
*Eucalyptus globulus* Labill. und *Eucalyptus nitens*  
Maiden aus Chile mit alkalischen Sulfitlösungen

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
an der Universität Hamburg  
Department Biologie

vorgelegt von  
**Miguel Pereira**  
aus Concepción, Chile

Hamburg, den 28. Januar 2009

Genehmigt vom Department Biologie  
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
an der Universität Hamburg  
auf Antrag von Professor Dr. R. PATT  
Weiterer Gutachter der Dissertation:  
Herr Priv.-Doz. Dr. G. KOCH  
Tag der Disputation: 05. Dezember 2008

Hamburg, den 20. November 2008



*J. Ganzhorn*

Professor Dr. Jörg Ganzhorn  
Leiter des Departments Biologie

---

## VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand am Zentrum Holzwirtschaft - chemische Holztechnologie der Universität Hamburg in der Zeit vom April 2005 bis September 2008.

Zunächst einmal möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Patt herzlich für die Themenstellung und die Anleitung zu dieser Arbeit sowie für die Ermöglichung des Aufenthalts in Deutschland danken.

Besonderer Dank gebührt außerdem Herrn Dr. O. Kordsachia für seine ständige Hilfsbereitschaft und die zahlreichen Diskussionen bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Danke auch der Firma Arauco S.A. und CMPC- Celulosa, insbesondere Herrn M. Osses bzw. Herrn R. Gonzalez, die das Rohmaterial zur Verfügung stellten.

Herrn. Dr. G. Koch und Herrn M. Rehbein danke ich für die Durchführung der UMSP-Untersuchungen.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Holzchemie bedanke ich mich für die stets gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft. Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn P. Eidam, Frau C. Kühl, Frau I. Stichweh und Frau C. Hamann.

Für das Korrekturlesen von Teilen der Arbeit möchte ich mich bei Herrn F. Langer und Herrn V. Poht bedanken.

Dem Deutschen Akademischen Austausch Dienst (DAAD) danke ich für das von ihm gewährte Stipendium zur Ausführung dieser Arbeit.

Zu guter Letzt bin ich Claudia, meiner lieben Frau, mehr als dankbar. Ohne ihre ständige Unterstützung, ihre Gesellschaft und Geduld während unseres Aufenthaltes in Hamburg wäre diese Arbeit wohl nicht möglich gewesen!

# Abkürzungsverzeichnis

AQ .....	Antrachinon
AS .....	Alkalisches Sulfit
ASA .....	Alkalisches Sulfit Antrachinon
ASAM .....	Alkalisches Sulfit Antrachinon Methanol
ATCP .....	Asociación Técnica de la Celulosa y el Papel (Chile)
atro .....	absolut trocken
CMPC .....	Compañía Manufacturera de Papeles y Cartones (Chile)
Cuen .....	copper-Ethylenediamine (Kupferäthylendiamin-Lösung)
DP .....	Degree of Polymerization
DTPA .....	Diethylene Triamine Pentaacetic Acid
DTPMPA .....	Diethylene Triamine Penta Methylene Phosphonic Acid
ECF .....	Elementary Chlorine Free
ESCA .....	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FAS .....	Formamidinsulfinsäure
INFOR .....	INstituto FORerstal
NSSC .....	Neutral Sulfite Semi Chemical
PE .....	Polyäthylen
SA .....	Sociedad Anónima (AG)
SCAN .....	Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm
TAPPI .....	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TCF .....	Totally Chlorine Free
UMSP .....	UV Mikroskopische Spektroskopie
VTI .....	Johann Heinrich Von Thünen Institut

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>8</b>
2.1	<i>Eucalyptus globulus</i> und <i>Eucalyptus nitens</i> als Rohmaterial . .	8
2.1.1	Chemische Zusammensetzung von <i>Eucalyptus globulus</i> .	9
2.1.2	Morphologie von <i>Eucalyptus globulus</i> . . . . .	12
2.1.3	Chemische Zusammensetzung von <i>Eucalyptus nitens</i> . .	14
2.1.4	Morphologie von <i>Eucalyptus nitens</i> . . . . .	14
2.2	Herstellung von Hochausbeute- und Vollzellstoffen mit alkali- schen Sulfitlösungen . . . . .	14
2.2.1	Das NSSC-Verfahren (Neutral Sulfit Semi Chemical) .	15
2.2.2	Das Alkalische Sulfitverfahren (AS) . . . . .	21
2.2.3	Reaktionsmechanismen in neutralen und alkalischen Sul- fitaufschlüssen . . . . .	24
2.3	Chemikalienrückgewinnung beim Natrium- Sulfitverfahren . .	36
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>39</b>
3.1	Material und Methoden . . . . .	39
3.1.1	Rohstoffe . . . . .	39
3.1.2	Herstellung von Vollzellstoff nach dem ASA und Kraft- verfahren . . . . .	40
3.1.3	Bleiche von ASA- und Kraftzellstoff . . . . .	43
3.1.4	Herstellung von Halbzellstoff . . . . .	44
3.1.5	Bleiche von Halbzellstoff . . . . .	46
3.1.6	Wiederverwertung der Kochlauge . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Eigene Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>47</b>
4.1	Rohstoffanalyse . . . . .	47
4.2	ASA Kochungen . . . . .	48
4.2.1	Aufschluss von <i>E. globulus</i> . . . . .	48
4.2.2	Aufschluss von <i>E. nitens</i> . . . . .	66

## INHALTSVERZEICHNIS

---

4.3	Bleiche des ASA-Zellstoffes . . . . .	69
4.3.1	Sauerstoffstufe (O) . . . . .	70
4.3.2	Sauerstoff verstärkte Peroxidstufe und Peroxidstufe . . .	72
4.4	Vergleich der Ergebnisse der ASA- und Sulfataufschlüsse von <i>E. globulus</i> und <i>E. nitens</i> . . . . .	81
4.4.1	Vergleich der Kochergebnisse . . . . .	81
4.4.2	Vergleich der Bleichergebnisse . . . . .	83
4.4.3	Vergleich der Festigkeiten . . . . .	87
4.5	Aufschluss mit neutralen Sulfitlösungen (NS-Aufschluss) . . . . .	90
4.5.1	Einfluss des Natriumsulfiteinsatzes und der Kochdauer	90
4.6	Bleiche der Halbzellstoffe . . . . .	105
4.6.1	Wasserstoffperoxid Stufe . . . . .	106
4.6.2	Formamidinsulfinsäure-Stufe (FAS-Stufe) . . . . .	109
4.7	Zeitlicher Verlauf des NS-Aufschlusses von <i>E. globulus</i> . . . . .	113
4.7.1	Ausbeute, Delignifizierung und Kohlenhydratabbau . . .	113
4.7.2	Natriumsulfitverbrauch und Sulfonierungsgrad . . . . .	120
4.7.3	Topochemische Delignifizierung im NS-Aufschluss von <i>E. globulus</i> . . . . .	126
4.7.4	Weißgrad und Festigkeiten . . . . .	132
4.8	Wiederverwertung der Kochlauge von <i>E. globulus</i> -Aufschlüssen	137
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>142</b>
<b>6</b>	<b>Geräte und Software</b>	<b>162</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Zellstoffproduktion in Chile betrug im Jahr 2004 2.831.660 Tonnen, davon 780.591 Tonnen Eukalyptuszellstoff. Im Jahr 2008 wird die Zellstoffproduktion voraussichtlich 4.600.000 Tonnen betragen, davon ca. 2.100.000 Tonnen Eukalyptuszellstoff. Die gesamte Zellstoffproduktion beruht ausschließlich auf dem Sulfatverfahren.

Das ASA-Verfahren ist eine Weiterentwicklung des bereits bekannten ASAM-Verfahrens (Patt und Kordsachia, 1986; Rose, 2003), das in Konkurrenz zum Kraftverfahren treten kann. Die bisher bekannt gewordenen Ergebnisse zeigen, dass das ASA-Verfahren in der Lage ist, ein breites Rohstoffspektrum aufzuschließen, wobei auch harzhaltige Nadelhölzer keine Schwierigkeiten bereiten. Im Vergleich mit dem traditionellen Kraft-Verfahren erhält man mit dem ASA-Aufschluss Zellstoffe mit geringem Restligningehalt, guter Ausbeute und höherem Weißgrad bei mindestens gleichwertigen Festigkeiten.

Zudem könnte das ASA-Verfahren speziell für die Umwelt Vorteile bringen. Aufgrund ihres geringen Restligningehaltes sowie ihrer guten Reaktivität lassen sich ASA-Zellstoffe sehr gut bleichen, sogar in völlig chlorfreien Sequenzen (TCF = Totally Chlorine Free), wodurch eine weitgehende Kreislaufschließung möglich wird.

Sulfitlösungen werden häufiger bei Holzaufschlüssen im neutralen Milieu angewandt. Das Neutralsulfit-Verfahren findet im industriellen Bereich vor allem zur Herstellung von Hochausbeutezellstoff Verwendung. Die Ausbeute dieses Verfahren liegt zwischen 65% und 85%, aufgrund ihres im Vergleich zu Nadelhölzern niedrigen Ligningehaltes und der einfacheren Aufschließbarkeit wurden überwiegend Laubhölzer eingesetzt. Die Faserstoffe aus Laubholz haben gegenüber denen aus Nadelholz allerdings geringere Festigkeiten. Dies begrenzt die Anwendung dieser Stoffe für die Papierfabrikation. Das Neutralsulfitverfahren ist in der Literatur gut dokumentiert (Ingruber, 1985; Fengel und Wegener, 1984).

Nach der erfolgreichen Anwendung von Anthrachinon in Aufschlüssen mit neutralen Sulfitlösungen (Wang, 1994; Tikka et al., 1989, 1982; Raubenheimer und Eggers, 1980; Kettunen et al., 1979) wurde das NS-AQ Verfahren als mögliche Konkurrenz zum Kraft-Verfahren dargestellt (Kettunen und Reilama, 1982; Virkola et al., 1981). Das NS-AQ-Verfahren liefert aufgrund der höheren Ausbeute spezielle Vorteile bei der Ausnutzung des Holzes. Zudem ist die Bleiche dieser Stoffe umweltfreundlicher als bei Vollzellstoffen. Die Herausforderung ist hier, das Verfahren im Hinblick auf die Festigkeitseigenschaften und die Weißgradstabilität des Stoffes zu verbessern.

In der laufenden Doktorarbeit werden zwei chilenische Eukalyptusholzarten, *Eukalyptus globulus* Labill. und *Eukalyptus nitens* Maiden, auf ihre Aufschließbarkeit mit dem ASA-Verfahren untersucht. Die Optimierung des Aufschlusses für beide Holzarten sowie die Untersuchungen zum Lignin- und Kohlenhydratabbau während der Kochung sind Gegenstand dieser Arbeit. Außerdem werden die hergestellten Zellstoffe in TCF- und ECF-Bleichsequenzen gebleicht. *E. globulus* wurde auch mit neutralen Sulfitlösungen mit und ohne AQ aufgeschlossen und die Stoffe in einer Q/P/FAS-Sequenz gebleicht. Die Optimierung des Aufschlusses, der Lignin- und Kohlenhydratabbau, die Festigkeitseigenschaften und Bleichbarkeit des Stoffes wurden untersucht.

# Kapitel 2

## Allgemeiner Teil

### 2.1 *Eucalyptus globulus* und *Eucalyptus nitens* als Rohmaterial

Wegen ihres schnellen Wachstums mit über 25 m<sup>3</sup>/Hektar und Jahr ist die Bedeutung von Eukalyptusholzarten als Rohmaterial für die Zellstoff- und Papierindustrie in den letzten Jahrzehnten enorm gewachsen. Die Qualität von Eukalyptuszellstoffen ist für ein großes Spektrum an Papieren geeignet. Zusätzlich zu der schnellen Wachstumsrate lassen sich die meisten Eukalyptusholzarten einfacher als andere Laubhölzer aufschließen und die Zellstoffe bleichen. Aus diesen Gründen beherrschen Eukalyptuszellstoffe den Kurzfasierzellstoffmarkt. Die weltweite Eukalyptuszellstoffproduktion beträgt zur Zeit ca. 10 Millionen Tonnen pro Jahr, mit einem Jahreswachstum von etwa 6%. Das entspricht etwa der doppelten Wachstumsrate vergleichbarer Zellstoffe (Patt et al., 2006a; Evtuguin und Neto, 2007; Miranda und Pereira, 2002; Xie, 2004).

Weltweit gibt es mehr als 600 Eukalyptusarten. Die meisten davon wachsen in Australien. *E. globulus*, *E. grandis*, und *E. urograndis* beherrschen den Kurzfasierzellstoffmarkt als Rohmaterial in Spanien, Portugal und in südamerikanischen Ländern (Neto et al., 2005).

*E. globulus* und *E. nitens* sind zwei Eukalyptusholzarten, die in Chile gut adaptiert worden sind. Die Plantagenfläche von Eukalyptus betrug im Jahr 2005, nach Statistiken vom Instituto Forestal (INFOR, 2006), ca. 600.000 Hektar. Davon sind ca. 65% *E. globulus* und 35% *E. nitens* mit einer Aufforstungsrate von ca. 60.000 ha/Jahr (INFOR, 2005). Die Zellstoffproduktion aus Eukalyptus betrug in Chile im Jahr 2007 ca. 1,5 Millionen Tonnen, ausschließlich nach dem Sulfatverfahren (ATCP). Ein wichtiger Grund für den Anbau von *E. nitens* im Süden Chiles ist die größere Frosthärte dieser

Holzart.

Wie auch andere Laubhölzer, wird Eukalyptus hauptsächlich in chemischen Vollaufschlussverfahren eingesetzt. Wegen ihrer kurzen Fasern sind sie für die Faserstoffgewinnung in rein mechanischen Verfahren nicht geeignet. Holzstoffe aus Eukalyptusholzarten haben nicht die Festigkeiten, die die Papierindustrie fordert. Durch einen moderaten chemischen Aufschluss wird die Qualität von Halbzellstoffen aus Laubhölzern deutlich verbessert. Das Interesse an Laubhölzern, und insbesondere an Eukalyptus, für den Einsatz in halbchemischen Verfahren der Faserstoffproduktion, stieg unter anderem wegen der Preissteigerung und Verknappung von Holz (Kojima et al., 2008; Jackson et al., 1987; Fengel und Wegener, 1984).

### 2.1.1 Chemische Zusammensetzung von *Eucalyptus globulus*

Es gibt wesentliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von verschiedenen Eukalyptusarten. Man findet auch auf Grund von Wuchsbedingungen, Baumalter, Forstpflegetmaßnahmen, Herkunftsort, Klimavariationen usw. große Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung innerhalb von Bäumen der gleichen Art. Tabelle 2.1 zeigt die chemische Zusammensetzung von *E. globulus* verschiedener Herkunftsorte und unterschiedlicher Altersklassen.

Die chemische Zusammensetzung des Baumes bestimmt auch die Eignung des Holzes zur Zellstoffproduktion. *Eukalyptus globulus* hat einen relativ hohen Anteil an Cellulose und einen niedrigen Ligningehalt. Das macht dieses Holz für die Zellstoffproduktion attraktiv. Die mengenmäßige Zusammensetzung des Holzes in Form von Cellulose, Hemicellulose und Lignin beeinflusst sowohl die Zellstoffausbeute als auch die chemische Zusammensetzung des Zellstoffs. Hemicellulosen sind außerdem wichtig für die Festigkeiten, Mahlbarkeit und Opazität von Papier (Patt et al., 2006a).

Ein weiteres besonderes Merkmal von *Eukalyptus globulus* liegt in der chemischen Struktur seines Lignins. Es ist reich an Syringyleinheiten (S-Lignin), was bedeutet, dass das Ligninpolymer weniger kondensiert ist (Evtuguin und Neto, 2007; Rodriguez et al., 1999).

Evtuguin und Neto (2007) untersuchten die chemische Struktur von Cellulose, Hemicellulose und Lignin für *E. globulus*, *E. urograndis*, *E. grandis* und für zwei andere Laubhölzer (*Betula pendula* und *Acacia mangium*). Sie versuchten eine Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse beim Sulfataufschluss dieser Hölzer zu finden. Die Autoren fanden heraus, dass die besonders hohe Ausbeute bei Einsatz von *E. globulus* vorrangig von seinem höheren Cel-

lulosegehalt und niedrigen Ligningehalt im Vergleich zu anderen Holzarten verursacht wird. Ein hoher S-Ligninanteil erlaubt milde Bedingungen beim Aufschluss und der Bleiche des Zellstoffs. Diese milden Bedingungen könnten insbesondere bei *E. globulus* für einen größeren Erhalt der Hemicellulosen beim Aufschluss sorgen. Zugleich wird eine Ausfällung der Hemicellulosen auf den Zellstoff am Ende der Sulfatkochung durch die besondere Struktur der *E. globulus*-Hemicellulosen im Vergleich zu Hemicellulosen anderer Holzarten erleichtert. Neto et al. (2005) stießen auf einen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von unkondensiertem Lignin / kondensiertem Lignin und dem Chemikalieneinsatz beim Sulfatverfahren: Mit steigendem Chemikalieneinsatz steigt der Anteil an unkondensiertem Lignin. Im Vergleich der untersuchten Baumarten hat *E. globulus* den höchsten Anteil an unkondensiertem Lignin.

Obwohl viele andere Autoren schon den Zusammenhang zwischen dem S-/G-Lignin Verhältnis des Holzes und seiner Aufschließbarkeit sowie der Zellstoffausbeute bestätigt haben, spielt bei der Zellstoffherstellung immer die Gesamtzusammensetzung des Holzes eine Rolle. (del Rio et al., 2005; Gonzalez-Vila et al., 1999; Rencoret et al., 2007; Xie, 2004).

Tabelle 2.1: Hauptbestandteile von *E. globulus*

<b>Autor</b>	<b>Herkunftsort</b>	<b>Alter [Jahre]</b>	<b>Lignin [%]</b>	<b>Holocellulose [%]</b>	<b>Cellulose [%]</b>	<b>Xylan [%]</b>	<b>Glucomannan [%]</b>	<b>Extraktstoffe [%]</b>
Area et al. (2004)	Argentinien	14	23,9	ka	42,5	ka	ka	3,4
Evtuguin und Neto (2007)	unbekannt	ka	20,5	ka	50,0	14,1	ka	1,72
Resquin et al. (2006)	Uruguay	6-7	23,8-26,0	69-72	ka	ka	ka	3,8-4,8
Neto et al. (2005)	Portugal	ka	22,1	ka	53,4*	14,2	1,1	1,72
Miranda und Pereira (2002)	Portugal	9	26,0	ka	49,8*	14,1	ka	3,9
Kojima et al. (2008)	Australien	9,5	15,4-18,0	86,3	ka	ka	ka	1,9-6,8
Melo et al. (1991)	Chile	5	21,6	78,0	ka	ka	ka	1,04
Melo et al. (1991)	Chile	10	20,8	81,1	ka	ka	ka	1,05
Melo et al. (1991)	Chile	22-25	21,1	81,8	ka	ka	ka	1,37

\* als Glucose gemessen; ka: keine Angabe.

### 2.1.2 Morphologie von *Eucalyptus globulus*

Die strukturellen und morphologischen Charakteristika eines Holzes, wie Faserlänge, Rohdichte, Faseranteil, Lumendurchmesser, Gefäßanteil, Runkelfaktor, Zellwandstärke, Coarseness, Fibrillenwinkel usw., haben sowohl auf den Aufschluss als auch auf die Papiereigenschaften der Zellstoffe einen großen Einfluss (Leal et al., 2003; Igartúa et al., 2003; Foelkel, 2007). Dadurch dass Zellstoffsausbeute, Zellwandstärke und Coarseness mit der Rohdichte korrelieren, wird in der Forstindustrie vorzugsweise diese Eigenschaft der Bäume genetisch verändert (Via et al., 2004). Die Faserlänge steht in Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften des Papiers, wie Durchreißfestigkeit und Reißlänge.

Die Rohdichte schwankt bei Eukalyptusholzarten zwischen  $0,4 \text{ kg/cm}^3$  und  $0,9 \text{ kg/cm}^3$  und ist in hohem Maße abhängig vom Baumalter. Die Faserlängen liegen zwischen 0,6 und 1,2 mm.

Ebenso wie bei der chemischen Zusammensetzung liegen bei den morphologischen Eigenschaften des Baumes, je nach Holzart, Alter, Wuchsbedingungen, Klima, Splintholz/Kernholzanteilen u.a., große Schwankungen vor. Tabelle 2.2 zeigt die wichtigsten morphologischen Parameter für *E. globulus*, abhängig von Herkunftsort und Alter.

Tabelle 2.2: Morphologische Eigenschaften von *E. globulus* Fasern

<b>Autor</b>	<b>Herkunftsort</b>	<b>Alter [Jahre]</b>	<b>Rohdichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Faserlänge [mm]</b>	<b>Faserdurchmesser [<math>\mu</math>m]</b>	<b>Faserwanddicke [<math>\mu</math>m]</b>	<b>Runkelfaktor</b>
Area et al. (2004)	Argentinien	14	0,7	0,918	14,6	3,2	ka
Patt et al. (2006a)	Portugal	kd	0,520	1,0	18,0	ka	0,56
Resquin et al. (2006)	Uruguay	6-7	0,535-0,513	0,875-0,940	13,5-15	2,5-3,0	0,53-0,74
Miranda und Pereira (2002)	Portugal	9	0,52-0,547	0,930	21,	6,06	ka
Melo et al. (1991)	Chile	5	k.a	0,97	14,5	k.a	ka
Melo et al. (1991)	Chile	10	k.a	1,08	14,8	k.a	ka
Melo et al. (1991)	Chile	22-25	k.a	1,22	15,7	k.a	ka

Runkelfaktor:  $(2 \times \text{Faserwanddicke}) / \text{Faserdurchmesser}$

### 2.1.3 Chemische Zusammensetzung von *Eucalyptus nitens*

Im Vergleich mit *E. globulus* hat *E. nitens* einen höheren Ligningehalt und einen niedrigeren Celluloseanteil. Der Ligningehalt schwankt zwischen 19,9% und 29,0% und der Holocellulosegehalt zwischen 71% und 82%. Der gesamte Extraktstoffanteil schwankt zwischen 2,0% und 5,6% (Peredo et al., 2007; Mariani et al., 2005a,b; Niemz et al., 2004; Reyes, 2005).

Rencoret et al. (2007) fanden heraus, dass das Verhältnis von S-Einheiten zu G-Einheiten bei *E. nitens* niedriger als bei *E. globulus*, aber höher ist als bei anderen Eukalyptusarten (*E. grandis* und *E. dunni*). Der lipidische Extraktstoffanteil von *E. nitens* ist doppelt so hoch wie der von *E. globulus*. Das Verhältnis von Lignin zu Kohlenhydraten ist für *E. nitens* deutlich höher.

Peredo et al. (2007) und Reyes (2005) bestätigten, dass *E. nitens* aus chilenischen Plantagen mit zunehmendem Baumalter seine Eignung für die Zellstoffproduktion deutlich verbessert; gleichzeitig verringert sich der Ligningehalt.

### 2.1.4 Morphologie von *Eucalyptus nitens*

*E. nitens* hat mit ca. 35 m<sup>3</sup>/ha und Jahr ein schnelleres Wachstums als *E. globulus*. Als Nachteil ist die Rohdichte deutlich niedriger. Sie liegt bei *E. nitens* zwischen 400 kg/m<sup>3</sup> und 520 kg/m<sup>3</sup>. Die Faserlängen von *E. nitens* schwanken zwischen 0,72 mm und 1,09 mm, die Faserdurchmesser zwischen 16,39 und 18,54 µm und die Faserwanddicke zwischen 3,52 und 3,97 µm. Die Fasern von *E. nitens* sind kürzer als die von *E. globulus* (Peredo et al., 2007; Mariani et al., 2005a; Reyes, 2005).

## 2.2 Herstellung von Hochausbeute- und Vollzellstoffen mit alkalischen Sulfitlösungen

Im Gegensatz zum Sulfatverfahren decken die Sulfitverfahren einen breiten pH-Wert Bereich ab. Solch flexible Verfahren bieten die Möglichkeit, ein weites Rohstoffspektrum zu nutzen und eine Vielfalt von Faserstoffen mit unterschiedlichen Ausbeuten und Eigenschaften herzustellen. Im neutralen bis alkalischen pH-Bereich (pH-Werte zwischen 7 und 13) wird überwiegend Natriumsulfit in Kombination mit einer alkalischen Komponente wie Natronlauge oder Natriumcarbonat eingesetzt (Ingruber, 1985).

### 2.2.1 Das NSSC-Verfahren (Neutral Sulfit Semi Chemical)

Das Neutral Sulfit Semi-Chemical Verfahren (NSSC) ist das wichtigste Verfahren, um Halbzellstoff herzustellen. Der Aufschluss umfasst den pH-Bereich zwischen 7,0 und 11,0 (Anfangs-pH-Wert) und die Ausbeute liegt zwischen 65% und 85%. Für das Verfahren wird Natriumsulfit oder eine Mischung von Natriumsulfit und Natriumbisulfit eingesetzt. Außerdem können Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid als Alkaliquelle verwendet werden. Durch das Verhältnis von Natriumsulfit zu Natriumcarbonat/Natriumhydroxid kann der Aufschluss in Bezug auf Reaktionsschärfe und Selektivität gesteuert werden.

Das Verfahren erfolgt in einem zweistufigen Prozess. Erst wird das Holz mit der Sulfitlösung aufgeschlossen, um einen partiellen Abbau des Lignins und der Hemicellulosen zu erreichen und somit die Faserbindung zu schwächen. Nach der chemischen Behandlung wird das Kochgut mittels eines Refiners zerfasert.

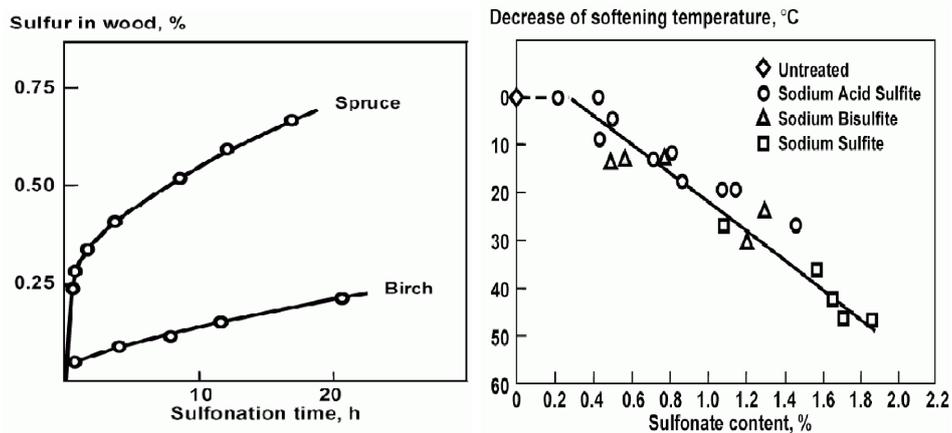
Für das NSSC-Verfahren werden überwiegend Laubhölzer eingesetzt. Die bevorzugte Nutzung der Laubhölzer ist mit ihrem niedrigen Ligningehalt und der einfachen Aufschließbarkeit im Vergleich zu Nadelhölzern zu begründen. Trotzdem werden auch Nadelhölzer wegen ihrer besseren Faserstofffestigkeiten eingesetzt. Nadelhölzer erfordern allgemein einen höheren Chemikalieneinsatz und eine höhere Zerfaserungsenergie. Die Vorteile von NSSC Verfahren sind die niedrigen Investitionskosten, rentable Produktion in kleinen Einheiten, relativ niedriger Chemikalienverbrauch, hohe Ausbeute und große Flexibilität bei den Faserstoffeigenschaften (Fengel und Wegener, 1984).

#### 2.2.1.1 Chemische Aufschlussstufe

Das Hauptziel dieser Phase ist es, mit hoher Selektivität Lignin aus der Matrix des Holzes, insbesondere der Mittellamelle, herauszulösen, um die Faserbindungen zu schwächen. Die chemische Stufe wirkt sich unmittelbar auf den Zerfaserungsaufwand der mechanischen Stufe aus. Mit einer Verschärfung des chemischen Aufschlusses werden der Energieverbrauch, die Ausbeute und der Anteil an Feinstoff gesenkt. Je intensiver die chemische Stufe ist, desto einfacher ist die Zerfaserung in der mechanischen Phase.

Die Sulfonierungsreaktion ist beim Neutralsulfitverfahren die wichtigste Reaktion (Siehe Gliederungspunkt 2.2.3.3). Sie ist die Voraussetzung für den Abbau des Lignins in Nachfolgereaktionen. Durch die Sulfonierung des Lignins wird es hydrophiler und kleinere, sulfonierte Ligninbruchstücke können gelöst werden. Der typische Restligningehalt von NSSC-Stoffen liegt zwischen

10% und 15% und der Sulfonierungsgrad, je nach Holzart, zwischen 0,1% und 0,75%, gemessen als Schwefelgehalt im Holz (Abbildung 2.1 a). Der Sulfonierungsgrad des Lignins im Faserstoff (Aufschlussgüte) hat unter anderem eine direkte Auswirkung auf den Erweichungstemperatur des Lignins, wie man in der Abbildung 2.1b sehen kann. Daher wird ein hoher Sulfonierungsgrad mit einem niedrigen Defibrierungsenergiebedarf verknüpft (Sundholm, 1999).



(a) Sulfonierungsgrad für Nadelholz und Laubholz (b) Erweichungstemperatur des Lignins

Abbildung 2.1: Sulfonierungsgrad und seine Auswirkung auf den Erweichungstemperatur des Lignins (Sundholm, 1999).

Nach Heitner und Hattula (1988) beeinflusst der Sulfonierungsgrad nicht nur den Energiebedarf bei der anschließenden Defibrierung, sondern auch die Faserstoffeigenschaften (Abbildung 2.2).

Der Sulfonierungsgrad sowie Ausbeute, Kappazahl und andere Zielgrößen können durch die Prozessbedingungen gesteuert werden (Abbildung 2.3). Dadurch dass es so viele mögliche Kombinationen von Aufschlussparametern zur Durchführung des Verfahrens gibt, sollten die endgültigen Prozessbedingungen vorwiegend nach Holzart und erwünschter Faserstoffqualität bestimmt werden (Fengel und Wegener, 1984).

Um beispielsweise Wellpappe als eine der wichtigsten NSSC- Anwendungen herzustellen, werden beim Aufschluss von Laubholz 8-14% Natriumsulfit/atro Holz eingesetzt. Zusätzlich werden 2,5-5,0% Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd zugegeben. Um gebleichten Zellstoff mit ca. 10% Restligningehalt und einer Ausbeute von 75-80% zu erzeugen, werden zwischen 15 bis 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ /atro Holz eingesetzt. Die Sulfitmenge sollte ausreichen, um am Ende des Aufschlusses eine Mindestsulfitkonzentration von 5 bis 10 g/l zu

## KAPITEL 2. ALLGEMEINER TEIL

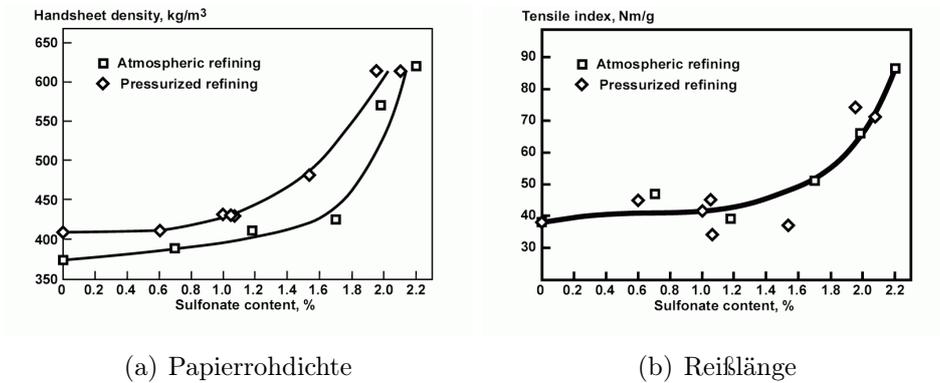


Abbildung 2.2: Einfluss des Sulfonierungsgrads von Halbzellstoffe auf die Papierrohddichte (Heitner und Hattula, 1988).

erhalten. Damit wird ein Weißgradverlust des Faserstoffes vermieden. Aufheizzeit, Kochdauer, pH-Wert und Temperatur sind hier zusätzliche Variablen, die den Aufschluss steuern können. Eine reine Sulfitlösung hat einen pH-Wert bei Raumtemperatur von ca. 9,5 und er fällt während des Aufschlusses in den sauren pH-Bereich ab. Durch die Deacetylierung von Hemicellulosen und Veresterungsreaktionen wird der pH-Wert bereits in der Imprägnierungsphase gesenkt. Die Deacetylierung von Xylan kommt bei Laubhölzern bis zu 5% Essigsäure/ atro Holz freisetzen und bei Nadelhölzern bis zu 2,0%. Das Alkali puffert die Lösung während des Aufschlusses, so dass sich ein pH-Wert über 7,0 in der Kochlauge einstellt. Der pH-Wert der Ablauge beim NSSC Verfahren liegt normalerweise im Bereich 7,0 bis 8,0. Eine höhere Alkalidosierung beschleunigt die Delignifizierungsra-

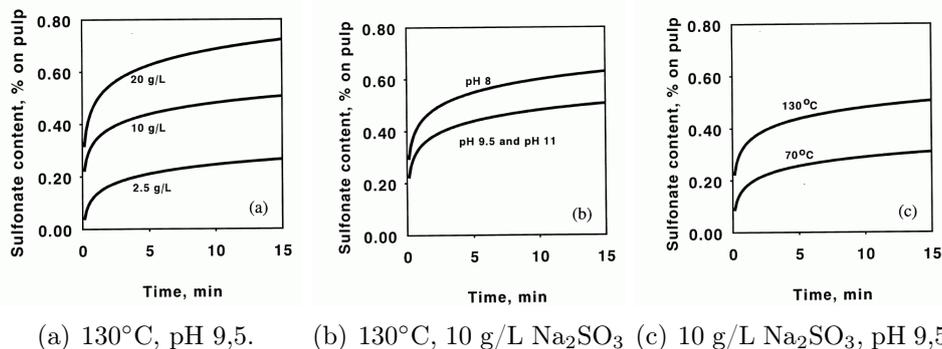


Abbildung 2.3: Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit von Prozessvariablen für Schwarzfichte (Black spruce) (Sundholm, 1999).

te, senkt aber gleichzeitig den Endweißgrad des Zellstoffes (Chidester et al., 1969; Tay et al., 1985; Ingruber, 1985).

Die Aufschlussgeschwindigkeit ist wie für jede chemische Reaktion temperaturabhängig. Beim NSSC-Verfahren sind jedoch auch die eingesetzten Holzarten und die angestrebte Ausbeute wichtig. Die Sulfonierungsreaktion läuft bei pH über 8,0 relativ langsam (Tay et al., 1985, 1984), daher werden Temperaturen zwischen 160°C und 190°C ausgewählt, um die Reaktionszeit zu verkürzen. Zugleich sollte man den Eindringvorgang der Aufschlusslauge in die Holzmatrix berücksichtigen (Ahmed et al., 1995). Unter stark alkalischen Bedingungen (pH-Wert über 12,5) wird die effektive Kapillarität des Holzes erhöht. Durch das Eindringen und die Einlagerung von Hydroxidionen wird die inter- und intrakristalline Struktur der Cellulose ausgeweitet. Dies ist mit einer partiellen Lösung der Hemicellulosen verbunden (Casey, 1980; Sjöström, 1993). Infolgedessen nimmt die Porösität innerhalb der S2-Schicht zu (Abbildung 2.4). Daraus folgt, dass die Eindringung der Aufschlusslösung in die Holzstruktur unter neutralen oder auch sauren Bedingungen deutlich langsamer im Vergleich zum alkalischen Verfahren verläuft.

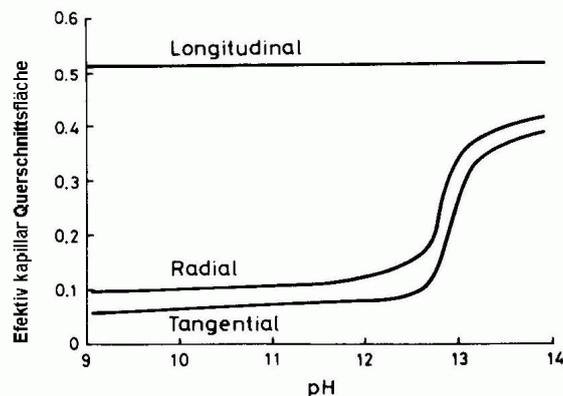


Abbildung 2.4: Effektive kapillare Querschnittsfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert(Sjöström, 1993).

Eine gute Imprägnierung ist entscheidend für die Gleichmäßigkeit der Reaktion innerhalb der Hackschnitzel und infolgedessen für die Faserstoffqualität. Oft werden die Hackschnitzel vor der Imprägnierung gedämpft, um das Eindringen der Lauge ins Holz zu verbessern. Die Aufheiz- oder Imprägnierzeit liegt zwischen 30 und 120 min und die Kochdauer bei Maximaltemperatur zwischen 30 und 240 min (Chidester et al., 1969; Ingruber, 1985; Masura, 1998; Area et al., 2001).

### 2.2.1.2 Mechanische Zerfaserungsstufe

Die mechanische Zerfaserung der Hackschnitzel bei der Halbzellstoffherstellung wird hauptsächlich mittels eines Scheibenrefiners durchgeführt. Nach der Zerfaserungsstufe erfolgt eine Mahlung der Fasern. Die kann in einer oder auch in zwei Refinerstufen erfolgen.

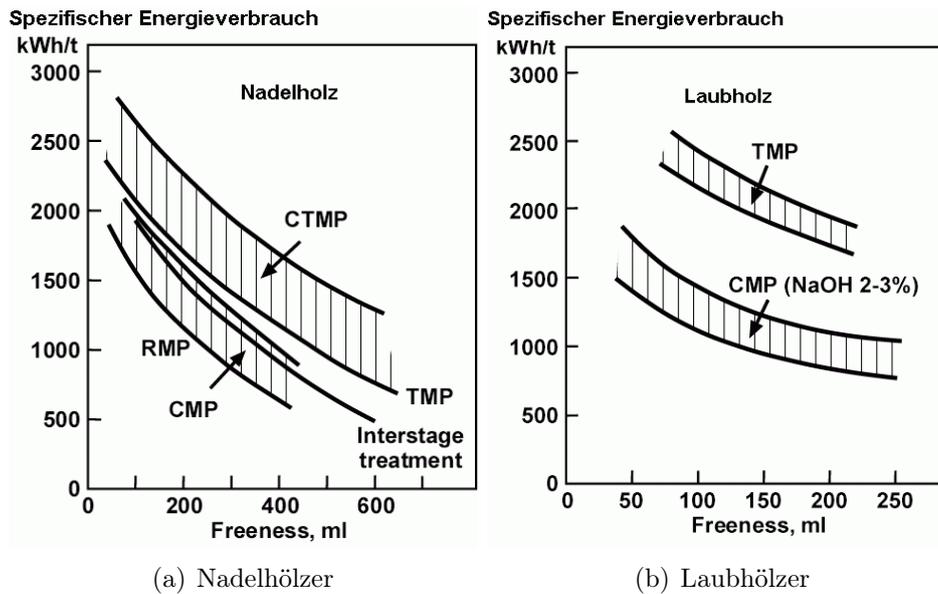


Abbildung 2.5: Spezifischer Energieverbrauch für verschiedene mechanische Aufschlüsse von Nadel- und Laubhölzern nach (Sundholm, 1999).

Bei der Defibrierung und Mahlung der Fasern sind der spezifische Energiebedarf und der Mahlgrad des Stoffes die wichtigsten Variablen. In der Literatur wird oft der Energieverbrauch mit den Faserstofffestigkeiten in Zusammenhang gebracht. Der übliche spezifische Energieverbrauch für Holzstoff liegt zwischen 1000 kWh/t und 2800 kWh/t, je nach Holzart und Intensität der chemischen Vorbehandlung. Um einen bestimmten Mahlgrad zu erreichen, kann es bei NSSC-Stoffen aus Nadelhölzern nötig sein, mehr Energie als bei der Holzstoffherstellung einzusetzen. Dies gilt für Stoffe, die nur geringfügig chemisch vorbehandelt wurden, aber durch die Chemikalieneinwirkung flexibler wurden und für eine Mahlwirkung mehr Lastwechsel benötigen. Bei Laubhölzern ist dies umgekehrt, wie Abb. 2.5 zeigt (Sundholm, 1999). Der Energieeinsatz bei der Zerfaserung zu Halbzellstoffen liegt hier deutlich unter dem von Holzstoffen.

### 2.2.1.3 Einsatz von AQ beim NSSC- und alkalischen Sulfitverfahren

Die Anwendung von Anthrachinon (AQ) beim Kraft- und Sodaverfahren in den siebziger Jahren ermöglichte die Entwicklung von neuen Aufschlussvarianten. Besonders interessant ist der Einsatz von AQ bei Sulfitverfahren. Es zeigte sich, dass der Einfluss von Anthrachinon auf den Aufschluss vor allem bei alkalischen Sulfitverfahren sehr stark ist. Dadurch kamen die Vorteile dieser Verfahren zur Geltung und ermöglichte ihren Einsatz zur Herstellung von Vollzellstoffen. Die Delignifizierungsreaktionen in diesen Prozessen wurden beschleunigt und die Selektivität des Aufschlusses deutlich verbessert. Die Zellstoffsausbeute lag 6% - 10% über der des Kraftverfahrens; zudem wurden ein höherer Weißgrad und eine bessere Bleichbarkeit erzielt (Abbildung 2.6).

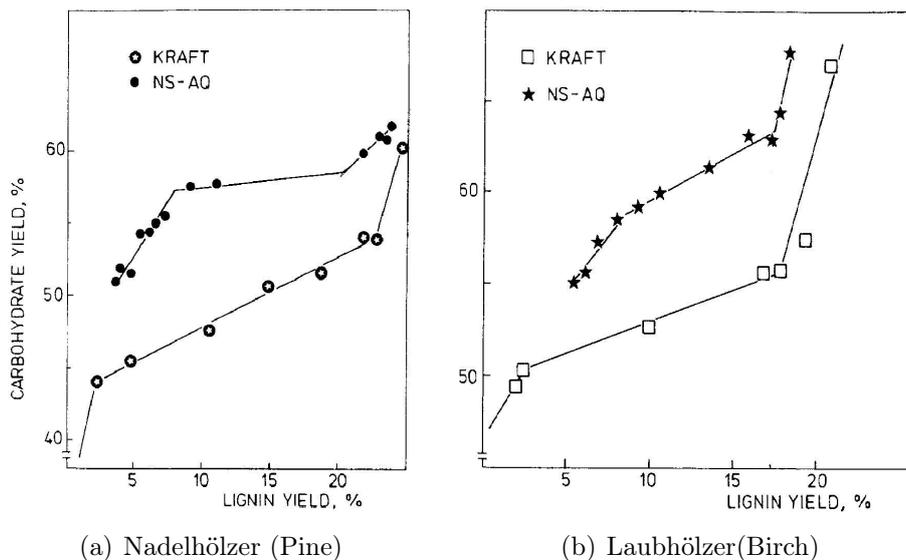


Abbildung 2.6: Kohlenhydrat- und Ligninausbeute für das NS-AQ und das Kraftverfahren (Ojanen et al., 1982).

Seit Ende der siebziger Jahre wurden umfangreiche Arbeiten über die Anwendung von AQ in Sulfitlösungen durchgeführt (Kettunen et al., 1979; Raubenheimer und Eggers, 1980; Cameron et al., 1981; Virkola et al., 1981; Ojanen et al., 1982; Macleod, 1985; Ingruber, 1985; He und Lai, 1986; Sanborn, I.B. und Schwieger, 1986; Suckling, 1989; Wang, 1994). Die Effektivität des AQ unter neutralen und leicht alkalischen Bedingungen wurde dabei geprüft. In der Abbildung 2.7 sieht man, dass das AQ schon ab ca. pH 6,5 wirksam ist.

Im Gegensatz zu Nadelhölzern ist die Wirksamkeit des Anthrachinons bei Laubhölzern jedoch kaum bemerkbar (Ingruber, 1985; Virkola et al., 1981; Cameron et al., 1981).

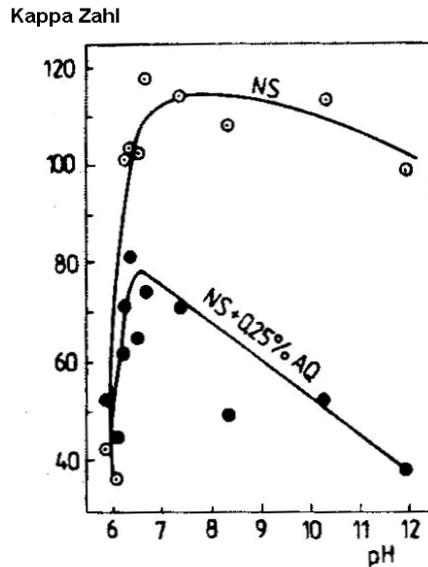


Abbildung 2.7: Effektivität von AQ beim NSSC- und alkalischen Sulfitaufschluss in Abhängigkeit vom pH-Wert (Wandelt, 1990).

### 2.2.2 Das Alkalische Sulfitverfahren (AS)

Im Gegensatz zum NSSC-Verfahren ist beim AS- Aufschluss, neben dem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  eine notwendige Aufschlusschemikalie.  $\text{NaOH}$  wurde zusammen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in einem pH-Wert-Bereich zwischen 10,0 und 13,5 eingesetzt. Das Interesse für das alkalische Sulfitverfahren als mögliche Alternative für das Kraftverfahren besteht bereits seit Anfang der siebziger Jahre. Mit dem Verfahren lassen sich Zellstofffestigkeiten und Ausbeuten ähnlich wie beim Kraftverfahren erreichen, ohne dass Geruchsprobleme auftreten (Gellerstedt, 1976). Dennoch haben sich bis heute im industriellen Bereich immer noch keine alkalischen Sulfitprozesse durchgesetzt. Das AS-Verfahren benötigt sehr lange Aufschlusszeiten, einen hohen Chemikalieneinsatz und eine aufwändige Chemikalienrückgewinnung.

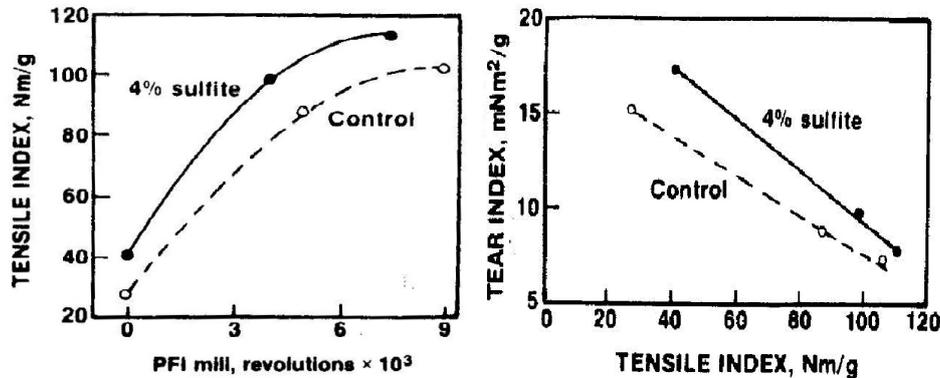
Mit der Anwendung von AQ wurde das Alkalische Sulfitverfahren in das AS-AQ Verfahren, auch ASA genannt (Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon), umgewandelt. Damit wäre eine industrielle Anwendung möglich gewesen (MacLeod und Fleming, 1983). Das ASA-Verfahren wurde durch

Rose (Rose, 2003) so weit modifiziert, dass sich die Ergebnisse gut mit denen des Sulfatverfahrens vergleichen lassen.

Weitere Forschungen am Ende der 80-iger Jahren führten zu einem vielversprechenden Verfahren, dem ASAM-Verfahren (Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol). Beim ASAM-Verfahren wird der Aufschluss durch den Einsatz von Methanol gefördert. Sowohl die wirtschaftliche als auch technische Machbarkeit des ASAM-Verfahrens wurden bewiesen (Patt et al., 1990; Sixta, 1998).

### 2.2.2.1 Das Alkalische Sulfitverfahren mit Antrachinon (ASA)

Die Wirkung von Sulfit im Soda-AQ- Verfahren wurde von He und Lai (1986) untersucht. Mit der Zugabe von 4%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bezogen auf atro Holz zum Soda-AQ Aufschluss von Norway Spruce wurden die Ergebnisse deutlich verbessert. Der Splittergehalt des Zellstoffs wurde von 30,4% auf 5,4% und der Ligningehalt von 10,2% auf 6,5% verringert. Gleichzeitig wurde der Kohlenhydratabbau vermindert, d.h. die Selektivität des Verfahrens wurde verbessert. Auch die Festigkeitseigenschaften wurden durch die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  im Vergleich zum Soda-AQ-Verfahren verbessert (Abbildung 2.8).



(a) Reißlänge gegen PFI Umdrehungen (b) Reißlänge gegen Durchreißfestigkeit

Abbildung 2.8: Auswirkung des Sulfits beim Soda-AQ-Verfahren auf Zellstoffeigenschaften. Control: Soda - AQ(0,1%) (He und Lai, 1986)

Der Einfluss des Alkaliverhältnisses ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ ) auf die Delignifizierung, den Ligningehalt, den Kohlenhydratgehalt, den Weißgrad und die Viskosität wurde von Patt et al. (2002) intensiv untersucht. Danach sind folgende Modifikationen notwendig, um die Selektivität des Verfahrens und die Viskosität des Zellstoffs zu verbessern: Die Verschiebung des Alkaliverhältnisses, Natriumsulfit zu Natriumlauge, zugunsten der Natronlauge und die

Zugabe der Natronlauge in mehreren Schritten im Verlauf der Kochung. Mit der Aufteilung der Gesamtalkalimenge und deren Zugabe zu verschiedenen Zeitpunkten des Aufschlusses wurde die Schädigung des Zellstoffes deutlich verringert.

Abbildung 2.9 zeigt den Einfluss des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung auf die Kappazahl und die Viskosität. Die zweite Alkalizugabe wurde nach der Aufheizzeit von 90 min bei Maximaltemperatur vorgenommen. Die Viskosität des Zellstoffes wird durch Verringerung des Alkalianteiles in der Anfangsphase des Aufschlusses gesteigert und die Kappazahl verringert. Die optimale Alkalimenge in der Imprägnierung liegt zwischen 20% und 40% der gesamten Alkalidosierung.

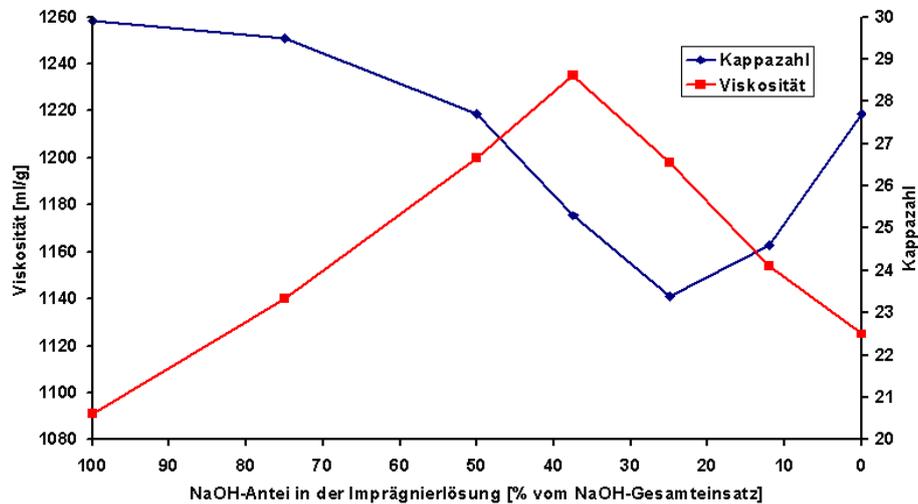


Abbildung 2.9: Einfluss des Alkalisplittings. ASA Aufschluss von Fichtenholz bei 170°C, Chemikalienverhältnis 60/40 und 27,5% Gesamtchemikalien. (Patt et al., 2002).

Abbildung 2.10 zeigt die Auswirkung der Zugabezeitpunktes der zweiten Alkalidosierung auf die Kappazahl und die Viskosität. Durch spätere Zugabe der zweiten NaOH-Charge steigen die Viskosität und die Kappazahl an. Die Viskosität steigt um fast 130 Einheiten und die Kappazahl um ca. 10 Einheiten. Die optimale Zugabezeitpunkt für die zweite NaOH-Charge liegt unter diesen Bedingungen bei 30 Minuten nach Erreichen der maximalen Temperatur.

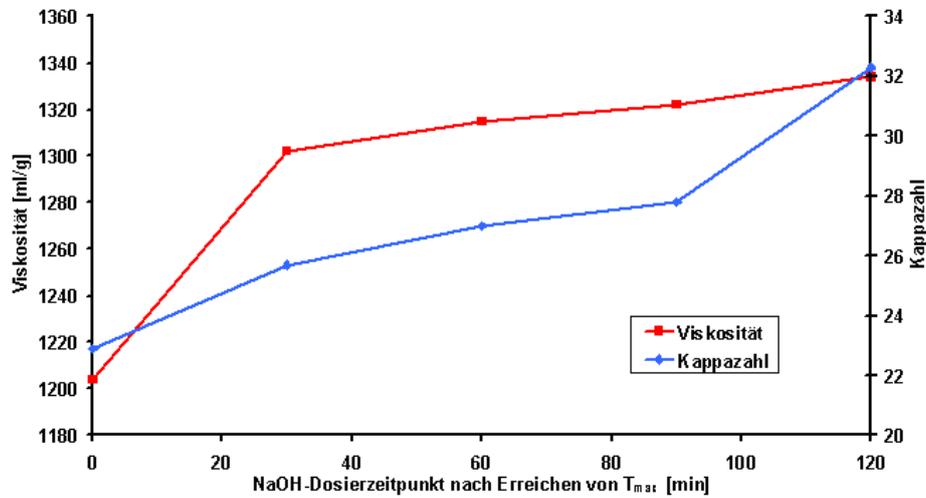


Abbildung 2.10: Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge (50%) auf die Kappazahl und die Viskosität. (Patt et al., 2002).

### 2.2.3 Reaktionsmechanismen in neutralen und alkalischen Sulfitaufschlüssen

Beim neutralen und alkalischen Sulfitaufschluss finden ähnliche Reaktionen wie im Sulfat- oder saueren Sulfitaufschluss statt. Die aktiven Reagenzien sind das Bisulfit-Anion ( $\text{HSO}_3^-$ ), das Sulfit-Anion ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) und das Hydroxyl-Anion ( $\text{OH}^-$ ). Der pH-Wert spielt für das Gleichgewicht zwischen Bisulfit- und Sulfit-Anionen eine große Rolle. Wie in Abbildung 2.11 gezeigt wird, findet man ab pH-Wert 4,5 kein ungebundenes  $\text{SO}_2$  mehr in der Lösung. Zwischen den pH-Werten 5,0 und 9,0 befinden sich die beiden Anionen ( $\text{HSO}_3^-$ ) und ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) im Gleichgewicht. Ab ca. pH-Wert 9,2 sind nur noch Sulfit-Anionen vorhanden (Sixta, 2006; Ingruber, 1985). Unter stärker alkalischen Bedingungen, wie zum Beispiel beim ASA-Verfahren, ist jedoch das OH-Ion als aktives Reagens wichtiger als das Sulfit.

#### 2.2.3.1 Reaktionen der Kohlenhydrate mit NaOH

Die Reaktionen von NaOH mit den Kohlenhydraten des Holzes sind sowohl bei alkalischen Aufschlüssen als auch bei alkalischen Bleichstufen von Bedeutung. Die wichtigsten Reaktionen sind:

1. Abspaltung der Acetylgruppen der Hemicellulosen

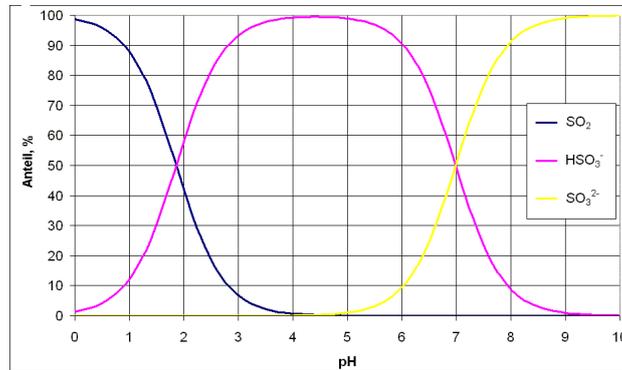


Abbildung 2.11: Prozentanteil von diversen Sulfit-Anionen und freiem Sulfit in Abhängigkeit vom pH-Wert.

2. Lösung von niedermolekularen Hemicellulosen
3. Kettendepolymerisation (Peeling-off-Reaction) der Cellulose und der Hemicellulosen
4. Alkalische Hydrolyse von glucosidischen Bindungen ( $\beta$ -1-4-Bindung)
5. Oxidative Spaltung und weitere Kettendepolymerisation
6. Entstehung von Hexenuronsäure aus 4-O-Methylglucuronoxylan.

(Sjöström, 1993; Fengel und Wegener, 1984; Zanuttini et al., 1998; Faix, 2004; Sixta, 2006; Zanuttini et al., 2005)

Die Deacetylierungsreaktion betrifft überwiegend die Acetylgruppen von Glucuronoxylanen von Laubhölzern und der Galatoglucomannane der Nadelhölzer. Die Reaktion kann unter leicht alkalischen Bedingungen und Temperaturen unter 70°C erfolgen. Als Hauptprodukt bildet sich Essigsäure. Die Deacetylierungsreaktionen, zusammen mit der Neutralisierung von sauren Holzkomponenten, verbrauchen den größten Teil der Natronlauge beim Aufschluss. Der Ausbeuteverlust auf Grund der Deacetylierungsreaktion kann bei Laubhölzern bis zu 5% bezogen auf atro Holz betragen.

Die Auflösung der niedermolekularen Hemicellulosen unter alkalischen Bedingungen findet bei relativ hohen pH-Werten statt. Hemicellulosen fallen bei Absinken des pH-Wertes am Endes des Aufschlusses aus und schlagen sich auf der Cellulose nieder.

Die Kettendepolymerisation der Cellulosen und Hemicellulosen durch die Peeling-off-Reaktion ist die wichtigste Reaktion der Kohlenhydrate unter alkalischen Bedingungen. Sie ist darüber hinaus für den größten Teil der Ausbeuteverluste verantwortlich. Unter Peeling-off-Reaktion versteht man die

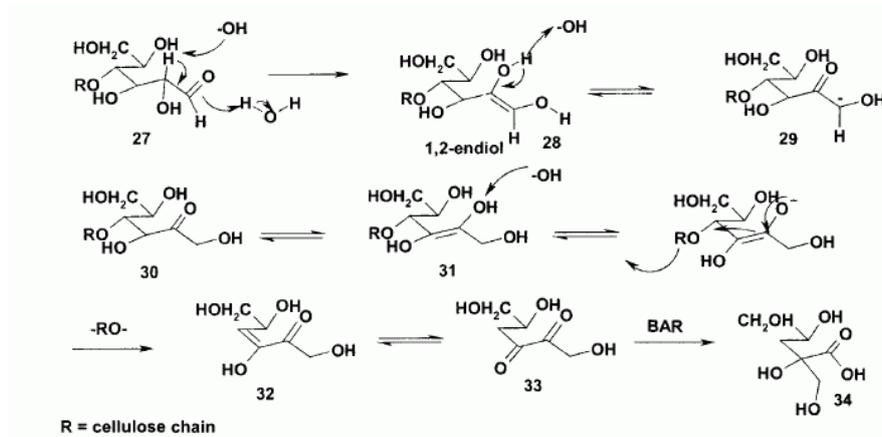


Abbildung 2.12: Mechanismus der Peeling-Off-Reaktion (Sixta, 2006).

stufenweise erfolgende Verkürzung einer Polysaccharidkette vom reduzierenden Ende her.

Die Kettendepolymerisationsreaktion beginnt ab Temperaturen von 80°C-100°C. Abbildung 2.12 ist eine vereinfachte Darstellung des möglichen Reaktionsmechanismus. Die Reaktion wird durch die Umlagerung der Aldose-Endgruppe zum alkalilabilen Ketose-Isomer (29-30) initiiert. Das gebildete 2,3-Endiol(31) wird im Alkalischen über die  $\beta$ -Hydroxy-Eliminierung abgespalten. Die abgespaltenen Einheiten sind unter alkalischen Bedingungen sehr instabil und werden durch weitere Reaktionen zu diversen Säuren, wie Isosaccharinsäure (34) oder 2,5-Dihydroxypentansäure, umgewandelt.

Je nach der Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen werden durch die Peeling-Reaktionen ca. 50-60 Einheiten der Celluloseketten abgespalten, bevor die Stabilisierungsreaktion eintritt. Die Stabilisierungsreaktion (stopping reaction) erfolgt durch die Bildung einer alkalistabilen Carboxylgruppe, wie einer Methasaccharinsäure (41), die die Kohlenhydratkette vor einer weiteren Depolymerisation schützt (Abbildung 2.13).

Die alkalische Hydrolyse von glucosidischen Bindungen ( $\beta$ -1-4-Bindungen) kommt bei Temperaturen von ca. 140°C und höher vor. Obwohl die Hydrolyse im alkalischen nicht so intensiv wie im sauren Milieu ist, ist sie für alkalische Aufschlüsse von Bedeutung. Da neue reduzierende Endbausteine der Celluloseketten entstehen, können als Folge Peeling-Reaktionen ablaufen (sekundäre Peeling-Reaktionen) (Abbildung 2.14).

Oxidative Spaltungen und die folgende Kettendepolymerisation kommen öfter bei oxidativen Bleichstufen (z.B. Sauerstoffstufe, Sauerstoff/Peroxid-Stufe, u.a.) vor. Wie in Abbildung 2.15 gezeigt, wird die Reaktion durch eine  $\beta$ -Hydroxy-Spaltung eingeleitet, wenn in C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Position eine Ketogruppe

KAPITEL 2. ALLGEMEINER TEIL

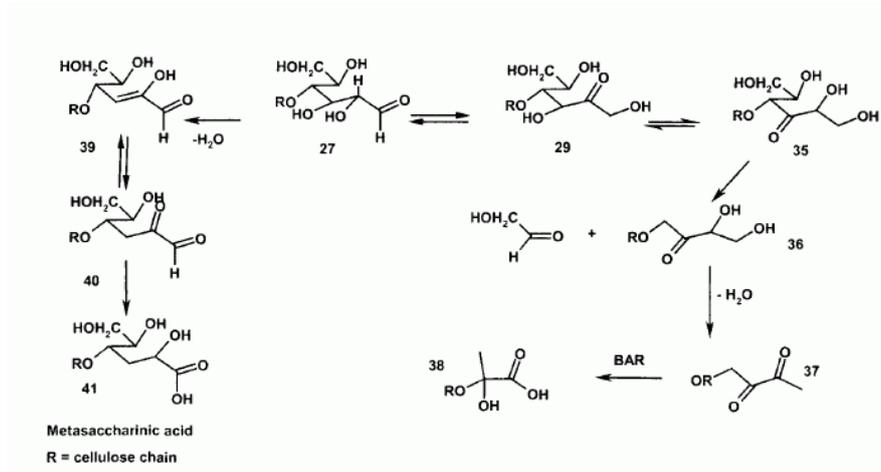


Abbildung 2.13: Hauptstabilisierungsreaktion (Sixta, 2006).

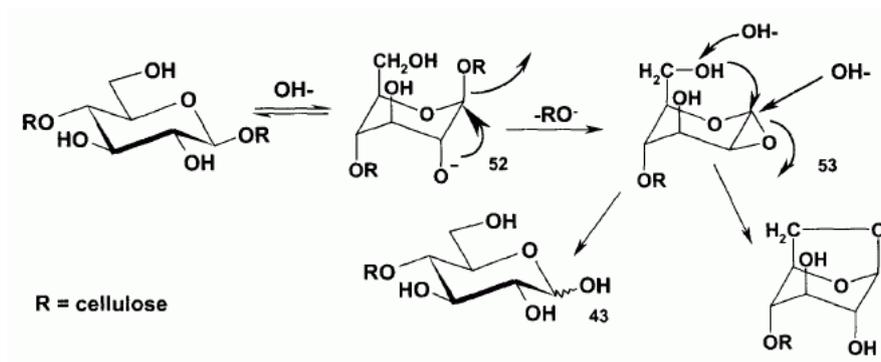


Abbildung 2.14: Alkalische Hydrolyse von Celluloseketten (Sixta, 2006).

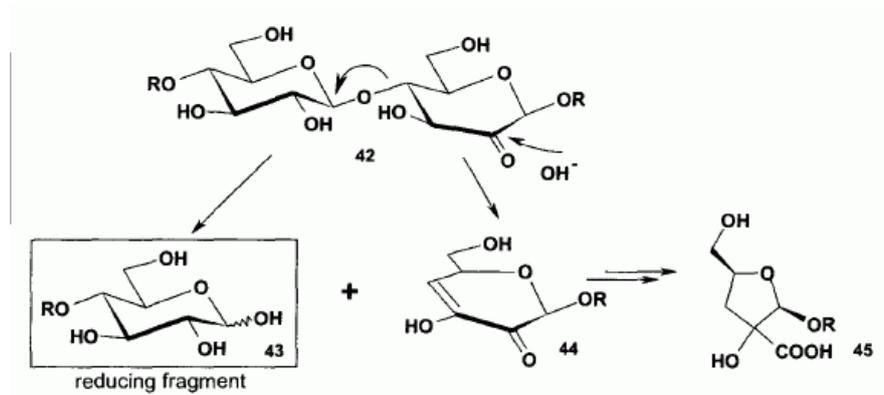


Abbildung 2.15: Oxidative Spaltung von Celluloseketten im alkalischen Milieu (Sixta, 2006).

vorliegt. Durch die Spaltung der Cellulosekette werden erneut reduzierende Endgruppen gebildet, an denen sekundäre Peelingreaktionen erfolgen können.

Die Entstehung von Hexenuronsäure aus 4-O-Methylglucuronoxylanen von Laubhölzern und aus Arabino-4-O-methyl-glucuronoxylan von Nadelhölzern behindert die Peeling-Reaktion der jeweiligen Hemicellulosen. Dieser Vorgang hat bei der Kochung eine höhere Zellstoffausbeute zur Folge, in der Bleiche treten jedoch einige Nachteile auf, wie z.B. höherer Verbrauch von Chlordioxid und Verringerung der Weißgradstabilität durch Sequestrierung von Übergangsmetallen. Hexenuronsäuren verbrauchen auch Permanganat bei der Bestimmung der Kappa-Zahl.

### 2.2.3.2 Reaktionen der Kohlenhydrate mit $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Reaktionen zwischen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und Kohlenhydraten kommen in sehr geringem Maße vor. Nach Theander (zitiert nach Sixta (2006)) können bei hohen pH-Werten Sulfonierungsreaktionen an Kohlenhydraten erfolgen. Die Sulfonierung von Holocellulose als Modellsubstanz mit verschiedenen Sulfitlösungen wurde bei unterschiedlichen Bedingungen von Yamazaki und Nakano (1972) untersucht. So wurde gefunden, dass der Sulfonierungsgrad vom pH-Wert und von der Sulfitkonzentration abhängig ist. Die höchsten Sulfonierungsgrade wurden im sauren Bereich bei pH 3,9 gemessen, darüber hinaus nahm der Sulfonierungsgrad bis pH-Wert 6,5 ab. Mit weiter steigendem pH-Wert der verwendeten Sulfitlösung nahm der Sulfonierungsgrad wieder zu. Als mögliche Erklärung wird die Quellung der Cellulosematrix im alkalischen Milieu angegeben. Sie verbessert die Zugänglichkeit der Holocellulose. Von Yllner (zitiert nach Sixta (2006)) wurde die Reaktion zwischen Xylose

und einer neutralen Sulfitlösung untersucht. Es wurde  $\alpha,\delta$ -dihydroxy-sulfovaleriansäure als Reaktionsprodukt isoliert. Der Reaktionsmechanismus erfolgt ähnlich der alkalischen Peeling-Reaktion. Die Neutralsulfitlösung scheint alkalisch genug zu sein, um die 3-Desoxy-D-glyco-penta-2-ulose Zwischenstufe zu bilden, welche mit dem Hydrogensulfit-Ion reagiert. Als Endprodukt entsteht eine stabile Säure (Abbildung 2.16).

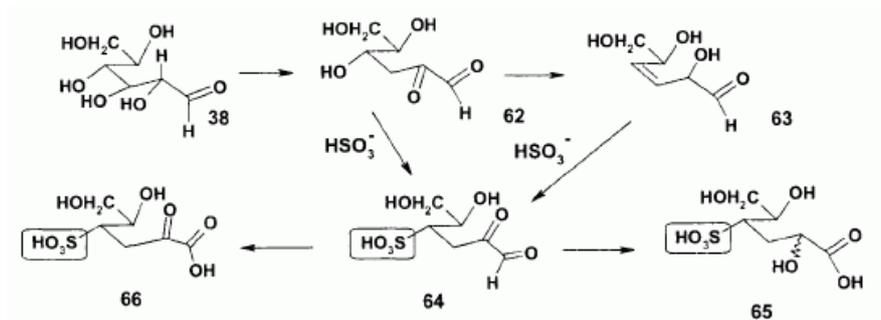


Abbildung 2.16: Mögliche Entstehung von Sulfonsäurexylanen durch Einwirkung neutraler Sulfitlösung (Sixta, 2006).

Normalerweise wirkt das Hydrogensulfit in flüssiger Lösung als Reduktionsmittel und Antioxidans. Bei den Sulfitaufschlüssen allerdings wird der größte Teil des Natriumsulfit durch Oxidationsreaktionen mit den Endgruppen der Kohlenhydrate verbraucht (Sixta, 2006). Als Endprodukt entsteht i.d.R. Aldonsäure, wie Abbildung 2.17 zeigt. Das  $\text{HSO}_3^-$ -Ion oxidiert die Aldehydgruppe der Kohlenhydrate zu der entsprechenden Säure. Auf diese Weise wird das Sulfit zu Thiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  reduziert, wobei die Menge des für die Delignifizierung zur Verfügung stehende Natriumsulfit weiter verringert wird. Die Bildung des Thiosulfats in der Kochlauge wird autokatalytisch beschleunigt. Hohe Thiosulfat-Konzentrationen sollen vermieden werden, da sie Kondensationsreaktionen des Lignins auslösen können.

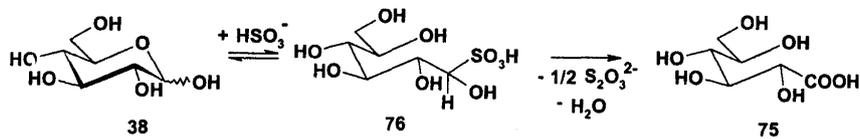


Abbildung 2.17: Entstehung von Aldonsäure und Thiosulfat durch Oxidation der Endgruppen der Kohlenhydrate (Sixta, 2006).

2.2.3.3 Reaktionen des Lignins mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Bei neutralen und alkalischen Sulfitlösungen sind die Reaktionen des Lignins überwiegend auf freie phenolische Einheiten beschränkt. Der Reaktionsmechanismus erfordert die Bildung eines Methylenchinons als erstem Schritt. Anschließend kommt es durch einen nucleophilen Angriff zur Ausbildung einer  $\alpha$ -Sulfonsäurestruktur, die die Spaltung der  $\beta$ -Aryletherbindung (sulfolytische Spaltung) ermöglicht. Die Spaltungsreaktionen sind stark pH-abhängig. Bei pH-Werten knapp um 7,0 läuft die Reaktion relativ langsam ab. Mit einer geringeren Erhöhung des pH-Wertes wird die Rate der  $\beta$ -Arylether Spaltungen kräftig beschleunigt (Gierer, 1968; Gellerstedt et al., 1976; Sjöström, 1993).

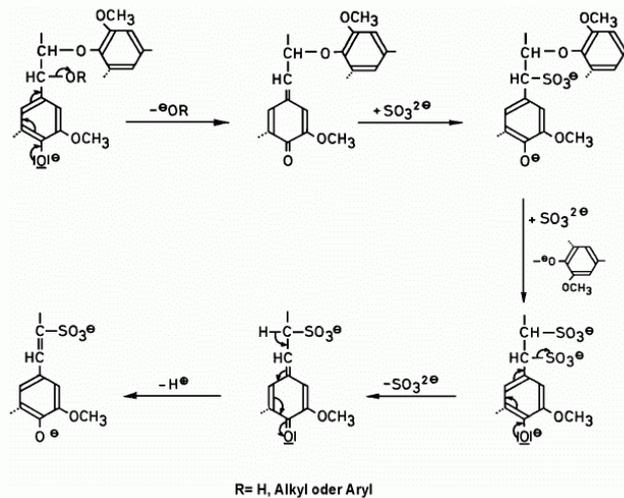


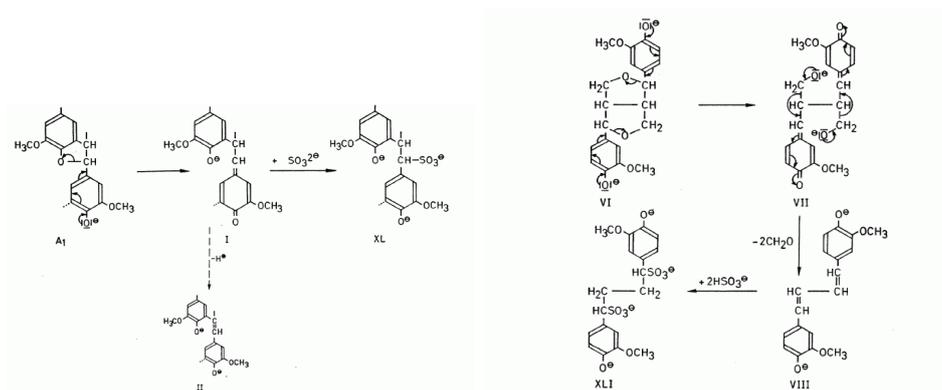
Abbildung 2.18: Spaltung der  $\beta$ -Aryletherbindung bei freier phenolischer OH-Gruppe durch Sulfit (Gierer, 1970).

In Abbildung 2.18 ist die Spaltung der  $\beta$ -Aryl- etherbindung einer freien phenolischen OH-Gruppe dargestellt. Die Hydrolyse des organischen Restes in  $\alpha$ -Position ist bei neutralen und alkalischen Aufschlüssen sehr langsam im Vergleich zur Sulfonierungsreaktion durch das Hydrogensulfit. Die Spaltung der  $\beta$ -Aryletherbindung führt zur Ausbildung einer neuen freien phenolischen OH-Gruppe. Die  $\alpha$ -Sulfonsäuregruppe wird nicht abgespalten, wenn entweder der pH-Wert während des Aufschlusses nicht unter 9,0 absinkt oder die Aufschlussdauer begrenzt ist. In diesem Fall wird eine  $\alpha$ - $\beta$ -Disulfonsäure erhalten. Andernfalls wird die  $\alpha$ -Sulfonsäuregruppe abgespalten und es wird eine Styren- $\beta$ -Sulfonsäurestruktur gebildet. Die Styren- $\beta$ -Sulfonsäure-Struktur kann zur Polymerisation mit weiteren Ligninfragmenten führen. Bei verether-

## KAPITEL 2. ALLGEMEINER TEIL

ten phenolischen OH-Gruppen sowie bei Molekülen, die an  $\alpha$ -Position ein H-Ion statt einer OR-Gruppe besitzen, ist eine Sulfonierung der  $\alpha$ -Position nicht möglich (Gierer, 1970).

Die  $\alpha$ -Aryl- (Phenylcumarantyp) sowie  $\alpha$ -Alkyl- (Pinoresinoltyp) Etherbindungen werden bei Anwesenheit freier phenolischer OH-Gruppen weitgehend gespalten (Abbildung 2.19). Bei veretherten phenolischen OH-Gruppen ist die Spaltung von  $\alpha$ -Etherbindungen im schwach alkalischen Milieu ausgeschlossen. Die Reaktion zwischen Sulfid (mit- und ohne AQ) mit Ligninmodells-substanzen wurden von Chen et al. (1994) untersucht. Die Spaltung von veretherten phenolischen OH-Gruppen wurde bei diesen Modells-substanzen bestätigt. Der vorgeschlagene Mechanismus wird in Abbildung 2.20 gezeigt. Es gibt jedoch keine plausible Erklärung für den Ablauf dieser Reaktion bei einem relativ niedrigen pH-Wert von 9,0. Nach Gierer (1970) sind solche Reaktionen nur unter stark alkalischen Bedingungen möglich.



(a) Reaktion von Phenylcumaranstrukturen (b) Reaktion von Pinoresinolstrukturen

Abbildung 2.19: Spaltung von  $\alpha$ -Etherbindung beim Neutral-Sulfid Aufschluss (Gierer, 1970)

Die Spaltung von Methoxygruppen im Neutralsulfidverfahren wurde sowohl für freie als auch für veretherte phenolische OH-Gruppen nachgewiesen. Im Gegensatz zum Sulfatverfahren, bei dem durch die Abspaltung der Methoxygruppen des Phenylpropan geruchsbelästigende und gesundheitschädliche Mercaptane entstehen, bilden sich bei neutralen und alkalischen Sulfidaufschlüssen Methylsulfonsäuren, die kein nachweisbares Geruchsproblem verursachen (Abbildung 2.21).

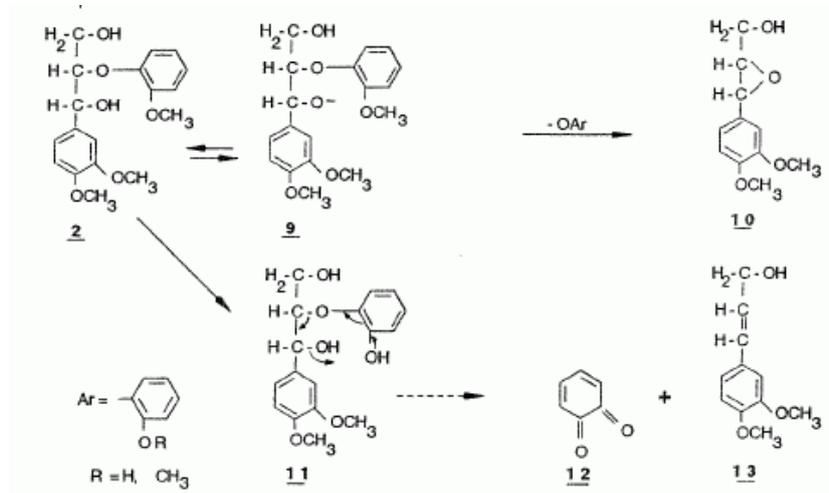


Abbildung 2.20: Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei veretherten phenolischen OH-Gruppen(Chen et al., 1994).

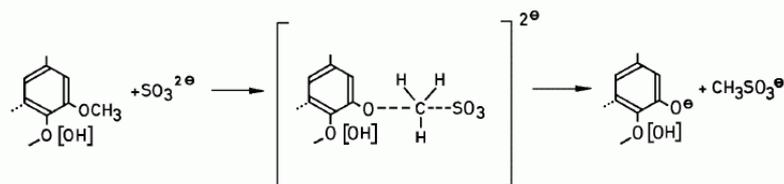


Abbildung 2.21: Abspaltung der Methoxygruppe des Phenylpropan durch Sulfit (Gierer, 1970).

#### 2.2.3.4 Reaktionen des Lignins mit NaOH

Nach Gierer (1982) erfolgen Reaktionen der Natronlauge am Lignin aufgrund von nucleophiler bzw. elektrophiler Addition. Bei neutralen und alkalischen Aufschlüssen in Gegenwart von Sulfitionen findet überwiegend eine nucleophile Addition statt. Art und Ablauf der Reaktionen und somit der Aufschlussgeschwindigkeit werden maßgeblich durch die Konzentration des Hydroxids bestimmt. Die folgenden Reaktionen sind die wichtigsten für den alkalischen Aufschluss (Gierer, 1968, 1970, 1982, 1985; Fengel und Wegener, 1984; Sixta, 2006).

- Ionisierung von phenolischen Strukturen.
- Spaltung der  $\alpha$ -Aryl-Etherbindung.
- Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung.

- Abspaltung von Formaldehyd.
- Abspaltung von Methanol.
- Spaltungen von C-C Bindungen.

Die Schlüsselkomponente für die meisten der obigen Reaktionen ist das p-Chinonmethid (3) (Abbildung 2.22). Wenn das p-Chinonmethid ausgebildet ist, können weitere Reaktionen stattfinden (Additions-, Eliminierungs- und Elektronenaustauschreaktionen).

Nach Ionisierung des p-Chinonmethids werden die Bausteine in  $\alpha$ -Position der Seitenketten der Phenylpropaneinheiten gespalten (Abbildung 2.22). Die Spaltung der  $\alpha$ -Aryl-Etherbindung wird unter alkalischen Bedingungen nur bei freien phenolischen OH-Gruppen erreicht. Je nach Holzart beträgt die Anzahl der  $\alpha$ -Aryl-Etherbindungen bis zu 6%-8% der gesamten Bindungen im Lignin.

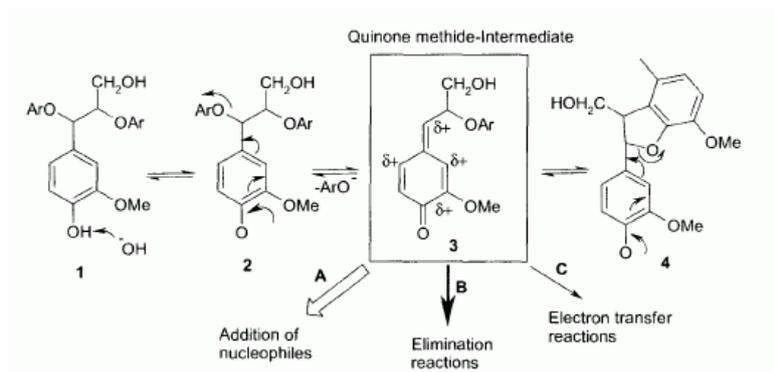


Abbildung 2.22: Bildung eines Para-Chinonmethids (Sixta, 2006).

Die  $\beta$ -Aryl-Etherbindung ist mit ca. 40% - 60% die häufigste Bindungsart im Lignin. Die Spaltung des  $\beta$ -Aryl-Etherbindung von freien phenolischen OH-Gruppen kann unter schwach alkalischen Bedingungen durch eine homolytische Spaltung erfolgen (Abbildung 2.24). Unter stark alkalischen Bedingungen, z.B. beim Sodaauflschluss, werden  $\beta$ -Aryl-Etherbindung ebenfalls homolytisch gespalten (Lundquist, 2001). Nach Gierer (1970) bleiben die  $\beta$ -Aryl-Etherbindungen beim alkalischen Auflschluss weitgehend erhalten. Die Hauptreaktion wird in Abbildung 2.23 gezeigt. Dort wird durch eine Protonenabgabe ein Styrol-Aryl-Ether als Endprodukt gebildet. Eine eher untergeordnete Rolle spielt die Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung über eine Oxiran-Zwischenstufe. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in Nachbarschaft zum C $\alpha$ - oder C $\gamma$ -Atom der Propanseitenket-

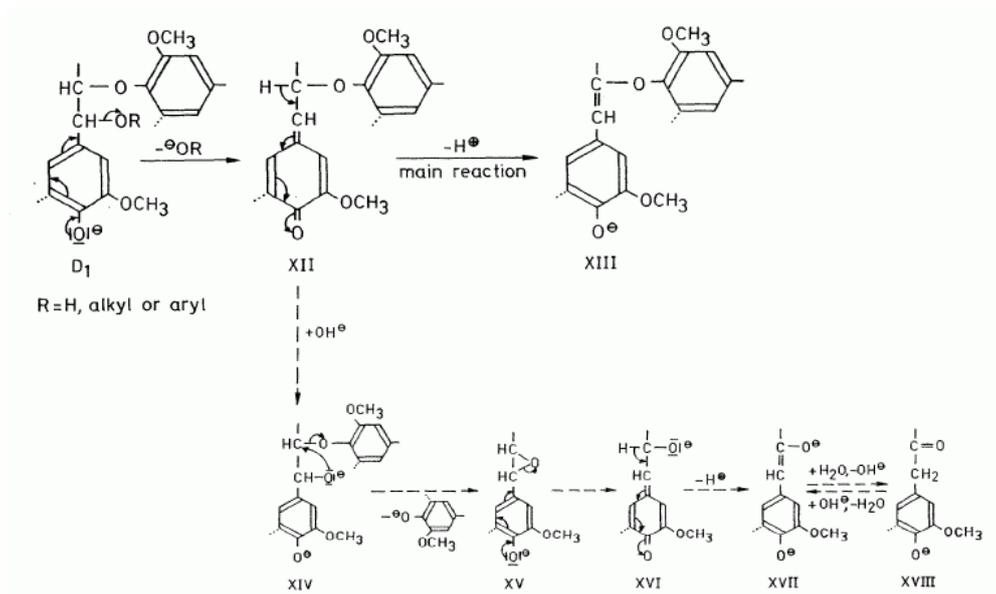


Abbildung 2.23: Spaltung einer  $\beta$ -Aryl-Etherbindung beim Soda-Auflschluss (Gierer, 1970).

te. Die Spaltung von veretherten phenolischen OH-Gruppen erfordert eine deprotonierte Hydroxylgruppe in  $C\alpha$ - oder  $C\gamma$ -Position (Abbildung 2.25). Die Abspaltung von Formaldehyd aus der Propanseitenkette erfordert eine Chinonmethid-Zwischenstufe. Von dieser Zwischenstufe wird durch Deprotonierung eine endständige  $-CH_2OH$ -Gruppe abgespalten, gefolgt von einer Umlagerung zu Formaldehyd. Voraussetzung für die Spaltung der  $C\beta$ - $C\gamma$ -Bindung ist eine endständige Hydroxymethylgruppe in Verbindung mit einer Aryl-, Aroxy-, Alkyl- oder OH-Gruppe am  $C\beta$ -Atom. Weil die meisten Phenylpropanstrukturen des Lignins eine solche Struktur enthalten, sollte diese Reaktion häufig vorkommen (Gierer, 1970). Formaldehyd begünstigt Kondensationsreaktionen (sekundäre Kondensation), die Diarylmethanstrukturen ergeben (Gierer, 1985). Abgespaltenes Formaldehyd kann in Sulfidlösungen eine Benzylsulfonsäuregruppe am Lignin ausbilden (Gellerstedt et al., 1976). Unter alkalischen Bedingungen wird Methanol durch Spaltung der Methyl-Aryl-Etherbindung frei gesetzt. Die Reaktion erfolgt jedoch nur in geringem Maße (Gierer, 1970).

Spaltungen von C-C Bindungen sind beim alkalischen Auflschluss von geringer Bedeutung. Es können nur Spaltungen von C-C Bindungen in der Seitenkette und/oder zwischen Seitenketten und dem aromatischen Ring auftreten (Gierer, 1985).

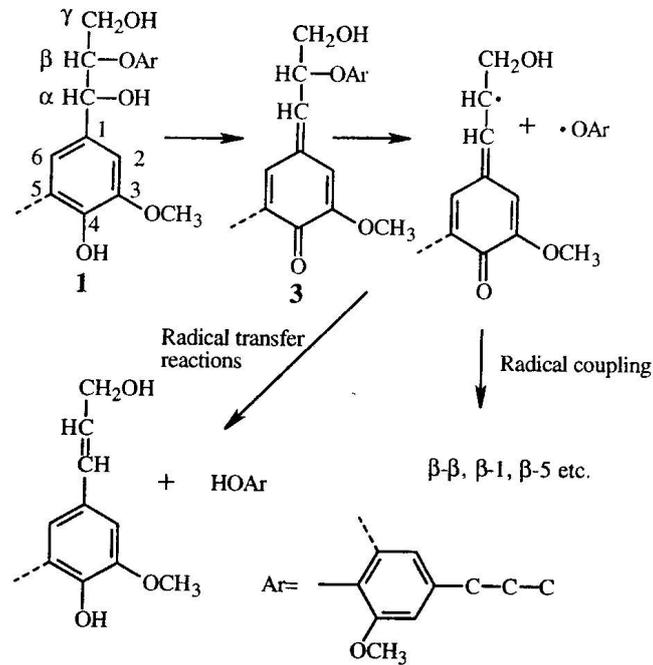


Abbildung 2.24: Homolytische Spaltung von  $\beta$ -Aryl-Etherbindungen bei Anwesenheit von freien phenolischen OH-Gruppen (Lundquist, 2001).

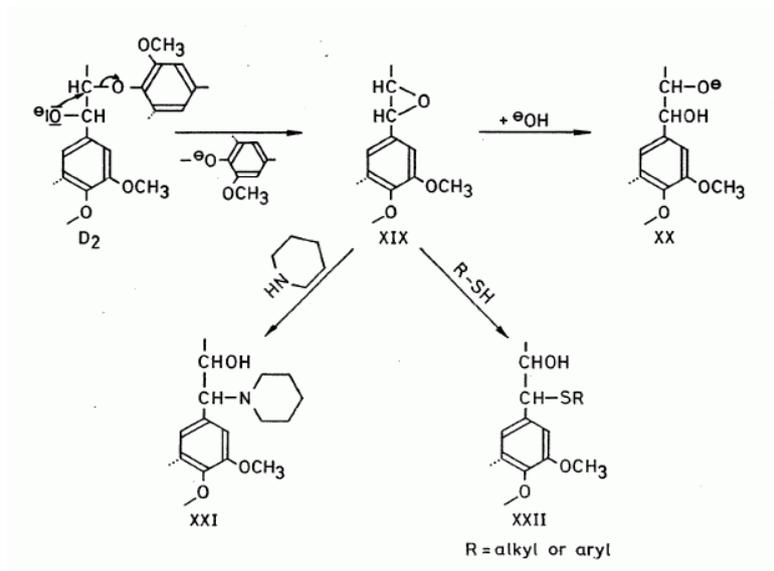


Abbildung 2.25: Spaltung einer  $\beta$ -Aryl-Etherbindung von veretherten phenolischen OH-Gruppen (Gierer, 1970).

## 2.3 Chemikalienrückgewinnung beim Natrium-Sulfitverfahren

Die Rückgewinnung der Chemikalien beim Sulfitverfahren ist nicht nur eine wirtschaftliche Notwendigkeit, sondern auch aus Umweltschutzgründen erforderlich. Die Rückgewinnung von Sulfitkochlauge basiert im Wesentlichen auf früheren Entwicklungen des Sivola Rückgewinnungs-Systems, das in den fünfziger Jahren erfolgreich in Finnland angewendet wurde (Ingruber, 1985). Das bekannteste und bisher am häufigsten verwendete Rückgewinnungsverfahren ist das Tampella-System (Abbildung 2.26).

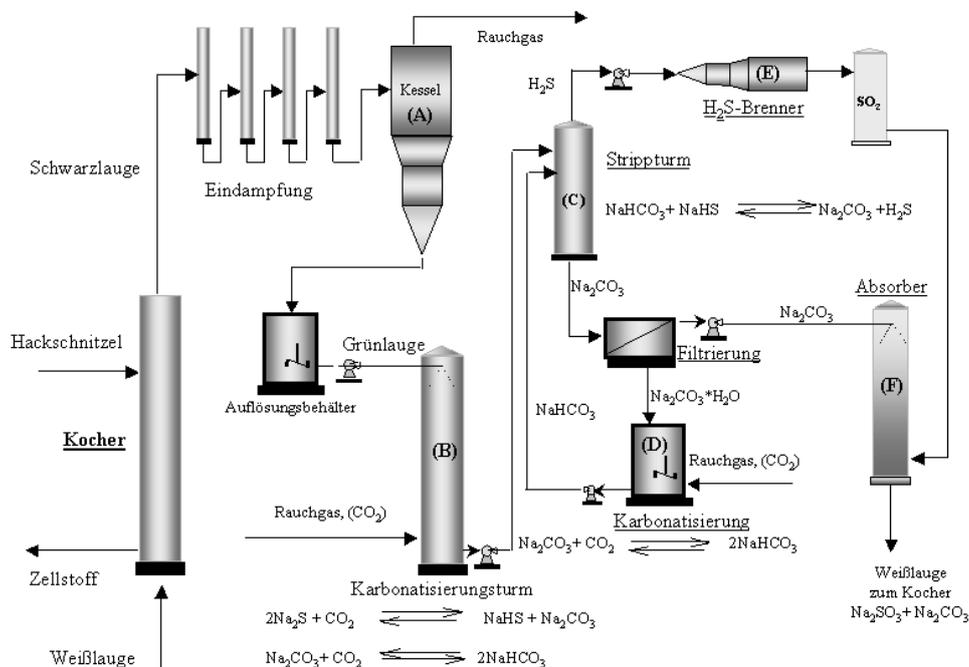


Abbildung 2.26: Fließdiagramm des Tampella-Rückgewinnungs-Systems (Modifiziert nach Ingruber (1985)).

Rückgewinnungsverfahren beginnen mit der Verbrennung der aufkonzentrierten Ablauge (A) (Abbildung 2.26). Die Verbrennung von Sulfitkochablaugen auf Natriumbasis erfolgt unter reduzierenden Bedingungen und es entstehen überwiegend Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) und Natroncarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) in der sogenannten Grünlauge. Das entstandene Natriumsulfid muss zu Sulfit umgewandelt werden. Für diesen Prozess sind mehrere chemische Umsetzungsschritte der Grünlauge erforderlich. Als erster Schritt erfolgt die Abtrennung des Schwefels aus der Grünlauge in Form von  $\text{H}_2\text{S}$ . Dazu wird der

pH-Wert der Grünlaugung durch Einleitung von  $\text{CO}_2$  stufenweise in den sauren pH-Bereich abgesenkt und das freigesetzte  $\text{H}_2\text{S}$  gestrippt und in einer nachfolgenden Verbrennungsstufe zu  $\text{SO}_2$  aufoxidiert. Das gelingt mit dem Tampella-Rückgewinnungssystem in zwei Stufen. Erst wird das Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) durch Einleitung von  $\text{CO}_2$  in einem Karbonatisierungsturm (B) zu Natriumhydrogensulfid ( $\text{NaHS}$ ) umgesetzt. Gleichzeitig entsteht Natriumbicarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ). Hierbei ist die Freisetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  durch der Einstellung des pH-Wertes zu vermeiden. Im zweiten Schritt reagieren das entstandene  $\text{NaHS}$  und  $\text{NaHCO}_3$  bei einem Überschuss von  $\text{NaHCO}_3$ . Als Produkte entstehen unter Wärme und Vakuum in einem Strippturm (C)  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas mit einer Konzentration von ca. 95% und eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Lösung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird in zwei Ströme aufgeteilt. Einer wird zu einer Karbonatisierungsstufe (D) geführt, um den  $\text{NaHCO}_3$  für den  $\text{NaHCO}_3$ -Überschuss des Strippturmes herzustellen. Das abgestrippte  $\text{H}_2\text{S}$  wird in einem Kessel (E) verbrannt, um Schwefeldioxid zu produzieren. Dieses  $\text{SO}_2$  wird dann in einer Absorptionstufe (F) mit dem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  umgesetzt, um die Kochlauge herzustellen.

Die Trennung von Natrium- und Schwefelverbindungen kann auch durch Vergasung der Ablauge erfolgen. Die Schwarzlaugenvergasung ist eine vielversprechende Chemikalienrückgewinnungstechnologie für das Sulfat-, Soda- und Natriumsulfitverfahren. Unter Vergasung versteht man allgemein die thermische Umwandlung fester oder flüssiger organischer Substanz in Abwesenheit von Sauerstoff. Dies geschieht durch Pyrolyse oder durch partielle Pyrolyse und Oxidation in ein gasförmiges, brennbares Produkt (Kordsachia, 2002). Die Schwarzlaugenvergasung bietet im Vergleich zu den traditionellen Rückgewinnungsverfahren im Tomlinson-Kessel interessante Vorteile: Höherer thermischer Wirkungsgrad, deutlich größere Erzeugung elektrischer Energie, niedrigere Emissionswerte sowie höhere Flexibilität des Aufschlusses durch das partielle oder vollständige Auftrennen der Chemikalien in Schwefel- und Natriumverbindungen. Zudem fällt die Gefahr einer Schmelzwasserexplosion weg. Die Auftrennung in Schwefel- und Natriumverbindungen ist für Sulfitverfahren auf Natriumbasis insbesondere interessant, da die Chemikalienrückgewinnung wesentlich vereinfacht wird.

Die verschiedenen Vergasungstechnologien können in zwei Hauptkategorien unterteilt werden, in Hoch- und Niedertemperaturverfahren. In der Kategorie der Hochtemperaturvergasung ist das Chemrec-Verfahren am weitesten entwickelt, bei der Niedertemperaturvergasung das MTCI-Verfahren. Aufgrund der Prozesscharakteristik ist das MTCI-Verfahren (oder Pulse Enhanced Steam Reforming Process) bevorzugt für Ablaugen aus Natriumsulfitaufschlüssen sowie aus schwefelfreien alkalischen Aufschlüssen geeignet. Hier kommt es zu einer fast vollständigen Na/S-Auftrennung. Das Verfahren ar-

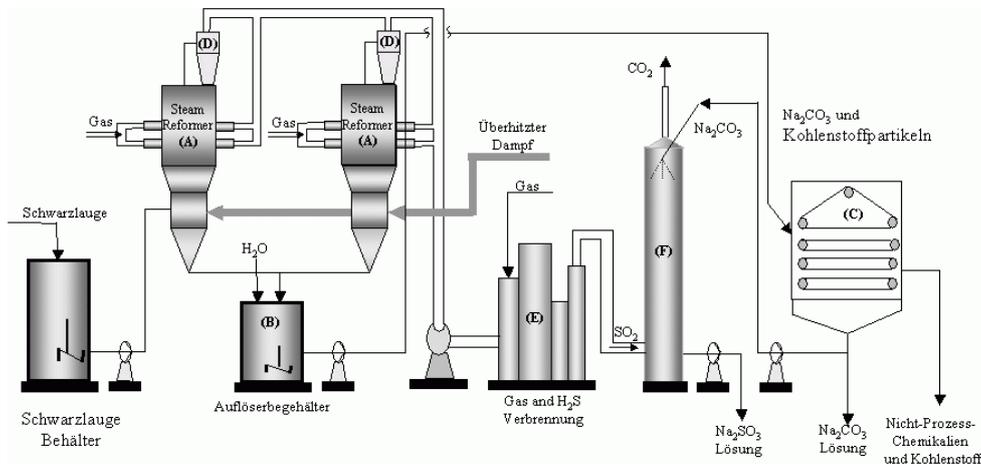


Abbildung 2.27: Fließdiagramm des MTCI-Verfahrens (Modifiziert nach Kordsachia (2002)).

beitet unter atmosphärischem Druck mit indirekt beheizten Wirbelschichtreaktoren im modularen Aufbau bei etwa  $600^{\circ}\text{C}$  (A) (Abbildung 2.27). Die organische Substanz der Ablauge wird unter Dampf einwirkung endotherm in ein wasserstoffreiches Produktgas umgeformt. Das Natriumcarbonat wird zusammen mit gebildeten Kohlenstoffpartikeln als fester Rückstand in einen Lösebehälter (B) eingetragen und anschließend in einer Filtration Kohlenstoff und andere Verunreinigungen abgetrennt (C). Der Schwefelwasserstoff und das Produktgas werden über einen Zyklon (D) zur Abtrennung von Feststoffen zu einem Dampfkessel (E) geführt und dort verbrannt, wobei der Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxid oxidiert wird. Das entstandene  $\text{SO}_2$  wird in einem Absorptionsturm (F) durch Reaktion mit Carbonatlösung zur Natriumsulfitlösung umgesetzt. Die restliche Carbonatlösung kann kaustiziert werden, wodurch Natronlauge für die Kochlauge oder für die Bleiche erzeugt wird.

# Kapitel 3

## Experimenteller Teil

### 3.1 Material und Methoden

#### 3.1.1 Rohstoffe

Als Rohstoffe wurden *Eucalyptus globulus* Labill und *Eucalyptus nitens* Maiden aus chilenischen Plantagen eingesetzt. Hackschnitzel von *E. globulus* wurden von CMPC Celulosa, Hackschnitzel von *E. nitens* von Celulosa Arauco S.A. zur Verfügung gestellt. Das Alter der Bäume, aus denen die Hackschnitzel hergestellt wurden, betrug ca. 10-12 Jahre.

##### 3.1.1.1 Sortierung

Die Hackschnitzel wurden in einem Rüttelsortierer nach Größe sortiert. Hackschnitzel unter 8 mm und über 40 mm wurden entfernt. Astpartikel sowie Rindenanteile wurden per Hand herausgenommen.

##### 3.1.1.2 Trockengehaltsbestimmung

Der Trockengehalt der Hackschnitzel wurde nach der herkömmlichen Methode bestimmt. Aus dem gesamten Ausgangsmaterial wurden vier Hackschnitzelproben entnommen und in einem Umluftofen bei  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Feuchte Hackschnitzel wurden in Portionen von 1000 g atro in PE-Beutel eingepackt und bis zur Verwendung bei  $-18^{\circ}\text{C}$  gelagert.

##### 3.1.1.3 Aschebestimmung

Der Aschegehalt wurde nach TAPPI T211 om-93 bzw. TAPPI T 413 om-93 bestimmt.

### 3.1.1.4 Extraktstoffgehalt

Der Extraktstoffgehalt wurde durch Heißwasser und Cyclohexan/Ethanol Extraktion (2:1) ermittelt, gemäß TAPPI 204 om-88.

### 3.1.1.5 Ligningehalt

Der Ligningehalt wurde nach Klason bestimmt. Die Analyse des Ligninrückstandes erfolgte nach TAPPI 222 om-98, die des säurelöslichen Lignins nach TAPPI um 250. Der Gesamtligningehalt wurde aus der Summe von säurelöslichem Lignin und Klason-Lignin berechnet.

## 3.1.2 Herstellung von Vollzellstoff nach dem ASA und Kraftverfahren

### 3.1.2.1 Die Kocher

Die Aufschlüsse wurden in M/K-Kochern mit Laugenzirkulation durchgeführt. Jeder Kocher hat ein Volumen von 7 l, einen Innendurchmesser von 155 mm und einen Siebkorbeinsatz (Innendurchmesser 145 mm) aus Edelstahlblech mit Siebboden. Auf das Aufschlussgut wird zur besseren Aufschlusslösungsverteilung eine gelochte Edelstahlplatte gelegt. Die Kocher werden durch einen digitalen Programmregler der Firma Jumo gesteuert. Für die Aufschlüsse wurde stets eine Laugenumwälzrate von ca. 2 l/min gewählt.

### 3.1.2.2 Durchführung der ASA- Kochungen

ASA-Aufschlüsse von *E. globulus* wurden mit 1000 g atro Holz durchgeführt. Bei Einsatz von *E. nitens* wurden nur 900 g atro Holz eingesetzt. Das Flottenverhältnis als Chemikalienlösung zu Holz betrug 4:1 (ml/g). Temperatur, Chemikalieneinsatz, Kochdauer sowie das Alkaliverhältnis (NaOH/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) wurden durch statistische Versuchsplanung festgelegt. Die Aufheizdauer von 40°C bis zum Erreichen der Kochtemperatur betrug 90 min. Nach Erreichen der Kochtemperatur wurde der Natronlaugeanteil der Aufschlusslösung (Alkali-Splitting) zugegeben. Ausnahmen waren die Kochungen ohne Alkali-Splitting und Untersuchungen, in denen die Auswirkung der Verschiebung der zweiten Alkalidosierung auf den Aufschluss untersucht wurde. Beim Aufschluss mit Splitting wurde das Flottenverhältnis nach der Alkalidosierung auf 5:1 erhöht. Für jede Kochung wurde das Holz mit gesättigtem Dampf bei einem Druck von 1 atm 30 min gedämpft.

Tabelle 3.1: Bereich der zu untersuchenden Faktoren

<b>Faktor</b>		<b>E. globulus</b>	<b>E. nitens</b>
Gesamtchemikalien	[% als NaOH]	17,5 - 25,5	19,4 - 25
NaOH	[% als NaOH]	12,0 - 16,0	12,5 - 15,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	[% als NaOH]	5,5 - 9,0	9,0 - 9,50
Temperatur	[°C]	150 - 165	155 - 160
Kochdauer	[min]	130 - 150	150 - 180

### 3.1.2.3 Durchführung der Kraftkochungen

Zum Vergleich wurden *E. globulus* und *E. nitens* nach dem Sulfatverfahren in den MK-Kochern aufgeschlossen. Der Chemikalieneinsatz wurde nach Industriebedingungen ausgewählt. *E. globulus* wurde mit 13,0 % AA und 35% Sulfidität aufgeschlossen, *E. nitens* mit 15 % AA und 35% Sulfidität. Die Temperatur wurde so gewählt, dass mit den ASA-Auflüssen vergleichbare Ergebnisse erreicht wurden. Die Kochdauer variierte zwischen 80 und 110 min.

### 3.1.2.4 Weiterverarbeitung der Stoffe

Das erhaltene Kochgut wurde gewaschen, in einem Labor-Pulper zerfasert und in einem Schlitzsortierer mit 0,15 mm Schlitzbreite sortiert. Der Gutstoff wurde in einen Schleuderbeutel gepackt und auf einen Feststoffgehalt von ca. 30% abgeschleudert. Danach wurde der Gutstoff in einer Rührmaschine homogenisiert und in einer Plastiktüte aufbewahrt. Die Splitter wurde in einem Umlufttrockner getrocknet, um den Splittergehalt zu quantifizieren.

### 3.1.2.5 Zellstoffbewertung

Die Aufschluss- sowie die Bleichergebnisse von ASA- und Kraftzellstoffen wurden nach standardisierten Methoden bewertet. Die folgenden Eigenschaften wurden gemessen:

#### AUSBEUTE

Drei Proben des homogenisierten Gutstoffes wurden im Umluftofen beim  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  bis zum Konstantgewicht getrocknet; ebenso wurde der gesamte Splitteranteil in einem Trockenschrank getrocknet. Die Gesamtausbeute ergibt sich aus dem prozentualen Anteil der trockenen Masse an Gutstoff

## KAPITEL 3. EXPERIMENTELLER TEIL

---

plus der trockenen Masse der Splitter nach dem Aufschluss bezogen auf das eingesetzte Holz.

### RESTLIGNINGEHALT

Die Restligningehalt des Stoffes wurde nach der Kappazahl-Methode bestimmt. Die Bestimmung erfolgte nach Zellcheming-Vorschrift IV/37/80 in einer semiautomatischen Titrieranlage der Firma Merck.

### GRENZVISKOSITÄT

Die Viskosität des Zellstoffes ist ein Maß für den durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP- Wert) der Cellulose. Die Viskosität des Zellstoffes wurde nach Zellcheming-Vorschrift IV/36/61 (als Grenzviskosität) in einer Kupferethyldiamin (Cuen)-Lösung mittels Kapillarviskosimeter gemessen.

### OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Die optischen Eigenschaften wurden mittels Elrepho 2000 der Firma Datacolor ermittelt und nach der folgenden Methode bestimmt:

- Weißgrad : SCAN C 11:75
- Lichtstreuoeffizient : SCAN C 26:76
- Opazität: Zellcheming-Vorschrift VI/I/66

### CHEMISCHE ANALYSE

#### Hexenuronsäuregehalt

Da Hexenuronsäuren bei der Bestimmung der Kappazahl den ermittelten Ligningehalt verfälschen, sollte man den Gehalt an Hexenuronsäuren bestimmen, um den Ligningehalt korrigieren zu können. Zur Bestimmung des Hexeunronsäuregehalts wurde die Methode von Chai et al. (2001) ausgewählt. Diese erfordert eine saure Hydrolyse der Hexenuronsäuren mittels einer Mischlösung von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Die Reaktionsprodukte wurden mittels eines UV-Spektrophotometers quantifiziert.

#### Zusammensetzung der Kohlenhydrate

Die Kohlenhydratzusammensetzung wurde in einer zweistufigen Hydrolyse nach Puls (1982), unterteilt in Vor- und Nachhydrolyse bestimmt. Die

Vorhydrolyse wurde 60 min mit 72%iger Schwefelsäure bei 30°C durchgeführt; die Nachhydrolyse 40 min mit 3%iger Schwefelsäure bei 120°C. Die hydrolysierte Lösung wurde mithilfe einer G4-Fritte abfiltriert. Vom Filtrat wurde 1ml für die Zuckeranalyse mittels Boratkomplex-Ionenaustausch-Chromatographie entnommen.

Festigkeiten

Die Zellstoffe wurden auf folgende Eigenschaften geprüft:

- Blatt- und Raumgewicht nach Zellcheming-Vorschrift V/11/57
- Reißlänge und Berstdruck nach Zellcheming-Vorschrift V/12/57
- Durchreißfestigkeit nach Elmendorf gemäß DIN 53 128
- Umrechnung im Tensile-/ Tear-/ Burst-Index gemäß TAPPI 220 sp-96

Die Zellstoffe wurden nach Zellcheming-Vorschrift V/3/62 in einer Jokro-Mühle gemahlen. Danach wurden Prüfblätter nach Zellcheming-Vorschrift V/8/76 auf einem Laborblattbildner der Firma Frank angefertigt.

### 3.1.2.6 Verwendete Aufschlusschemikalien

Chemikalien	Hersteller	Reinheit [%]
Natronlauge	Fischar	98
Natriumsulfit	BASF	96
Anthrachinon	Merck	98
Na <sub>2</sub> S×X-H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	60

Tabelle 3.2: Verwendete Aufschlusschemikalien

### 3.1.3 Bleiche von ASA- und Kraftzellstoff

Ausgesuchte ASA- und Kraftzellstoffe von *E. globulus* und *E. nitens* wurden gebleicht. Der Einfluss der unterschiedlichen Aufschlüsse auf die Bleichbarkeit des Stoffes in TCF-Sequenzen wurde untersucht.

### 3.1.3.1 Sauerstoffstufe (O)

Die Sauerstoffstufe wurde in mit Teflon ausgekleideten 2L Autoklaven durchgeführt. Für Vorversuche kamen Autoklaven mit 200 ml Volumen zum Einsatz. Die Autoklaven wurden über Kopf drehend in einem Silikonölbad beheizt. Die Durchmischung des Zellstoffes mit den Chemikalien zur Bleiche in den 2-Liter-Autoklaven erfolgte durch eine Rührmaschine. Bei der Bleiche in den 200 ml-Autoklaven wurde der Zellstoff durch Kneten in PE-Beuteln durchmischt. In den Vorversuchen wurden folgende Parameter konstant gehalten: Zusatz von 0,3%  $\text{MgSO}_4$ , Sauerstoffdruck 0,6 MPa, Stoffdichte 10%. Der Einsatz von NaOH, die Temperatur sowie die Bleichdauer variierten.

### 3.1.3.2 Komplexbildnerstufe (Q)

Zur Entfernung von Übergangsmetallen wurde eine Komplexbildnerstufe mit 0,1% DTPA durchgeführt. Der pH-Wert wurde mithilfe von Schwefelsäure auf 5,0-5,5 eingestellt. Die Komplexbildnerstufe wurde in verschweißten Polyethylenbeuteln im Wasserbad 60 min bei einer Temperatur von 60°C durchgeführt. Die Stoffdichte betrug 3%.

### 3.1.3.3 Sauerstoffverstärkte Peroxidstufe (OP)

Die mit Peroxid verstärkte Sauerstoffstufe erfolgte analog der einfachen Sauerstoffstufe, zusätzlich wurden allerdings unterschiedliche Mengen an Wasserstoffperoxid eingesetzt. Die folgenden Parameter wurden konstant gehalten: Sauerstoffdruck 0,6 MPa, DTPMPA 0,05%,  $\text{MgSO}_4$  0,1%. Wasserstoffperoxideinsatz, NaOH-Einsatz, Temperatur und Dauer wurden variiert. Nach der Bleiche wurde das nicht verbrauchte Wasserstoffperoxid bestimmt.

### 3.1.3.4 Peroxidsstufe (P)

Die Peroxidsstufe wurde in verschweißten Polyethylenbeuteln 240 min im Wasserbad bei einer Temperatur von 80-90°C und 10% Stoffdichte durchgeführt. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid und Natronlauge wurde variiert. Nach der Bleiche wurde das nicht verbrauchte Wasserstoffperoxid bestimmt.

## 3.1.4 Herstellung von Halbzellstoff

Die Herstellung von Hochausbeute-Zellstoff nach dem NSSC Verfahren erfolgt in zwei Schritten: Zuerst werden die Hackschnitzel mit einer Sulfitlösung aufgeschlossen und danach das Aufschlussgut im Refiner zerfasert.

### 3.1.4.1 Durchführung des NSSC Aufschlusses

Die NSSC Aufschlüsse erfolgten in den schon beschriebenen MK-Kochern. Bei dem Aufschluss wurden 1000 g bei *E. globulus*. Die Kochungen wurden mit 90 min Aufheizdauer auf 170°C und einem Flottenverhältnis von 4:1 durchgeführt. Der Chemikalieneinsatz und die Kochdauer bei der Maximaltemperatur (170 °C) wurden variiert.

### 3.1.4.2 Zerkleinerung des Aufschlussgutes

Im Gegensatz zum ASA- und Kraftverfahren wird im NSSC Verfahren nur ein geringer Delignifizierungsgrad erzielt und der Defibrierungspunkt nicht unterschritten. Aus diesem Grund wurde das Aufschlussgut durch einen Scheibenrefiner der Firma Sprout-Bauer zerkleinert. Die Zerkleinerung erfolgte durch 3 aufeinanderfolgende Durchgänge des Aufschlussgutes im Refiner mit 2,0, 0,75 und 0,25 mm Abstand zwischen den Scheibenplatten. Die drei Durchgänge wurden bei einer veränderten Stoffdichte von ca. 4% im ersten bis zu ca. 2% im letzten Durchgang zerkleinert. Die erzeugte Fasersuspension wurde in Kunststoffeimern aufgefangen und anschließend in einer Schleuder entwässert. Zur Bestimmung des Trockengehaltes war eine Homogenisierung des Stoffes durch Mischung in einem Hobart-Mischer (20l) notwendig. Danach wurde der Trockengehalt mittels dreier Stoffdichteproben gravimetrisch bestimmt.

### 3.1.4.3 Zellstoffbewertung

Die Aufschluss- sowie die Bleichergebnisse für die Hochausbeutezellstoffe wurden nach denselben standardisierten Methoden wie auch beim ASA- und Kraftzellstoff ermittelt. Die folgenden Eigenschaften wurden gemessen:

- Ausbeute
- Restligningehalt (Kappazahl): Zellcheming - Vorschrift IV/37/80
- Optische Eigenschaften
  1. Weißgrad : SCAN C 11:75
  2. Lichtstreuoeffizient : SCAN C 26:76
  3. Opazität: Zellcheming-Vorschrift VI/I/66

- Morphologische Eigenschaften

Faserlänge, Faserdurchmesser und Feinstoffanteil wurden mit dem Ka-jaaniFiberlab<sup>TM</sup> der Firma Metso gemessen. Der Feinstoffanteil stellt den prozentualen Anteil der Fasern mit einer Länge zwischen 0,00 und 0,20 mm dar.

### 3.1.5 Bleiche von Halbzellstoff

#### 3.1.5.1 Komplexbildnerstufe (Q)

Zur Entfernung von Übergangsmetallen wurde eine Komplexbildnerstufe mit 0,1 % DTPA durchgeführt. Der pH-Wert wurde mithilfe von Schwefelsäure auf 5,0-5,5 eingestellt. Die Komplexbildnerstufe erfolgte in verschweißten Polyethylenbeuteln im Wasserbad bei einer Temperatur von 60°C für 60 min. Die Stoffdichte betrug 3%.

#### 3.1.5.2 Peroxidstufe (P)

Die Peroxidstufe wurde in verschweißten Polyethylenbeuteln im Wasserbad zwischen 150 und 180 min bei einer Temperatur von 80-90°C, und 10% Stoffdichte durchgeführt. Der Wasserstoffperoxid- und Natronlaugeeinsatz wurden variiert. Nach der Bleiche wurde das nicht verbrauchte Wasserstoffperoxid bestimmt.

#### 3.1.5.3 Formamidinsulfinsäure (FAS)

Die FAS-Stufe wurde in verschweißten Polyethylenbeuteln im Wasserbad 30 min bei einer Temperatur von 99°C und 10% Stoffdichte durchgeführt. Es wurden 0,3% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> und 0,4% NaOH eingesetzt, um einen pH-Wert von ca. 10,5 einzustellen.

### 3.1.6 Wiederverwertung der Kochlauge

Die Auswirkungen von rezyklierter Kochlauge auf die Kochung und den Faserstoff bei konstanten Kochbedingungen (Temperatur, Kochdauer, Flottverhältnis und Chemikalieneinsatz) wurden untersucht. Dafür wurde die Ablauge einer Kochung mehrfach verwendet. Für jede Kochung wurde die Chemikalienmenge (bezogen auf atro Holz) durch Zugabe von Natriumsulfit zu der Ablauge der vorherigen Kochung eingestellt.

Die Faserstoffe wurden unter Anwendung der üblichen, zuvor beschriebenen Methoden analysiert und anschließend in der Standardbleichsequenz gebleicht.

# Kapitel 4

## Eigene Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Rohstoffanalyse

Tabelle 4.1 enthält die Ergebnisse der chemischen Analyse des Holzes. Die niedrigeren Lignin- sowie Extraktstoffgehalte von *E. globulus* befinden sich innerhalb der in der Literatur angegebenen Werte für diese Holzart (Abschnitt 2.1.1). Bei *E. nitens* findet man in der Literatur große Schwankungen (Abschnitt 2.1.3). Der bei den Analysen ermittelte Ligningehalt fällt relativ niedrig aus. Allerdings wurde auch schon in anderen Quellen über vergleichbare Werte berichtet.

Tabelle 4.1: Chemische Analyse des Rohmaterials

Analyse	<i>E. globulus</i>	<i>E. nitens</i>
Cyclohexan Ethanol-Extrakt [%]	0,98	1,28
	1,01	1,44
Mittelwert	1,00	1,36
Wasser-Extraktstoffe [%]	2,04	3,18
	1,84	2,74
Mittelwert	1,94	2,96
Klason-Lignin [%]	17,4	18,2
	17,1	18,9
Mittelwert	17,3	18,5
Säurelösliches Lignin [%]	4,2	4,2
	4,7	4,2
Mittelwert	4,5	4,2
Gesamtlignin [%]	21,7	22,8

Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der Zuckeranalyse von *E. globulus* zu entnehmen. Die Werte entsprechen den in der Literatur angegebenen Daten (Shatalov et al., 1999). Der 4-O-Methyl-Gehalt ist hier nur unwesentlich niedriger, dies lässt sich durch die Bedingungen der sauren Hydrolyse begründen.

Tabelle 4.2: Zuckeranalyse von *E. globulus*

Zucker	Extrahiertes Holz [%]	in Holocellulose [%]
Glucose	50,95	67,70
Xylose	18,94	25,16
Manose	1,79	2,38
Galactose	1,19	1,59
Arabinose	0,72	0,95
Rhamnose	0,48	0,63
4-O-Methyl	1,19	1,59
Holocellulose	75,26	100

## 4.2 ASA Kochungen

### 4.2.1 Aufschluss von *E. globulus*

Die an *E. globulus* durchgeführten ASA-Aufschlussuntersuchungen wurden nach einem statistischen Versuchsplan durchgeführt. Der Einfluss des Natriumhydroxid- und des Natriumsulfiteinsatzes, der Temperatur und die Kochdauer auf den Aufschluss wurden untersucht. Die optimalen Kochbedingungen für *E. globulus* wurden durch Anwendung des statistischen Programms JMP® (Statistical Discovery Software) bestimmt.

Der Einfluss der Parameter Temperatur, Natronlauge- und Natriumsulfiteinsatz auf die wichtigsten Kenngrößen des Aufschlusses wurden untersucht, wie in den folgenden Abbildungen dargestellt: Ausbeute (Abbildung 4.1), Kappazahl (Abbildung 4.2), Viskosität (Abbildung 4.3) und Splitteranteil (Abbildung 4.4). Die Kochdauer (150 min) sowie die Aufheizzeit (90 min) wurden konstant gehalten. Innerhalb des Untersuchungsbereiches hatten von den Aufschlussparametern nur Temperatur und NaOH-Einsatz einen Einfluss auf Ausbeute, Kappazahl und Splittergehalt. Eine Veränderung des Natriumsulfiteinsatzes hat nur einen kleinen Effekt, der unter streng statistischen Betrachtungen ohne Bedeutung ist. Allerdings zeichnet sich bei einem höheren Einsatz an Natriumsulfit eine positive Tendenz ab. Auf die Viskosität haben

alle drei Parameter - Temperatur, Natronlauge- und Natriumsulfiteinsatz - einen Einfluss.

#### 4.2.1.1 Einfluss der Temperatur

Die Temperatur ist die Variable, die die größte Auswirkung auf das Ergebnis der Kochung hat. Bei einer Aufschlusstemperatur von 160°C gibt es starke Schwankungen der Ausbeute, abhängig vom Natriumsulfiteinsatz. Der Unterschied zwischen den Ausbeuten der Kochungen bei 155°C und 160°C ist signifikant (Abbildung 4.1). Bei einer Aufschlusstemperatur von 160°C ist die Ausbeute durchschnittlich um ca. 1,5% niedriger als bei 155°C. Durch die erhöhte Aufschlusstemperatur werden sowohl die alkalischen Depolymerisationsreaktionen als auch die Delignifizierungsreaktionen exponentiell beschleunigt, wodurch die Gesamtausbeute verringert wird. Mit einer Erhöhung von Temperatur und Alkalikonzentration nimmt der Kohlenhydratabbau stärker zu als die Delignifizierung (Sixta und Ruwkowska, 2007).

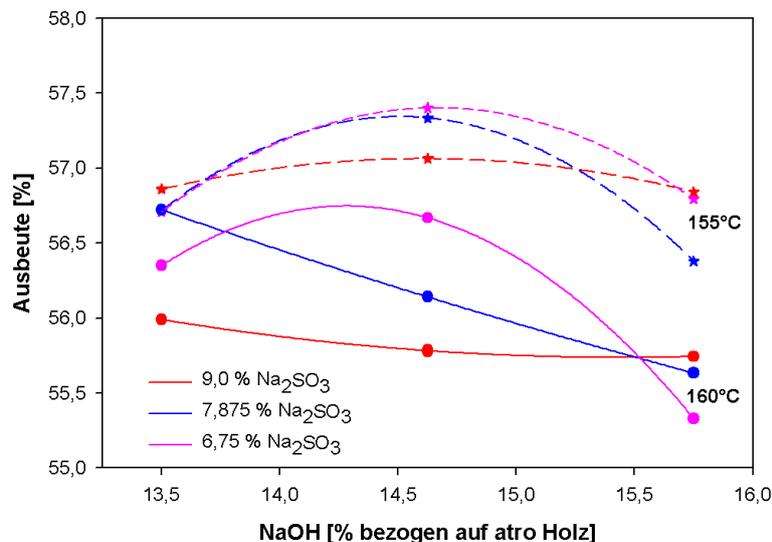


Abbildung 4.1: Einfluss von Temperatur, Natriumhydroxid- und Sulfiteinsatz auf die Gesamtausbeute.

Kochdauer: 150 min, Aufheizzeit: 90 min.

Diese Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit erklärt auch den Abfall der Kappazahl um ca. 3,5 Einheiten bei einer Erhöhung der Temperatur von 155°C auf 160°C (Abbildung 4.2). Gleichzeitig sinkt der Splitteranteil bei einem Einsatz von 13,5% NaOH von ca. 3,5% auf ca. 1,0%. Weil die Tem-

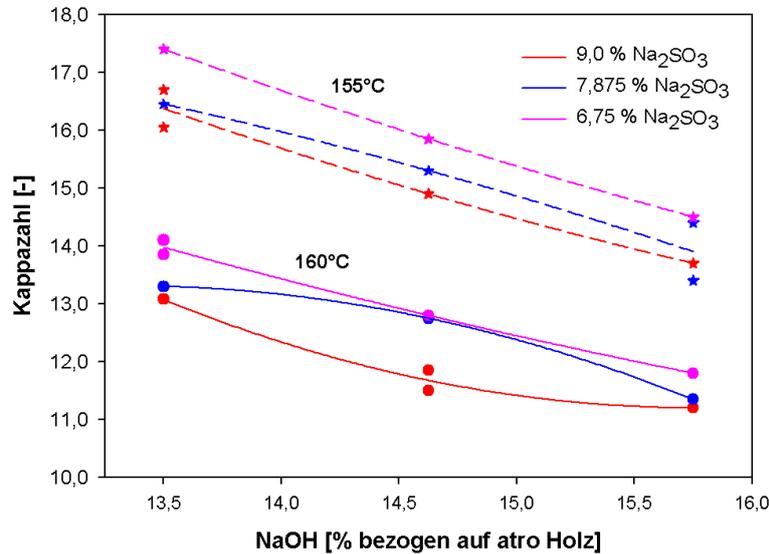


Abbildung 4.2: Einfluss von Temperatur, Natriumhydroxid- und Sulfiteinsatz auf die Kappazahl.

Kochdauer: 150 min, Aufheizzeit: 90 min.

peratur und die Chemikalienkonzentration in engem Zusammenhang stehen, ist der Unterschied im Splitteranteil zwischen Aufschlüssen bei 155°C und 160°C mit 15,5% NaOH-Einsatz nur gering (Abbildung 4.4). Eine weitere Wechselwirkung zwischen Temperatur und Chemikalieneinsatz kann man bei der Entwicklung der Viskosität feststellen (Abb. 4.3): Bei 160°C nimmt die Viskosität mit zunehmendem NaOH-Einsatz ab. Im Gegensatz dazu nimmt sie bei 155°C mit zunehmenden NaOH-Einsatz zu. Die Kurve erreicht ein Maximum bei 1200 ml/g. Das gleiche Phänomen, aber deutlich weniger intensiv, kann man bei einer Erhöhung des Natriumsulfiteinsatzes beobachten: Bei 155°C nimmt die Viskosität bei Erhöhung des Natriumsulfiteinsatzes um 7,8% zu, bei 160°C nimmt sie bei gleichem Zunahme des Natriumsulfiteinsatzes ab. Für beide Temperaturen hat eine weitere Erhöhung des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatzes auf 9,0% nur einen geringen Effekt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Reaktion der Kohlenhydrate stark abhängig von der Alkalikonzentration ist und diese Abhängigkeit erheblich von der Temperatur beeinflusst wird. Bei niedriger Temperatur reagieren überwiegend die niedermolekularen Kohlenhydrate und lösen sich, wodurch die Viskosität steigt. Bei hoher Temperatur nehmen sowohl die Lösung von Kohlenhydraten sowie auch die Depolymerisationsreaktionen zu, wodurch sich die Viskosität verringert (Abschnitt 2.2.3.1). Das Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> erhöht die Alkalinität der Kochlauge

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

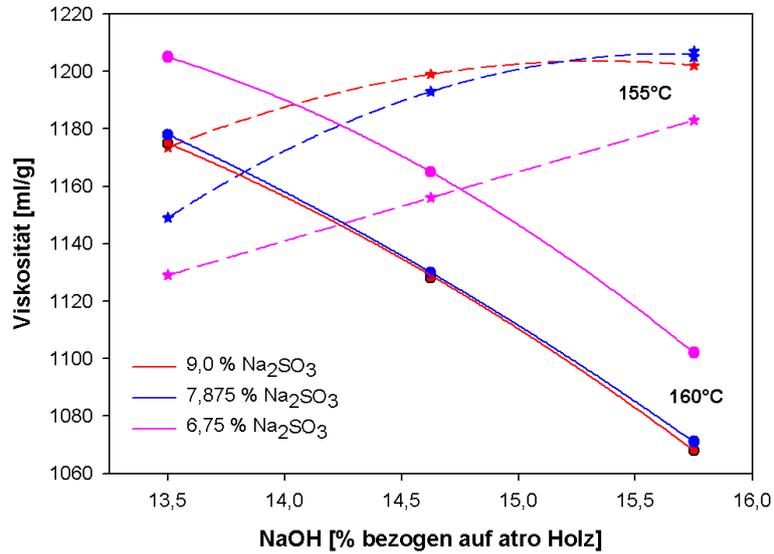


Abbildung 4.3: Einfluss von Temperatur, Natriumhydroxid- und Sulfitensatz auf die Viskosität.  
Kochdauer: 150 min, Aufheizzeit: 90 min.

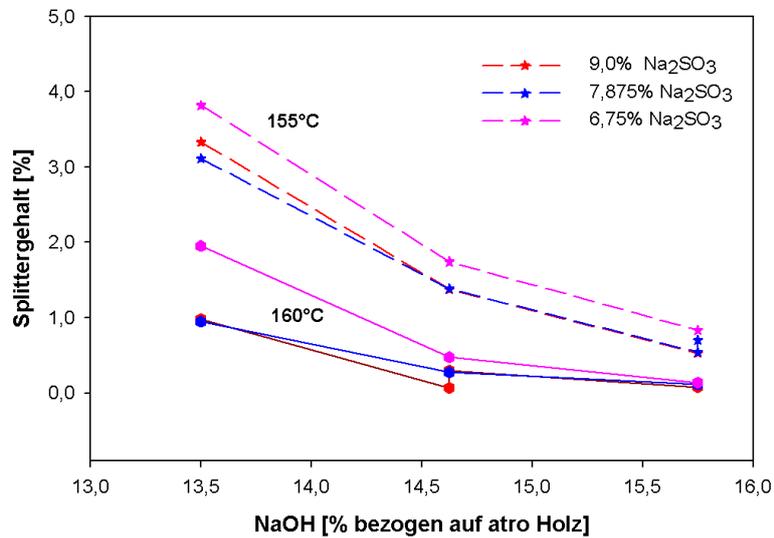


Abbildung 4.4: Einfluss von Temperatur, Natriumhydroxid- und Sulfitensatz auf den Splitteranteil.  
Kochdauer: 150 min, Aufheizzeit: 90 min.

nur wenig und reagiert mit den Kohlenhydraten nur in sehr geringem Maße. Deswegen ist die Auswirkung dieser Chemikalie auf die Viskosität von geringerer Bedeutung. Nach diesen Ergebnissen empfiehlt es sich, *E. globulus* mit höherem Chemikalieneinsatz bei niedriger Temperatur aufzuschließen anstatt mit geringerem Chemikalieneinsatz und höherer Temperatur.

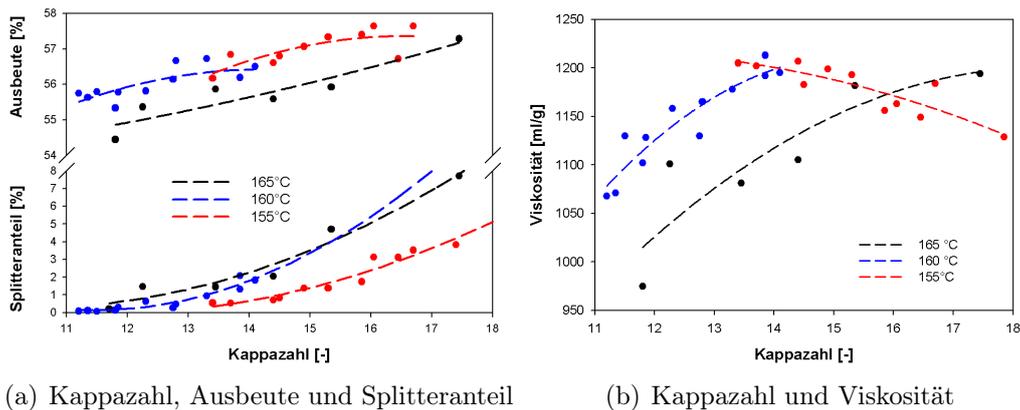


Abbildung 4.5: Einfluss der Temperatur bei ASA-Auflösungen.

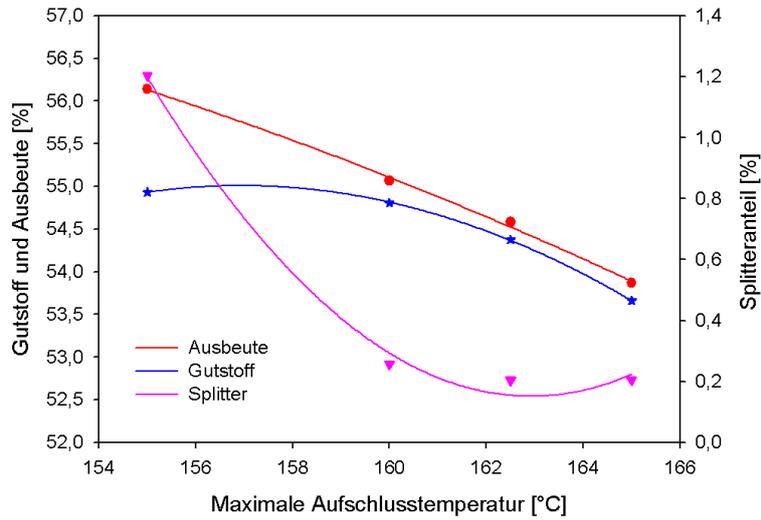
Chemikalieneinsatz: 17,5 - 24,75%, Kochdauer bei Tmax: 150 min,  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ : 30/70 - 40/60, Zeitpunkt der Alkalidosierung: Bei Erreichen von Tmax.

Abbildung 4.5 fasst die Relation von Ausbeute, Gutstoff- und Splitteranteil, Viskosität und Delignifizierungsgrad (gemessen als Kappazahl) unter den gegebenen Kochbedingungen zusammen. Durch Variation der eingesetzten Chemikalien ergeben sich verschiedene Delignifizierungsgrade. Die Kochdauer betrug 150 min plus 90 min Aufheizzeit. Hier kann man beobachten, dass in dem gesamten Kappazahlbereich bei 165°C eine niedrigere Ausbeute im Vergleich zu Auflösungen bei 160°C und 155°C erzielt wird. Die Viskosität ist bei 165°C bis Kappazahl 16 niedriger als bei 155°C, ab Kappazahl 16 höher. Interessant ist hier auch, dass die Viskosität bei 155°C mit zunehmendem Delignifizierungsgrad zunimmt. Das bedeutet, dass der Aufschluss bei niedrigerer Temperatur selektiver ist. Dies entspricht den Angaben zahlreicher Literaturstellen über die Reaktionskinetik beim Holzaufschluss (Sixta und Ruwowska, 2007; Shatalov und Pereira, 2005a,b; Santos et al., 1997; Obrocea et al., 2005; Miranda und Pereira, 2002; Keskin und Kubes, 1990; Gilarranz et al., 2002; Eagle und McDonough, 1988; Biasca, 1989; Basu et al., 1974). Man beachte auch den Splitteranteil: Es ist wünschenswert, diesen un-

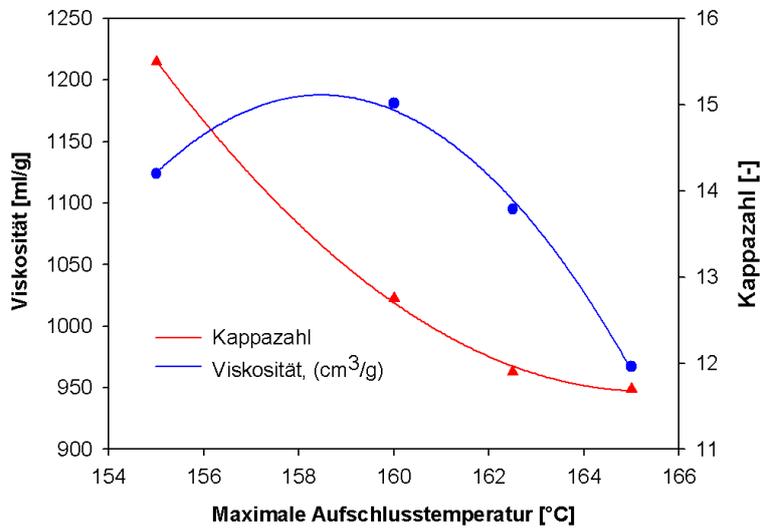
## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

ter 3% zu halten. Das gelingt bei 165°C für Kappazahlen unter 15, bei 155°C für Kappazahlen unter 16.



(a) Einfluss auf Gesamtausbeute, Gutstoff- und Splitteranteil



(b) Einfluss auf die Kappzahl und die Viskosität

Abbildung 4.6: Einfluss der Temperatur beim ASA-Aufschluss.  
 Chemikalieneinsatz: 22,5%, Kochdauer bei T<sub>max</sub>: 150 min,  
 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/NaOH: 35/65, Alkalidosierung: Bei Erreichen von  
 T<sub>max</sub>.

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Abbildung 4.6 zeigt den Einfluss der Temperatur bei konstantem Gesamtchemikalieneinsatz von 22,5% (als NaOH) und einer Kochdauer von 150 min. Mit einer Erhöhung der Temperatur von 155°C auf 160°C fällt die Ausbeute um ca 1,5%, zugleich verringert sich die Kappazahl von 15,5 auf 12,8. Die Viskosität nimmt um ca. 60 Einheiten zu. Die Zunahme der Viskosität ist mit der Lösung der niedermolekularen Kohlenhydrate zu erklären, während der Grund für die Verringerung der Kappazahl in der Beschleunigung der Delignifizierungsreaktion liegt. Im Normalfall verursacht eine Erhöhung der Temperatur einen Abfall der Selektivität. Hier jedoch wird durch den relativ geringen Chemikalieneinsatz bei einer Temperaturerhöhung von 155°C auf 160°C die Selektivität (Betrachtet als  $\Delta$  Kappazahl/ $\Delta$  Viskosität) sogar verbessert. Es kommt jedoch zu einer Minderung der Gesamtausbeute.

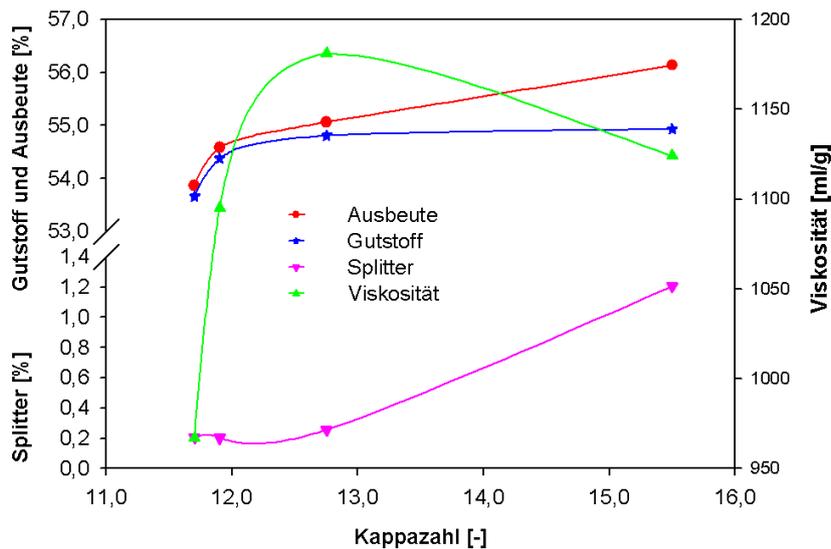


Abbildung 4.7: Zusammenhang zwischen Kappazahl, Ausbeute, Gutstoff, Splitteranteil und Viskosität.

Gesamtchemikalieneinsatz: 22,5%, Kochdauer bei Tmax: 150 min, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/NaOH: 35/65, Zeitpunkt der Alkalidosierung: bei Erreichen von Tmax, Temperatur: 165°C - 162,5°C - 160°C - 155°C.

Eine weitere Steigerung der Temperatur auf 165°C hat einen negativen Effekt auf die Selektivität des Verfahrens. Die Viskosität wird um 220 Einheiten auf unter 1000 ml/g verringert. Die Ausbeute sinkt weiter linear ab, während die Kappazahl-Kurve abflacht und schließlich ein Minimum von 11,7 erreicht. Mit einer Steigerung der Temperatur von 155°C auf 160°C sinkt der Split-

teranteil von 1,2% auf 0,25%. Mit weiterer Temperaturzunahme bleibt der Splitteranteil konstant. Demzufolge erscheint es zweckmäßig, *E. globulus* bei 160°C aufzuschließen.

Abbildung 4.7 zeigt die Zusammenhänge zwischen Gesamtausbeute, Gutstoff- und Splitteranteil, Viskosität und Kappazahl. Die Versuche wurden mit einem konstanten Chemikalieneinsatz von 22,5% durchgeführt. Durch Variation der Temperatur wurden verschiedene Kappazahlen erzielt. Ab einer Kappazahl von ca. 13 sinken die Ausbeute und Viskosität bei weiterer Temperaturerhöhung und damit weiterer Delignifizierung stark ab. Beim industriellen Kraftaufschluss von *E. globulus* werden meist Kappazahlen zwischen 16 und 20 erzielt. Diese Werte entsprechen der Endphase der Delignifizierung, in der die Selektivität stark abnimmt (Gilarranz et al., 2002).

Durch Variation des Chemikalieneinsatzes sowie des Chemikalienverhältnisses  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  ist es möglich, bei 160 bzw. 155°C einen hohen Delignifizierungsgrad zu erzielen und trotzdem eine hohe Viskosität beizubehalten (Abbildung 4.5b). Durch ein statistisches Versuchsprogramm wurde die optimale Temperatur sowie der optimale Chemikalieneinsatz festgelegt, um maximale Ausbeute, niedrige Kappazahl, akzeptable Viskosität und einen akzeptablen Splitteranteil zu erreichen. Es herrschten folgende Bedingungen: 14,5% NaOH, 8,9% Natriumsulfit (23,4% Gesamtchemikalieneinsatz bei einem Verhältnis von 38/62  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ ). Die maximale Kochtemperatur betrug 155°C, Kochdauer sowie Aufheizzeit wurden konstant gehalten. Die Alkalidosierung erfolgte immer nach Erreichen der Maximaltemperatur (nach 90 min).

### 4.2.1.2 Einfluss des Chemikalieneinsatzes auf die Kochung

Der Einfluss des Chemikalieneinsatzes sowie des Chemikalienverhältnisses  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  auf das Kochergebnis wurden untersucht. NaOH mit seiner starken Wirkung als Reagens ist für das ASA-Verfahren die wichtigste Chemikalie. Schon kleine Veränderungen der NaOH-Menge verändern das Ergebnis signifikant. Eine Erhöhung des Natriumsulfitanteils wirkt sich grundsätzlich positiv auf den Aufschluss aus.

Eine Erhöhung der Natriumhydroxidmenge von 13,5% auf 15,75% verursacht einen höheren Delignifizierungsgrad (Abbildung 4.1). Die Kappazahl sinkt bei der Aufschlusstemperatur von 155°C von 16,8 auf 14,5 und bei 160°C von 13,5 auf 11,5 (Durchschnittswerte, ermittelt aus den Kurven mit unterschiedlichem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz). Die Auswirkung der Zunahme des NaOH-Einsatzes auf die Kappazahl ist für beide Aufschlusstemperaturen (155°C sowie 160°C) nahezu identisch. Es kommt aber in der Kochung bei 160°C zu einer bedeutenden Abnahme der Viskosität. Im Gegensatz dazu nimmt die Viskosität

beim Aufschluss mit 155°C mit zunehmendem NaOH-Einsatz zu (Abbildung 4.3a). Dieses Phänomen wurde bereits in Abschnitt 4.2.1.1 erklärt.

Die Erhöhung des NaOH-Einsatzes im Aufschluss bei 155°C hat keine sichtbaren Effekte auf die Ausbeute (Abbildung 4.1), was der besseren Selektivität des Aufschlusses bei niedrigeren Temperaturen entspricht. Bei 160°C schwankt die Ausbeute sehr stark, trotzdem kann man eine Abnahme der Ausbeute mit der Zunahme der eingesetzten NaOH-Menge erkennen.

Der Splitteranteil liegt bei 160°C und 13,5 % NaOH bei einem sehr niedrigen Wert von ca. 1,0% (für die Kurven mit 7,8% und 9,0 %Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz). Bei 160°C sinkt der Splitteranteil mit einer Erhöhung des NaOH-Einsatzes kaum, bei 155°C dagegen hat die NaOH-Erhöhung eine beträchtliche Wirkung auf die Reduzierung des Splitteranteils. Dieser sinkt mit einer Erhöhung des NaOH-Einsatzes von 13,5% auf 15,5% von einem durchschnittlichen Wert von 3,5% auf 1,0%(Abbildung 4.4).

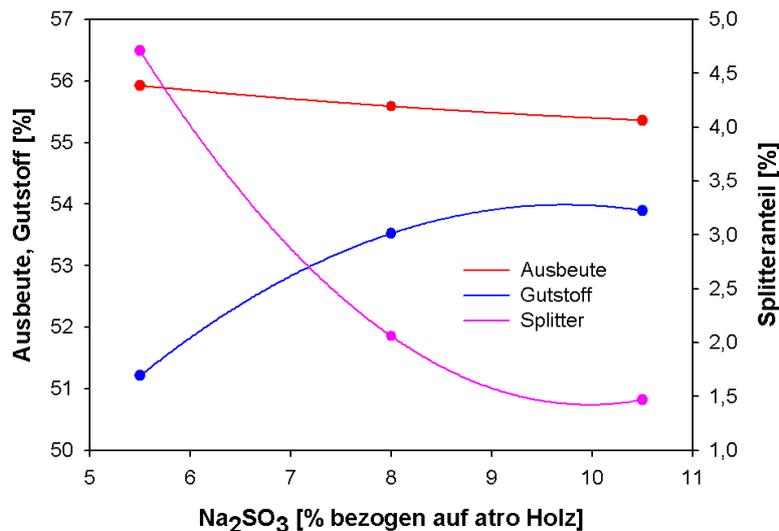


Abbildung 4.8: Einfluss des Natriumsulfiteinsatzes.

Tmax: 165°C, Kochdauer bei Tmax: 150 min, NaOH: 12,0%, Gesamtchemikalien: 17,5% - 22,5%, Zeitpunkt der Alkalidosisierung: bei Erreichen von Tmax.

Aufgrund der engen Grenzen der Dosierung des Sulfiteinsatzes ist sein Einfluss bei diesen Versuchen kaum bemerkbar (Abbildungen 4.1-4.4). Man kann jedoch erkennen, dass mit zunehmendem Sulfiteinsatz die Selektivität des Aufschlusses verbessert wird. Bei 155°C bleibt die Ausbeute bei einer Erhöhung des Sulfiteinsatzes fast konstant, die Kurven liegen eng beieinan-

der, zugleich sinken Splitteranteil und Kappazahl tendenziell ab. Bei 160°C schwankt die Ausbeute der verschiedenen Aufschlüsse stark. Daher ist es schwer, eine verbindliche Aussage zu treffen. Allerdings scheint es, als ob die Ausbeute mit zunehmendem Sulfiteinsatz ein wenig abnimmt. Besonders interessant ist, dass die Ausbeute mit steigendem Sulfiteinsatz nahezu konstant ist, während sie mit Zunahme der NaOH-Einsatzmenge abnimmt. Zugleich nehmen Kappazahl und Splittergehalt ab. Eine mögliche Erklärung für die Stabilisierung der Ausbeute sowie der Viskosität durch den steigenden Einsatz an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  findet sich in der Durchführung des Verfahrens. Das Verfahren wurde nach den Hinweisen von Rose (2003) modifiziert. Die Zugabe von NaOH nach Erreichen von  $T_{\text{max}}$  erlaubt eine Imprägnierung im schwach alkalischen bis neutralen Milieu. Diese schonenderen Bedingungen verhindern die Lösung von Kohlenhydraten sowie deren Depolymerisation in der Aufheizphase, wobei die Selektivität des Verfahrens durch erhöhte Natriumsulfitmengen verbessert wird. Eine weitere mögliche Erklärung ist die Stabilisierung der Kohlenhydrate in der Aufheizphase durch Oxidation der reduzierenden Endgruppen beim Sulfitaufschluss (Sixta, 2006; Rydholm, 1965).

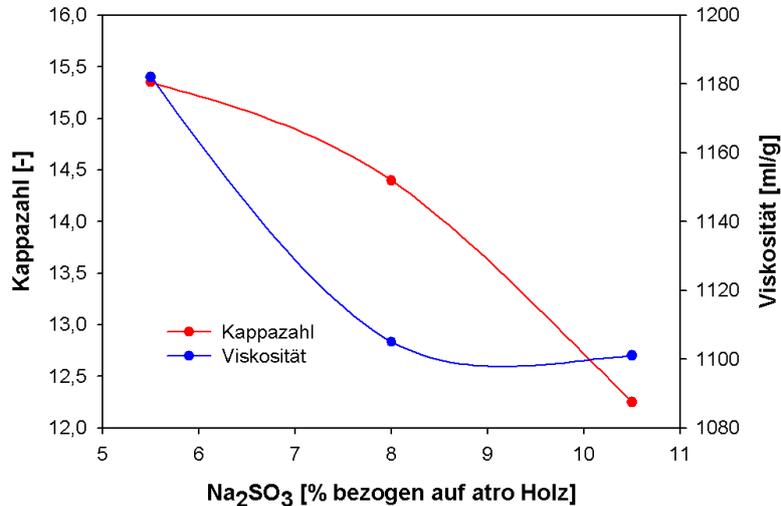


Abbildung 4.9: Einfluss des Natriumsulfiteinsatzes.

$T_{\text{max}}$ : 165°C, Kochdauer bei  $T_{\text{max}}$ : 150 min, NaOH: 12,0%, Gesamtchemikalien: 17,5% - 22,5% Zeitpunkt der Alkalidosisierung: bei Erreichen von  $T_{\text{max}}$ .

Der Einfluss des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatzes wurde bei einem konstanten NaOH-Einsatz von 12% untersucht. Abbildung 4.8 zeigt die Auswirkung des Natrium-

sulfiteinsatzes auf Gesamtausbeute, Gutstoff- und Splitteranteil; Abbildung 4.9 die Auswirkung auf Kappazahl und Viskosität. Der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil am Chemikalienverhältnis wurde von 35,0% auf 46,5% erhöht. Mit einer Erhöhung des Einsatzes an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  von 5,5% auf 8,0% (bezogen auf atro Holz) wurde der Splitteranteil von 4,7 auf 2,1 reduziert, die Kappazahl jedoch nur von 15,4 auf 14,4. Dies war mit einem Viskositätsverlust von ca. 80 Einheiten verbunden. Die Ausbeute blieb relativ stabil und sank nur um 0,3% ab. Mit einer weiteren Erhöhung von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  auf 10,5% wurde der Splitteranteil auf 1,5% reduziert. Die Kappazahl fiel auf 12,3, während die Viskosität und die Ausbeute annähernd konstant blieben. Diese Steigerung der Selektivität kann man in Abbildung 4.10 beobachten. Während die Kappazahl von ca. 14,4 auf ca. 12,3 sinkt, bleiben die Viskosität und die Ausbeute konstant. Bei so niedrigen Kappazahlen sollte die Selektivität des Aufschlusses sinken, da sich die Delignifizierung in der Endphase befindet.

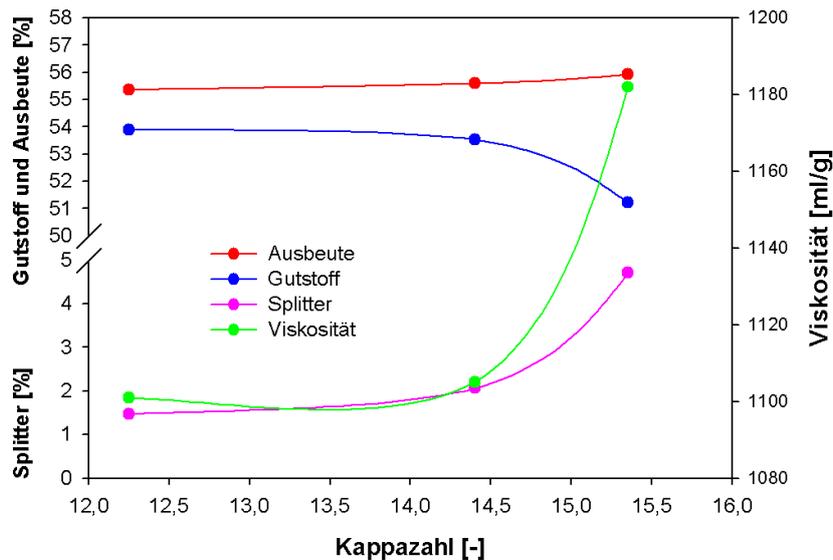


Abbildung 4.10: Zusammenhang zwischen Kappazahl, Ausbeute, Gutstoff, Splitteranteil und Viskosität.

Gesamtchemikalieneinsatz: 17,5 - 22,5%, NaOH: 12,0 %, Kochdauer bei  $T_{\text{max}}$ : 150 min, Zeitpunkt der Alkalidosierung: Bei Erreichen von  $T_{\text{max}}$ , Temperatur: 165°C.

Die Verbesserung der Selektivität durch Erhöhung des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatzes wurde schon durch die Untersuchung des Soda-AQ-Aufschlusses durch He und Lai (1986) festgestellt. Das  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reagiert überwiegend mit dem Lignin

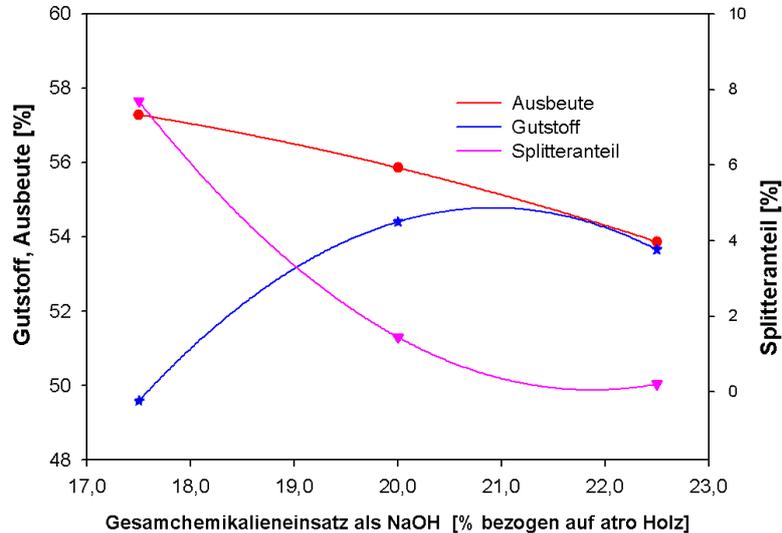


Abbildung 4.11: Einfluss des Gesamtchemikalieneinsatzes auf Gesamtausbeute, Gutstoff und Splitteranteil.

Kochdauer bei  $T_{max}$ : 150 min,  $T_{max}$ : 165°C, Zeit der Alkalidosierung: bei Erreichen von  $T_{max}$ ,  $Na_2SO_3/NaOH$ : 35/65.

und nur in geringem Maße mit den Kohlenhydraten; die Kohlenhydrate werden vielmehr stabilisiert und gegen alkalischen Abbau geschützt (Abschnitt 2.2.3.2 und 2.2.3.3). Darüber hinaus führt eine höhere Menge an  $Na_2SO_3$  in der Imprägnierungsphase zu einer höheren Konzentration an  $HSO_3^-$ , welche wiederum einen höheren Sulfonierungsgrad des Lignins verursachen. Durch die Verschiebung der Alkalidosierung sinkt der pH-Wert während der Aufheizphase von ca. 9,7 auf ca. 6,0, was zusammen mit der erhöhten  $HSO_3^-$  Konzentration zu einer Intensivierung der Ligninsulfonierung führt (Ingruber, 1985). Aufgrund der besseren Löslichkeit des hoch sulfonierten Lignins kann dieses aus der Holzmatrix effektiver herausgelöst und somit die Delignifizierung gesteigert werden. Der Mehreinsatz von Natriumsulfit führt somit sowohl zu einer Stabilisierung der Kohlenhydrate als auch zu einer verbesserten Delignifizierung, was eine gesteigerte Selektivität zur Folge hat. Abbildung 4.11 zeigt die Auswirkung des Gesamtchemikalieneinsatzes auf Gesamtausbeute sowie Gutstoff- und Splitteranteil; Abbildung 4.12 die Auswirkung auf Viskosität und Kappazahl. Das Verhältnis  $Na_2SO_3/NaOH$  wurde konstant bei 35/65 gehalten. Mit einer Erhöhung des Chemikalieneinsatzes von 17,5% auf 22,5% sinkt die Gesamtausbeute von ca. 57% auf 54%. Gleich-

zeitig wird der Splitteranteil von ca. 7,8% auf 0,3% erheblich reduziert. Die Erhöhung des Gesamtchemikalieneinsatzes wirkt auch stark auf den Delignifizierungsgrad: Die Kappazahl fällt von 17,5 auf 11,7. Gleichzeitig kommt es jedoch zu einer starken Abnahme der Viskosität von 1194 ml/g auf 967 ml/g.

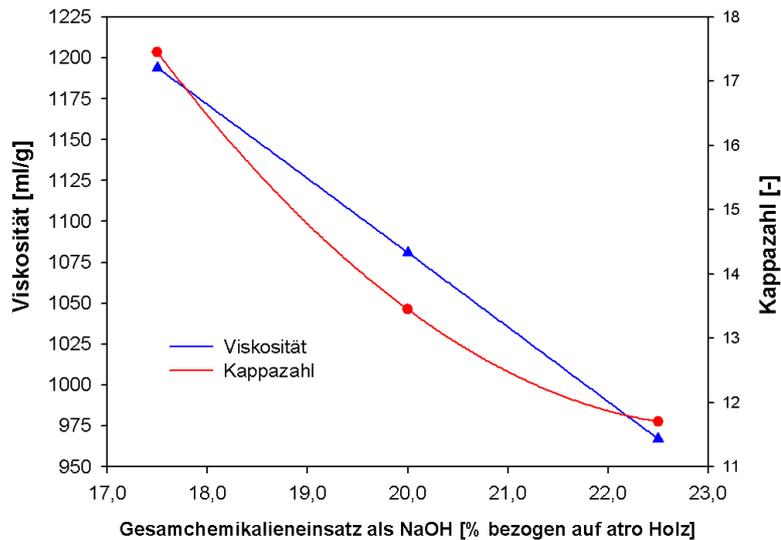


Abbildung 4.12: Einfluss des Gesamtchemikalieneinsatzes auf Kappazahl und Viskosität.

Kochdauer bei  $T_{max}$ : 150 min,  $T_{max}$ : 165°C, Zeit der Alkalidosierung: bei Erreichen von  $T_{max}$ ,  $Na_2SO_3/NaOH$ : 35/65.

In Abbildung 4.13 kann man deutlich sehen, dass ab einer Kappazahl von ca. 14 die Selektivität des Verfahrens mit Zunahme des Delignifizierungsgrades, bzw. Zunahme des Gesamtchemikalieneinsatzes herabgesetzt wird. Sowohl die Ausbeuteverluste als auch die Viskositätsabnahme werden bei abnehmendem Restligningehalt des Zellstoffs beschleunigt. Die Erhöhung des Gesamtchemikalieneinsatzes bei konstantem Chemikalienverhältnis geht mit einer Zunahme der Natriumhydroxidmenge einher, was sich bei diesen relativ hohen Temperaturen nachteilig auf die Selektivität auswirkt. Bei 22,5% Gesamtchemikalieneinsatz beträgt der NaOH-Einsatz 14,6%. Für diesen Gesamtchemikalieneinsatz bekommt man im Vergleich zu Abbildung 4.9 (konstant 12% NaOH-Einsatz) bei einem ähnlichen Delignifizierungsgrad (Kappazahl 11,7 bzw. 12,3) eine niedrigere Ausbeute (53,9% bzw. 55,4%) und eine deutlich niedrigere Viskosität (967 ml/g bzw. 1101 ml/g). Im Gegensatz dazu betrug der NaOH-Einsatz bei 17,5% Gesamtchemikalieneinsatz 11,4%, also

nur 0,6% weniger als beim Versuch mit konstantem NaOH-Einsatz. Trotz dieser nur geringen Differenz gibt es einen bedeutenden Unterschied zwischen beiden Versuchen bezüglich der Kappazahl und des Splittergehaltes.

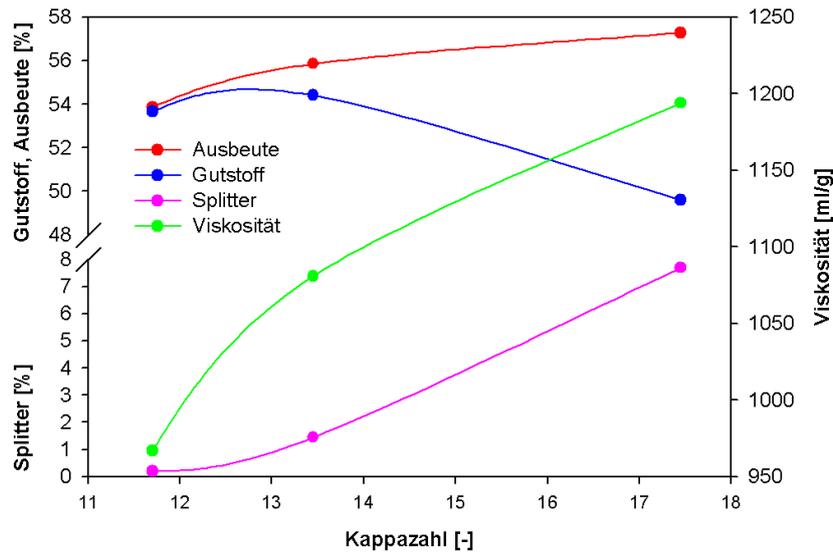


Abbildung 4.13: Zusammenhang zwischen Kappazahl, Ausbeute, Gutstoff- und Splitteranteil und Viskosität.

Gesamtchemikalieneinsatz: 17,5 - 23,75%, Kochdauer bei Tmax: 150 min, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/NaOH: 35/65, Zeitpunkt der Alkalidosierung: nach 90 min, Temperatur: 165°C

Die NaOH-Konzentration (bzw. die Alkalinität) der Kochlauge ist der entscheidende Einflussparameter für die Delignifizierung als erwünschtem Effekt und dem Abbau der Kohlenhydrate als unerwünschtem Effekt. Diese Reaktionen sind beim ASA-Aufschluss, ebenso wie beim Kraftaufschluss, stark abhängig von der Temperatur. Durch Zugabe von Natriumsulfit werden die Kohlenhydrate stabilisiert und die Delignifizierung gefördert, während sich kaum nachteilige Auswirkungen zeigen. Diese positiven Effekte des Natriumsulfits gestatten eine höhere Alkalinität der Kochlauge, wodurch ein höherer NaOH-Einsatz möglich wird. Allerdings sollte der NaOH-Einsatz abhängig von der Temperatur festgelegt werden. Der Einfluss des Chemikalienverhältnisses wurde von Rose (2003) intensiv untersucht. Durch Erhöhung des NaOH-Anteils kann die Delignifizierung erheblich gesteigert werden, so dass Zellstoffe mit niedrigerer Kappazahl erzeugt werden können, wobei jedoch die Selektivität des Aufschlusses abnimmt. Der Einfluss der Temperatur bei unterschiedlichen Chemikalienverhältnissen wurde nicht untersucht.

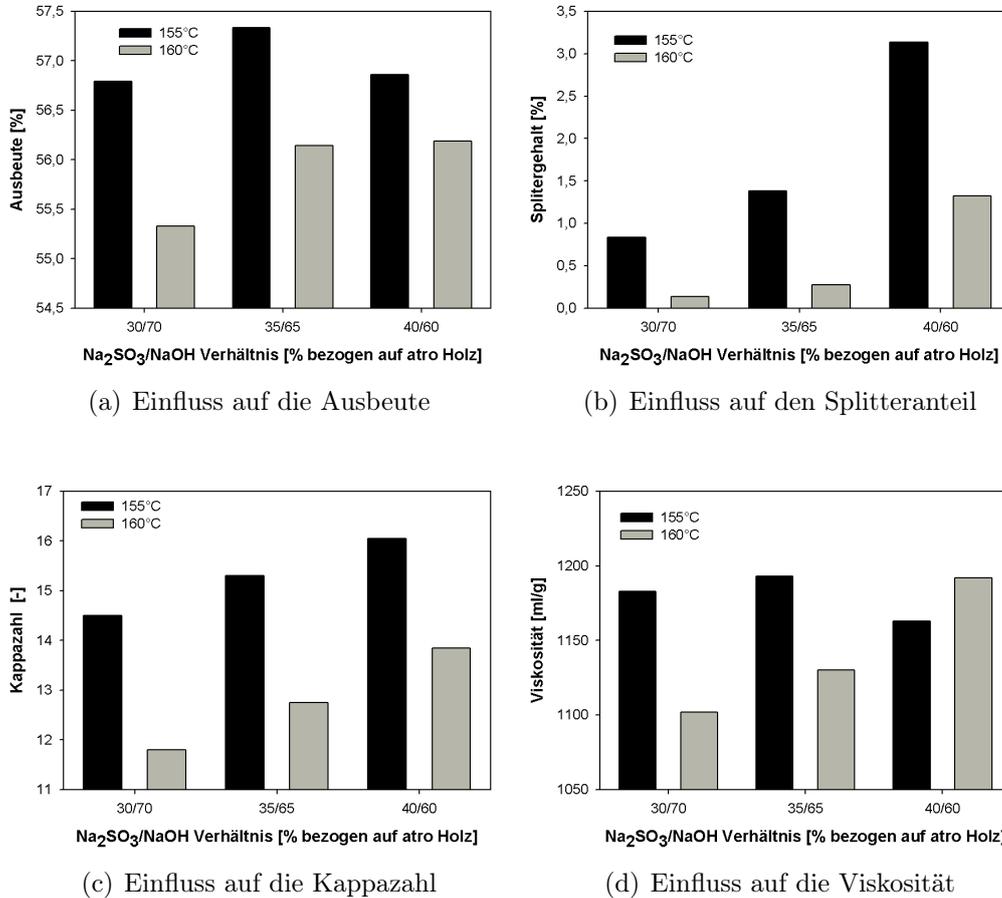


Abbildung 4.14: Einfluss des  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ -Verhältnisses auf Gesamtausbeute, Splitteranteil, Kappazahl und Viskosität.

In Abbildung 4.14 wird der Einfluss des  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  Verhältnisses für Aufschlüsse bei  $155^\circ\text{C}$  und  $160^\circ\text{C}$  dargestellt. Der Gesamtchemikalieneinsatz betrug 22,5% und die Kochdauer 150 min. Die Auswirkung des erhöhten NaOH-Einsatzes ist, wie erwartet, für beide Temperaturen unterschiedlich. Mit der NaOH-Erhöhung sanken Kappazahl und Splitteranteil bei beiden Kochtemperaturen, was dem Einfluss des Natriumhydroxids auf die Delignifizierung entspricht. Bei einer Kochtemperatur von  $160^\circ\text{C}$  fällt die Ausbeute mit steigendem NaOH-Einsatz, während bei  $155^\circ\text{C}$  ein Maximum bei einem  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  Verhältnis von 35/65 erreicht wird. Gleichzeitig sinkt die Viskosität bei  $160^\circ\text{C}$  ständig ab, bei  $155^\circ\text{C}$  wird das Maximum für ein  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$  Verhältnis von 35/65 erreicht.

Bei einer Temperatur von 155°C wurde die Selektivität des Aufschlusses durch den steigenden NaOH-Anteil nicht stark beeinträchtigt, bei 160°C und noch höheren Temperaturen ist dagegen eine starke Auswirkung auf eine Zunehmendes NaOH-Änderungen in der Aufschlusslösung zu erkennen, die Selektivität wird herabgesetzt. Die zum Abbau der Kohlenhydrate durch Natronlauge erforderliche Aktivierungsenergie ist im Temperaturbereich um 160°C erreicht. Die Erhöhung des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatzes zeigt kaum nachteilige Auswirkungen.

#### 4.2.1.3 Einfluss der Aufschlussdauer

Der Einfluss der Kochdauer wurde nach der Optimierung der Temperatur und des Chemikalieneinsatzes untersucht. Der NaOH-Einsatz betrug 14,5%, der Natriumsulfiteinsatz 8,9% (Gesamtchemikalieneinsatz 23,4%, Chemikalienverhältnis 38/62 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/NaOH) und die Kochtemperatur 155°C. Die Aufheizzeit von 90 min wurde konstant gehalten. Die Alkalidosierung erfolgte immer bei Erreichen der Maximaltemperatur (nach 90 min). Die Kochdauer wurde von 120 bis 180 min variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 4.15 und 4.16 dargestellt.

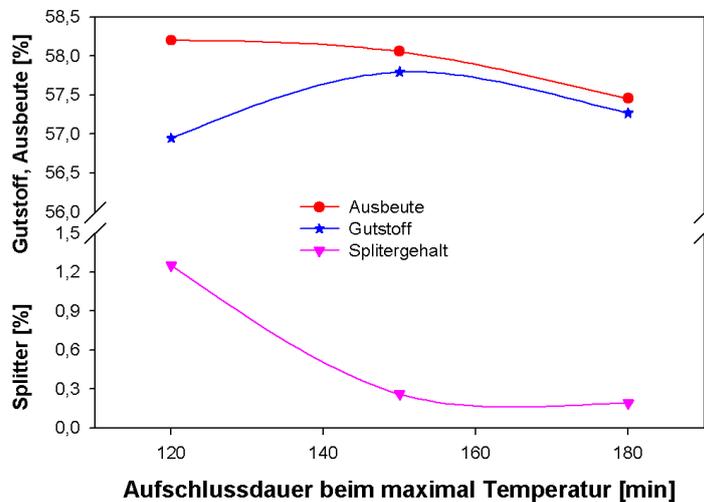


Abbildung 4.15: Einfluss der Kochdauer auf Ausbeute, Gutstoff- und Splitteranteil.

Im Vergleich zum Kraftverfahren laufen die Delignifizierungsreaktionen beim ASA-Verfahren langsamer ab. Zur Verkürzung der Kochdauer ist entweder eine höhere Kochtemperatur und/oder ein höherer Chemikalieneinsatz nötig.

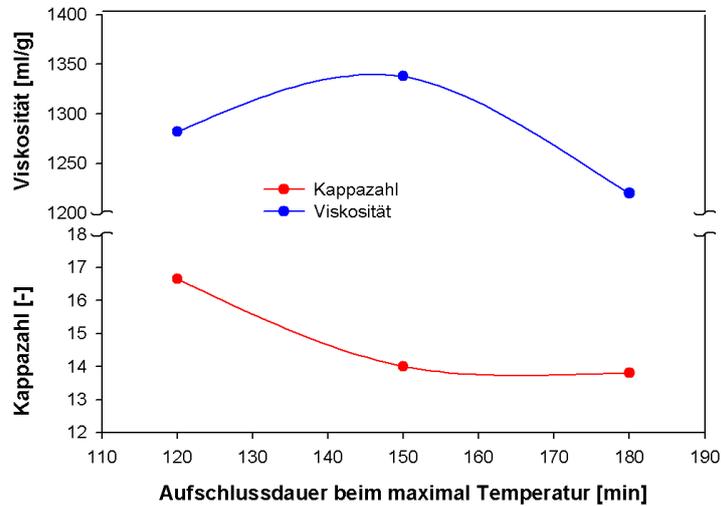


Abbildung 4.16: Einfluss der Kochdauer auf Kappazahl und Viskosität.

Unter Optimalbedingungen erhält man beim ASA-Aufschluss bei nur 120 min Kochzeit eine Kappazahl von ca. 16,7 (Abbildung 4.16). Der Splittergehalt liegt bei 1,3% und die Viskosität bei 1282 ml/g. Diese Ergebnisse lassen sich mit dem Sulfataufschluss vergleichen. Bei einer Verlängerung der Kochdauer auf 150 min sinkt die Kappazahl auf 14,0 ab, während die Viskosität um ca. 56 Einheiten zunimmt. Bei einer weiteren Verlängerung der Aufschlussdauer auf bis zu 180 min verschlechtert sich die Selektivität des Verfahrens; während die Kappazahl um nur 0,3 Einheiten sinkt, nimmt die Viskosität jedoch um ca. 118 Einheiten ab.

#### 4.2.1.4 Einfluss des Alkalisplittings

Durch die Aufteilung der Alkalicharge im Verlauf eines Fichtenholzaufschlusses wurden die Ergebnisse des ASA-Verfahrens wesentlich verbessert (Patt et al., 2006b, 2002). Im Gegensatz dazu wurden beim Aufschluss von Buchenholz keine positiven Effekte beobachtet (Rose, 2003). Das Prinzip der Chemikalienaufteilung wird auch beim modifizierten Sulfatverfahren angewandt (Hartler, 1978; Norden und Teder, 1979; Johansson et al., 1984). Die Alkalikonzentration soll über den Kochverlauf auf relativ konstantem Niveau gehalten werden. Eine hohe Alkalikonzentration in der Aufschlusslauge bewirkt bereits in der Imprägnierungsphase des Aufschlusses eine Intensivierung des Kohlenhydratabbaus. Wie bereits unter 2.2.3.1 erwähnt, beginnt der NaOH-Verbrauch durch Deacetylierungsreaktionen und Neutralisierung

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

saurer Kohlenhydratabbauprodukte bereits in der Imprägnierungsphase des Aufschlusses. Daher kann der pH-Wert bei ungenügendem NaOH-Einsatz in der Initialphase des Aufschlusses stark absinken. Dadurch steht dann für den weiteren Aufschluss nicht mehr genügend Alkali zur Verfügung.

Die Untersuchungen zum Einfluss des Alkalisplittings wurden unter den Bedingungen durchgeführt, die sich beim ASA-Aufschluss als optimal herausgestellt hatten: NaOH-Einsatz 14,5% (bezogen auf atro Holz), Natriumsulfiteinsatz 8,9% (Gesamtchemikalieneinsatz 23,4%), Chemikalienverhältnis 38/62  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ , Kochtemperatur 155°C, Kochdauer: 150 min und Aufheizzeit 90 min.

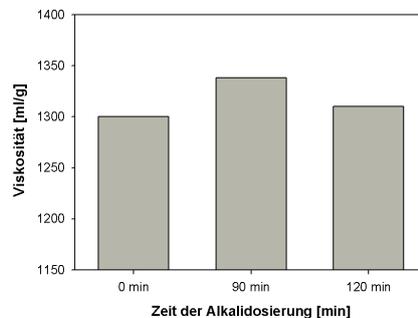
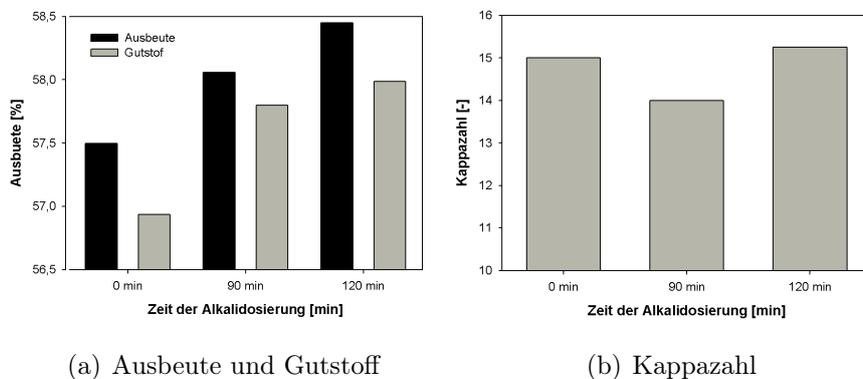


Abbildung 4.17: Einfluss des Alkalisplittings.

Tmax: 155°C, Kochdauer: 150 min,  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ : 38/62.

Abbildung 4.17 zeigt den Effekt des Zeitpunktes der Alkalidosierung beim Aufschluss von *E. globulus*. Hierbei wurde die gesamte Menge an NaOH in einem Schritt zugegeben. Bei diesem Versuch schien der Zeitpunkt der Alkalidosierung für *E. globulus* keinen großen Einfluss zu haben. Die Er-

gebnisse zeigen gleichwohl, dass der optimale Zugabezeitpunkt nach 90 min (bei Erreichen von  $T_{max}$ ) liegt. Wenn die Alkalicharge gleich zu Beginn des Aufschlusses in die Imprägnierlösung gegeben wird, sind Ausbeute sowie Viskosität niedriger als wenn die Zugabe erst nach der Aufheizphase erfolgt. Die Kappazahl ist bei Anwesenheit von NaOH in der Imprägnierlösung höher. Dies bestätigt, dass die Kohlenhydrate in der Aufheizphase unter alkalischen Bedingungen angegriffen werden. Neben der damit verbundenen Schädigung der Kohlendhydrate wird Alkali verbraucht, welches zur Lösung von Lignin nun nicht mehr zur Verfügung steht, wodurch die Selektivität des Verfahrens herabgesetzt wird. Im Gegensatz dazu sinkt bei der Alkalidosierung nach 90 min die Kappazahl aufgrund der höheren Sulfonierung in der Aufheizphase (siehe Abschnitt 4.2.1.2) und der erhöhten Alkalikonzentration in der Kochphase. Mit einer weiteren Verschiebung der Alkalidosierung auf 120 min steigt die Ausbeute auf 58,4 %, die Viskosität auf 1310 ml/g und die Kappazahl auf 15,2. Im Vergleich zu der Alkalidosierung nach 90 min ist die Viskosität niedriger und die Kappazahl höher. Bei dem 120 min-Splitting sinkt die Selektivität aufgrund einer niedrigeren Delignifizierungsleistung, bedingt durch fehlendes NaOH.

### 4.2.2 Aufschluss von *E. nitens*

In Chile wird *E. nitens* üblicherweise zusammen mit *E. globulus* industriell für den Kraftaufschluss verwendet (Reyes, 2005). Typisch ist ein Verhältnis von ca. 20% *E. nitens* und 80% *E. globulus*. Nach Reyes (2005) ist ein höherer Anteil von *E. nitens* mit einer Steigerung der Kappazahl und des Splitteranteils verbunden. Die chemische Zusammensetzung des Holzes, insbesondere der hohe Ligninanteil (Abschnitt 2.1.3), erschweren den Aufschluss von *E. nitens*. Daher werden beim Sulfataufschluss von *E. nitens* schärfere Kochbedingungen in Form von mehr Chemikalien und höherer Temperatur angewandt. Im Gegensatz dazu wurden die ASA-Aufschlüsse von *E. nitens* mit den für *E. globulus* optimalen Kochbedingungen durchgeführt. Zusätzlich wurden bei einigen Kochungen der Chemikalieneinsatz sowie die Temperatur verändert (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Aufschlussergebnisse von *E. nitens*

<b>Parameter</b>	<b>N1</b>	<b>N2</b>	<b>N5</b>	<b>N10</b>	<b>N11</b>	<b>N4</b>	<b>N9</b>
Gesamtchemikalien [% als NaOH]	23,63	23,63	25	25	25	24,13	25
NaOH [%]	14,63	14,63	15,5	15,5	15,5	14,63	15,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> [%]	9,0	9,0	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Maximaltempertur [°C]	155	155	155	155	160	160	155
Kochdauer [min]	150	150	150	150	150	150	180
Zeitpunkt der Alkalidosierung [nach min]	0	90	0	90	90	90	90
Flottenverhältnis	4	4 - 5*	4	4 - 5*	4 - 5*	4 - 5*	4 - 5*
<b>Ergebnisse</b>							
Ausbeute [%]	53,1	54,5	52,3	54,0	51,8	53,5	54,6
Gutstoff [%]	50,3	48,9	50,8	51,2	51,1	51,9	53,0
Splitteranteil [%]	2,85	5,54	1,43	2,78	0,78	1,62	1,60
Kappazahl [-]	22,1	24,5	20,5	21,5	16,1	17,6	18,8
Viskosität [ml/g]	1262	1235	1269	1265	1176	1228	1249
Weißgrad [%ISO]	27,7	25,4	26,8	27,7	31,6,1	28,3	29,0

\* Das Flottenverhältnis wird nach der Alkalidosierung auf 5 erhöht.  
Aufheizdauer 90 min, Aufheizdauer nicht in Kochdauer enthalten.

Bei den für *E. globulus* optimalen Bedingungen wird *E. nitens* nicht intensiv genug delignifiziert. Die Kappazahl liegt für die Kochung ohne Alkalisplitting (N1) bei 22,1 und mit Splitting (N2) bei 24,5. Die Verschiebung der Alkalidosierung weist für *E. nitens* somit einen leicht negativen Effekt auf die Delignifizierung auf. Bei der NaOH-Dosierung nach 90 min ist nicht nur die Kappazahl 2,4 Einheiten höher, auch der Splitteranteil steigt um fast das Doppelte auf 5,5% an. Die Viskosität ist 28 Einheiten niedriger. Ähnlich negative Effekte zeigen sich beim ASA-Aufschluss von Fichtenholz: Auch hier verursachte die Verschiebung des gesamten NaOH-Einsatzes nach Erreichen der Maximaltemperatur nachteilige Effekte auf die Kappazahl und den Splitteranteil (Rose, 2003). Die niedrige Alkalinität in der Imprägnierungsphase erschwert das Eindringen der Chemikalien in die Holzmatrix (Siehe Abschnitt 2.2.3.1), wodurch die Delignifizierung nicht homogen erfolgt. Deshalb wurde von Rose (2003) die Alkalidosierung zwischen der Imprägnierungsphase und nach Erreichen der Kochtemperatur aufgeteilt.

Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung sowie die unterschiedliche Morphologie der beiden Eukalyptus-Hölzer sind die Erklärung dafür, dass die negativen Effekte der Verschiebung der Alkalidosierung beim Aufschluss von *E. nitens* auftreten, beim Aufschluss von *E. globulus* jedoch nicht.

Durch Erhöhung des Chemikalieneinsatzes auf 25,0 % bei gleichem Chemikalienverhältnis von 38/62 wurde der Delignifizierungsgrad verbessert. In den Kochungen ohne Alkali-Splitting (N5 Tabelle 4.3) wurde die Kappazahl im Vergleich zur Kochung N1 um 1,7 Einheiten reduziert, während sich der Splitteranteil halbierte. Bei der Kochung N10 mit Alkali-Splitting wurde die Kappazahl um 3 Einheiten reduziert und der Splitteranteil von 5,5% auf 2,8% gesenkt. Obwohl die Ausbeute um ca. 1,0 % abnahm, blieb die Viskosität nahezu konstant.

Kochung N11 wurde mit 25,0% Chemikalieneinsatz und einer Temperatur von 160°C durchgeführt. Der Effekt der Temperatur ist hier deutlich größer. Die Kappazahl fiel im Vergleich zur Kochung N10 um 5,3 Einheiten, der Splitteranteil reduzierte sich auf unter 1%. Das bedeutet einen ungefähr 70% niedrigeren Splitteranteil als bei N10. Allerdings kam es zu einer starken Verringerung der Ausbeute (um ca. 2%) und der Viskosität (um ca. 7%). Kochung N4 erfolgte im Vergleich zur Kochung N11 bei gleicher Temperatur von 160°C und einem leicht niedrigeren NaOH-Einsatz von 14,6%. Mit geringerem NaOH-Einsatz wird die Delignifizierungsleistung leicht herabgesetzt. Die Kappazahl stieg auf 17,5 und der Splitteranteil verdoppelte sich, Ausbeute (+1,5%) und Viskosität (+4,5%) nahmen aber zu. Die Abhängigkeit des Chemikalieneinsatzes sowie der Alkalinität des Verfahrens von der Temperatur ist beim ASA-Aufschluss von *E. nitens* zu erkennen. Gleichzeitig wurde bestätigt, dass *E. nitens* sowohl beim ASA-Verfahren als auch beim

Kraftverfahren schwerer als *E. globulus* aufzuschließen ist. Die schärferen Bedingungen, die der Aufschluss von *E. nitens* benötigt, führen im Vergleich zum Aufschluss von *E. globulus* zu einem schlechteren Aufschlussergebnis, können allerdings im ASA-Verfahren durch Veränderung der Bedingungen optimiert werden.

### 4.3 Bleiche des ASA-Zellstoffes

Die ASA-Zellstoffe wurden in einer TCF-Bleichsequenz gebleicht. Die Sequenz startete mit einer delignifizierenden Sauerstoffstufe (O), gefolgt von einer Komplexbildnerstufe mit DTPA (Q). Die nächste Stufe war eine mit Wasserstoffperoxid verstärkte Sauerstoffstufe (O<sub>P</sub>). Abschließend folgte eine Wasserstoffperoxidstufe (P): OQO<sub>P</sub>P. Folgende Zellstoffe wurden gebleicht.

Tabelle 4.4: Aufschlussergebnisse und Eigenschaften der ungebleichten *E. globulus*-Zellstoffe

Parameter	G-16	G-22	G-26	G-32	G-37
Gesamtchemikalien [%]	22,5	23,63	23,63	23,63	24,75
NaOH [%]	14,63	14,63	15,83	15,83	15,75
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> [%]	7,88	9,0	7,8	7,8	9,0
Maximaltempertur [°C]	155	160	160	155	150
Kochdauer [min]	150	150	150	150	150
Flottenverhältnis	4 - 5*	4 - 5*	4	4 - 5*	4 - 5*
<b>Ergebnisse</b>					
Ausbeute [%]	55,6	55,8	55,6	56,6	57,5
Gutstoff [%]	53,3	55,5	55,5	55,9	54,3
Splitteranteil [%]	2,3	0,3	0,1	0,7	3,2
Kappazahl [-]	16,8	11,9	11,4	14,4	18,4
Viskosität [ml/g]	1073	1128	1071	1207	989,0
Weißgrad [%ISO]	34,1	35,7	37,1	31,4	30,4

(\*) Das Flottenverhältnis wird nach der Alkalidosierung auf 5 erhöht.

### 4.3.1 Sauerstoffstufe (O)

Bei der Sauerstoffstufe wurde der Einfluss des Restligningehaltes auf die Bleichbarkeit des Zellstoffes untersucht. Dafür wurden *E. globulus* Zellstoffe mit verschiedenen Restligningehalten mit Sauerstoff delignifiziert. In dieser Bleichstufe wurde der Einsatz von NaOH variiert. Die übrigen Bleichparameter wurden konstant gehalten: Temperatur 98°C, Sauerstoffdruck 0,6 MPa, Bleichdauer 60 min, Stoffdichte 10%. Die Untersuchung wurde in 200 ml-Autoklaven (Abschnitt 3.1.3.1) durchgeführt. Die Ergebnisse werden aus Abbildung 4.18 ersichtlich.

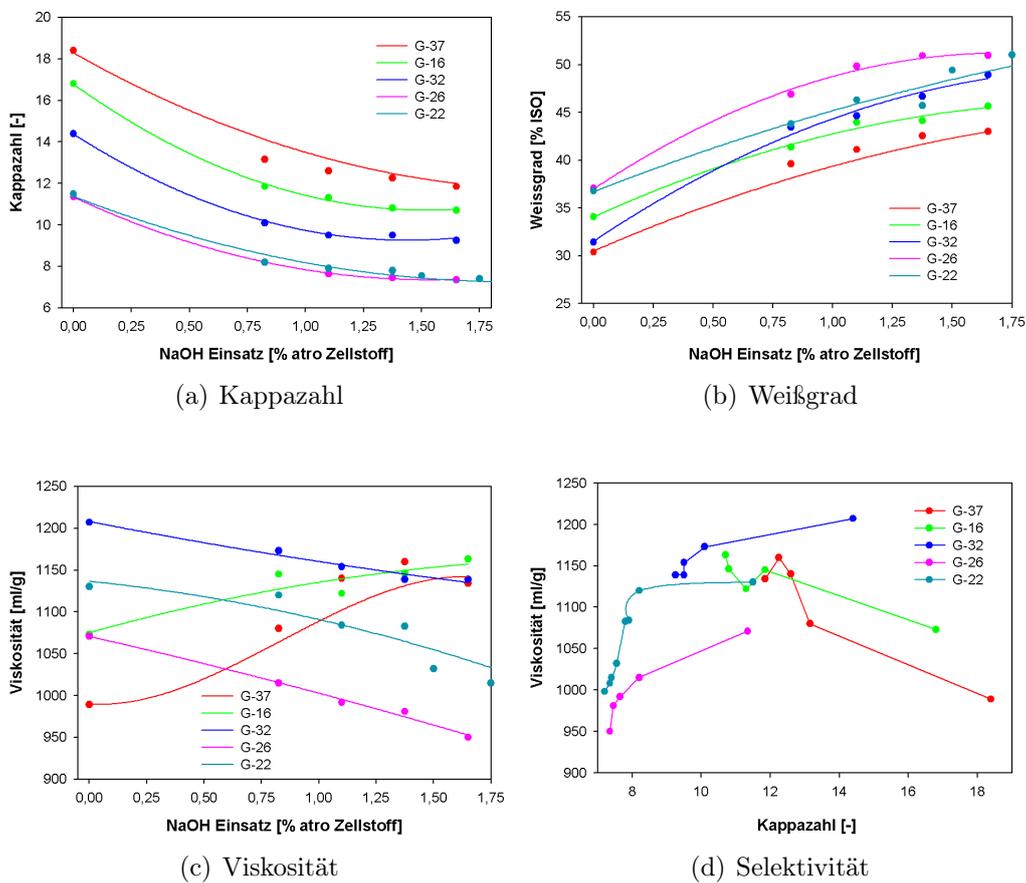


Abbildung 4.18: Einfluss des Restligningehaltes des Stoffes auf die Sauerstoffdelignifizierung.  
 Temperatur: 98°C, Bleichdauer: 60 min, Sauerstoffdruck: 0,6 MPa, Stoffdichte: 10%, MgSO<sub>4</sub>: 0,2 %.

Mit Erhöhung der Alkalidosierung im der Sauerstoffstufe verbessert sich die Delignifizierungsrate, unabhängig vom ursprünglichen Ligningehalt des Zellstoffs. Die maximale Delignifizierungsleistung wird immer beim höchsten NaOH-Einsatz von 1,65% erzielt und liegt für das gesamte Spektrum initialer Kappawerte (18,4 bis 11,4) bei ca. 35%. Die Delignifizierungskurven verlaufen parallel und flachen ab einem NaOH-Einsatz von ca. 1,5% ab. Die Abnahme der Kappazahl geht mit einer Zunahme des Weißgrades einher (Abbildung 4.18 b). Die Weißgradkurven laufen parallel. Die Ausnahme hierbei ist der Stoff G-32, dessen Weißgrad mit zunehmendem NaOH-Einsatz schneller steigt.

Abbildung 4.18 c zeigt die Auswirkung des NaOH-Einsatzes auf die Viskosität im der Sauerstoffstufe. Die Viskosität steigt mit zunehmendem NaOH-Einsatz für die Zellstoffe mit dem höchsten Ligningehalt (G-37 und G-16). Diese beiden Stoffe hatten vor der Bleiche die niedrigste Viskosität. Die Viskosität von G-37 steigt jedoch schneller als die von G-16. Die niedrige Viskosität, die diese Zellstoffe aufweisen, steht aller Wahrscheinlichkeit nach in Verbindung mit einem erhöhten Anteil an niedermolekularen Kohlenhydraten (Hemicellulosen). Diese können unter alkalischen Bedingungen in Lösung gehen, wodurch die Viskosität steigt. Für die Stoffe G-32, 26 und 22 sinkt die Viskosität kontinuierlich ab und die Kurven laufen parallel. Dies zeigt die unterschiedliche Selektivität der Bleiche der verschiedenen Stoffe (Abbildung 4.18 d). Bei G-37 und G-16 nimmt die Viskosität mit zunehmender Delignifizierung zu. Die maximale Delignifizierungsleistung liegt für beide bei ca. 36%. Im Gegensatz dazu nimmt die Viskosität bei G-32, 26 und 22 mit zunehmender Delignifizierung ab. Bei G-32 sinkt die Selektivität ab Kappazahl 9,5 (Delignifizierungsleistung 34,0%) stark ab, bei G-26 und G-22 ab Kappazahl 8 (Delignifizierungsleistung um ca. 30,0%). Nach Colodette et al. (2005) sollte die Delignifizierung bei Eukalyptuszellstoff bis auf Kappazahlen von ca. 9-10 begrenzt werden, da darüber hinaus die Selektivität stark beeinträchtigt wird.

Der Hexenuronsäuregehalt spielt auch bei der Sauerstoffstufe eine wichtige Rolle. Hexenuronsäuren reagieren nicht mit Sauerstoff und bleiben in der gesamten TCF-Bleiche größtenteils erhalten. Hexenuronsäuregruppen verfälschen die Kappazahl-Bestimmung. Ein Zellstoff mit hohem Hexenuronsäuregehalt hat eine niedrigere Delignifizierungsleistung als ein Zellstoff mit niedrigerem Hexenuronsäuregehalt bei gleicher Anfangskappazahl (Ventorim et al., 2006).

Betrachtet man diese Ergebnisse, so scheint es, als ob der Ligningehalt der Zellstoffe keinen großen Einfluss auf die Delignifizierungsrate und auf den Endweißgrad hat: Je niedriger die Kappazahl am Anfang der Sauerstoffstufe ist, desto niedriger ist sie auch am Ende. Für die Viskosität lässt sich eine

solche Regelmäßigkeit nicht erkennen. Diese Unterschiede sind mit den unterschiedlichen Kochbedingungen zu erklären. So haben G-16 und G-26 etwa vor der Sauerstoffstufe die gleiche Viskosität, ihre Entwicklung während der Bleiche allerdings ist gegenläufig. G-16 wurde bei milden Bedingungen gekocht: Temperatur 155°C, 22,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 35/65. G-26 wurde bei 160°C, mit 23,6 % Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 33/67 erkocht. Allerdings hatte G-26 vor der Bleiche eine deutlich niedrigere Kappazahl als G-16.

Die Effektivität in der Sauerstoffstufe ist bei einer TCF-Bleichsequenz sehr wichtig, weil sie unmittelbar auf die Wirksamkeit der folgenden Stufen wirkt. Eine zu hohe Kappazahl nach der O-Stufe erschwert nicht nur die Bleiche in den folgenden Stufen, sondern erhöht auch den Verbrauch an Bleichchemikalien (Costa und Colodette, 2007).

### 4.3.2 Sauerstoff verstärkte Peroxidstufe und Peroxidstufe

Die Sauerstoff verstärkte P-Stufe wurde für die Stoffe G-32 und G-22 unter verschiedenen Bleichbedingungen durchgeführt. Die Tabelle 4.5 fasst die Bedingungen und Ergebnisse zusammen. Bei kurzer Bleiche (60 min) und einem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einsatz von 2,0% steigt der Weißgrad von 53,1% ISO (G-32) und 54,1% ISO (G-22) auf ca. 74% ISO (OQO<sub>P3</sub>) bei beiden Stoffen. Diese Erhöhung geht mit einer Verringerung der Kappazahl einher. Es gibt kaum Unterschiede im Weißgrad der beiden Stoffe, obwohl G-22 eine niedrigere Kappazahl hat. Eine Verlängerung der Bleiche auf 90 min führte zu einem Anstieg des Weißgrades auf 78,4% ISO (G-32) bzw. 79,0% ISO (G-22). Die Kappazahl sinkt in beiden Fällen um ca. 0,5 Einheiten. Bis zu 90 min Bleichdauer liegen die Viskositätsverluste zwischen 105 und 120 ml/g. Eine weitere Verlängerung der Bleiche erhöht den Weißgrad von G-32 auf 81,8% ISO, die Kappazahl sinkt um 0,5 Einheiten. Die Viskosität sinkt erheblich um 300 Einheiten. Bei G-22 sind die Viskositätsverluste mit ca. 110 ml/g weniger gravierend, während der Weißgrad auf 83,7% ISO steigt.

Mit einer Erhöhung des NaOH-Einsatzes auf 2,0% und des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einsatzes auf 2,5%(OQO<sub>P6</sub>) steigt der Weißgrad für G-32 auf 83,5% ISO und für G-22 auf 85,8% ISO. Die Viskosität fällt für G-32 auf 675 ml/g und für G-22 auf 797 ml/g. Die Kappazahl bleibt nahezu unverändert.

Die Bleichsequenz wurde für jeden dieser Stoffe in einer P-Stufe unter konstanten Bedingungen zu Ende geführt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 4.6 zu entnehmen. Für TCF-gebleichte Zellstoffe werden üblicherweise mindestens 88% ISO gefordert. Diese Anforderung wird in den oben genannten Sequenzen

nur für die Stoffe  $QQO_{P5}P$  und  $QQO_{P6}P$  erfüllt. Die Viskosität von diesen Zellstoffen liegt unter 700 ml/g. Dadurch, dass die Viskosität in Verbindung mit den physikalischen Eigenschaften des Zellstoffs stehen, ist in der Regel eine so niedrige Viskosität als kritisch anzusehen. Bei Viskositätswerten unter 700 ml/g kann ein großer Verlust an Zellstofffestigkeiten auftreten. In dieser Bleichsequenz ist der Viskositätsverlust für den Stoff G-32 größer als für G-22, der vor der Bleiche die niedrigere Viskosität aufwies. Beide Stoffe wurden mit derselben Gesamtchemikalienmenge, aber unterschiedlichem Alkaliverhältnis und unterschiedlicher Temperatur aufgeschlossen. G-32 wurde mit höherem NaOH-Einsatz und niedrigerer Temperatur als G-22 aufgeschlossen (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.5: Bleiche von *E. globulus* ASA-Zellstoff O<sub>P</sub>-Stufe

<b>G-32</b>								
<b>Versuch</b>	<b>Dauer</b>	<b>NaOH</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>pH<sub>A</sub></b>	<b>pH<sub>E</sub></b>	<b>Weißg.</b>	<b>Kappaz.</b>	<b>Visk.</b>
	<b>[min]</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>	<b>[-]</b>	<b>[-]</b>	<b>[%ISO]</b>	<b>[-]</b>	<b>[ml/g]</b>
Ausg(OQ).	-	-	-	-	-	53,1	8,0	1157
OQO <sub>P1</sub>	60	1,1	0,75	12,0	11,6	71,4	6,6	1029
OQO <sub>P2</sub>	60	1,1	1,0	11,9	11,2	72,7	6,6	1043
OQO <sub>P3</sub>	60	1,75	2,0	11,7	11,9	74,1	6,2	1047
OQO <sub>P4</sub>	90	1,75	2,0	11,3	11,1	78,4	5,8	1055
OQO <sub>P5</sub>	150	1,75	2,0	11,9	12,3	81,8	5,3	727
OQO <sub>P6</sub>	150	2,0	2,5	12,0	12,2	83,5	5,3	675
<b>G-22</b>								
Ausg(OQ).	-	-	-	-	-	54,1	7,2	1043
OQO <sub>P1</sub>	60	1,1	0,75	11,8	11,2	71,3	6,1	1006
OQO <sub>P2</sub>	60	1,1	1,0	11,8	11,0	72,9	6,0	996
OQO <sub>P3</sub>	60	1,75	2,0	11,7	11,8	74,1	5,7	987
OQO <sub>P4</sub>	90	1,75	2,0	11,8	11,8	79,0	5,2	920
OQO <sub>P5</sub>	150	1,75	2,0	11,9	11,9	83,7	4,9	811
OQO <sub>P6</sub>	150	2,0	2,5	12,0	12,3	85,8	4,8	797

O<sub>2</sub> Druck: 0,6 MPa. Stoffdichte: 10% Temperatur: 98°C. DTPMPA: 0,05%. MgSO<sub>4</sub>: 0,1%

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

Tabelle 4.6: P-Endstufe der beiden *E. globulus* ASA-Zellstoffe

Versuch	G-32			G-22		
	Weißg. [%ISO]	Kappaz. [-]	Visk. [ml/g]	Weißg. [%ISO]	Kappaz. [-]	Visk. [ml/g]
OQO <sub>P1</sub> P	82,9	5,3	940	82,1	5,2	888
OQO <sub>P2</sub> P	81,8	5,4	874	81,4	5,1	899
OQO <sub>P3</sub> P	81,8	5,2	815	81,9	5,1	899
OQO <sub>P4</sub> P	85,7	5,4	708	84,5	4,8	796
OQO <sub>P5</sub> P*	87,6	4,7	500	88,5	4,5	685
OQO <sub>P6</sub> P*	88,2	4,6	483	89,2	4,5	647

Stoffdichte: 10%. Temperatur: 80°C (\*: 90°C). Bleichdauer: 240 min.

NaOH: 2,0%. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 3,0%. DTPMPA: 0,05%. MgSO<sub>4</sub>: 0,1%.

Die Bleichsequenz wurde aufgrund der vorliegenden Ergebnisse modifiziert (Tabelle 4.7). Durch Einsatz dieser neuen Bedingungen konnten die Ergebnisse noch deutlich verbessert werden. ASA-Zellstoffe von *E. globulus*, die unter Optimalbedingungen aufgeschlossen waren, wurden nun nach der neuen Sequenz gebleicht. Die Ergebnisse werden in den Tabellen 4.8 bis 4.9 präsentiert. G-40 wurde unter Standardbedingungen aufgeschlossen, bei G-41 erfolgte die Alkalidosierung nach 90 min und bei G-42 nach 120 min. G-44 wurde 180 min statt 150 min aufgeschlossen.

Trotz dieser unterschiedlichen Kochbedingungen gab es keine großen Auswirkungen auf die Bleichergebnisse. Jeder Stoff erreichte über 88% ISO Weißgrad und eine Endviskosität von über 800 ml/g, mit Ausnahme von G-44, bei dem sie 795 ml/g betrug. Der Ausbeuteverlust betrug ca. 3%. G-44 wurde im Vergleich zu den anderen Zellstoffen intensiver delignifiziert, seine HexA-freie Kappazahl betrug 1,9. Bei G-42 wurde der Anteil an Hexenuronsäuren von 45,3 auf 27,8  $\mu\text{mol/g}$  Zellstoff reduziert.

Tabelle 4.7: Bleichbedingungen für den optimierten ASA-Aufschluss von *E. globulus*

Stufe	Temp. [°C]	Dauer [min.]	NaOH [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	MgSO <sub>4</sub> [%]	DTPA [%]
O	98	90	2,0 (1,75)			
Q	70	60				0,2
O <sub>P</sub>	90 (98)	150	2,0	2,5	0,1	
Q	70	60				0,2
P	90 (80)	240	1,75 (2,0)	2,5 (3,0)	0,1	

O-, O<sub>P</sub>-Stufe: Druck 0,6 MPa, 10% Stoffdichte.  
P, O<sub>P</sub>-Stufe: 10% Stoffdichte, 0,05% DTPMPA  
(X): Vorherige Bedingungen

Tabelle 4.8: Optimierte Bleichergebnisse von ASA-Zellstoffen von *E. globulus*

Stufe	Kappa [-]	HexA [ $\mu$ mol/g]	Kappa [HexA.Frei]	Weißg. [%ISO]	Viskosität [ml/g]	Ausbeute [% atro Holz]
<b>G-40</b>						
Ungebleicht	15,0	51,9	10,6	31,6	1300	57,5
O	8,6			53,3	1147	56,2
Q	8,4			56,3		55,6
O <sub>P</sub>	6,4			82,6	960	55,2
Q	6,3			82,9		55,0
P	5,6	36,8	2,5	88,9	810	54,7
<b>G-41</b>						
Ungebleicht	14,0	49,6	9,8	33,3	1310	58,1
O	8,5			51,8	1221	56,1
Q	8,5			52,0		55,7
O <sub>P</sub>	5,8			83,4	836	55,2
Q	5,8			85,2		55,0
P	5,6	37,2	2,4	89,8	809	54,8

Tabelle 4.9: Optimierte Bleichergebnisse von ASA-Zellstoffen von *E. globulus*

Stufe	Kappa [-]	HexA [ $\mu\text{mol/g}$ ]	Kappa [HexA.Frei]	Weißg. [%ISO]	Viskosität [ml/g]	Ausbeute [% atro Holz]
<b>G-42</b>						
Ungebleicht	15,3	45,3	11,4	32,9	1338	58,5
O	9,1			52,0	1206	56,7
Q	8,8			54,6		56,6
O <sub>P</sub>	6,2			81,1	890	55,7
Q	5,9			81,5		55,7
P	5,10	27,8	2,7	89,8	844	55,5
<b>G-44</b>						
Ungebleicht	13,8	46,8	9,8	34,3	1220	57,5
O	8,0			54,1	1190	55,8
Q	7,7			55,4		55,2
O <sub>P</sub>	5,9			81,5	852	54,5
Q	5,8			82,1		54,3
P	4,7	33,5	1,9	88,9	795	54,1

In Tabelle 4.10 werden die Ergebnisse der Bleiche von *E. nitens*-Zellstoffen dargestellt. ASA-Standard bedeutet, dass die gesamte Alkalidosierung zu Anfang des Aufschlusses in der Imprägnierlösung erfolgte, bei ASA-Splitting nach 90 min Aufheizzeit. Der mit Alkalisplitting hergestellte *E. nitens*-Stoff erzielte einen Weißgrad von knapp unter 88% ISO. Am Ende der Bleichsequenz hatte ASA-Standard mit 6,1 die höchste Kappazahl. Sie ist mit einem höheren Hexenuronsäuregehalt ( $41,7\mu\text{mol/g}$ ) verknüpft. Gleichzeitig wurde in die Bleiche des ASA Standardzellstoffes der niedrigste Weißgrad erzielt (86,9% ISO). Die Verschiebung der Alkalidosierung beim ASA-Splitting ermöglicht, wie bereits unter 4.2.1.2 und 4.2.1.4 erwähnt, unter anderem eine stärkere Ligninsulfonierung. Hierbei werden Kondensationsreaktionen des Lignins während des Aufschlusses zurückgedrängt. Zusammen mit den schonenden Kochbedingungen beim ASA-Splitting-Aufschluss wirkt sich dies positiv auf die Bleichbarkeit des Zellstoffes aus. Daher weisen sowohl *E. nitens* als auch *E. globulus*-Zellstoffe mit Splitting nach der Bleiche höhere Weißgrade auf als ohne Alkalisplitting hergestellte Zellstoffe.

Im Vergleich zu *E. globulus* ist die Anfangskappazahl von *E. nitens* höher, der Weißgrad ungefähr gleich und die Viskosität niedriger. Die Endviskosität liegt für beide *E. nitens*-Stoffe, mit und ohne Splitting, um 100-150 ml/g höher als bei *E. globulus*. *E. nitens*-Zellstoff ist im Vergleich zu *E. globulus*-Zellstoff aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung schwerer zu bleichen. Zum einen erschwert diese die Bleiche an sich, zum anderen mussten wegen der chemischen Zusammensetzung des Holzes schärfere Kochbedingungen angewendet werden, welche sich zusätzlich negativ auf die Bleichbarkeit auswirkten. Die einzige Modifikation bei der Bleichsequenz von *E. nitens* im Vergleich zu *E. globulus* war eine Erhöhung des NaOH-Einsatzes um 0,5% in der Sauerstoffstufe. Aus den Ergebnissen für die Viskosität kann man ableiten, dass die *E. nitens*-Zellstoffe durch schärfere Bleichbedingungen einen höheren Weißgrad erreichen und eine demnach ausreichende Viskosität beibehalten.

Tabelle 4.10: Optimierte Bleichergebnisse von ASA-Zellstoffen von *E. nitens*

Stufe	Kappa [-]	HexA [ $\mu\text{mol/g}$ ]	Kappa [HexA.Frei]	Weißg. [%ISO]	Viskosität [ml/g]	Ausbeute [% atro Holz]
<b>Nitens-ASA Standard</b>						
Ungebleicht	17,7	44,7	13,9	30,4	1224	52,3
O	10,7			47,5	1107	50,6
Q				47,4		50,5
O <sub>P</sub>	7,1			77,2	1047	50,3
Q	5,9			81,5		50,1
P	6,1	41,7	2,6	86,9	950	49,7
<b>Nitens-ASA Splitting</b>						
Ungebleicht	16,9	39,5	13,5	31,6	1246	53,6
O	10,1			45,3	1128	52,3
Q				45,1		52,2
O <sub>P</sub>	6,3			79,5	1059	51,9
Q				80,6		51,7
P	5,7	37,0	2,6	87,3	978	51,2

## 4.4 Vergleich der Ergebnisse der ASA- und Sulfataufschlüsse von *E. globulus* und *E. nitens*

### 4.4.1 Vergleich der Kochergebnisse

Der Kraftaufschluss von *E. globulus* und *E. nitens* wurde bei 155°C durchgeführt, um ihn mit dem ASA-Aufschluss zu vergleichen. Der Chemikalieneinsatz wurde nach industriellen Bedingungen gewählt (Reyes, 2005). Die Kochdauer wurde so eingestellt, dass sowohl für die Kappazahl als auch für den Splitteranteil mit dem ASA-Aufschluss vergleichbare Werte erreicht wurden. Tabelle 4.11 fasst die Ergebnisse der Vergleichskochungen für *E. globulus* und *E. nitens* zusammen.

Tabelle 4.11: Vergleich von ASA- und Kraftaufschlüssen

Bedingungen	<i>E. globulus</i>		<i>E. nitens</i>	
	ASA	Kraft	ASA	Kraft
Gesamtchemikalien [% als NaOH]	23,6	16,8	25,0	19,4
Alkaliverhältnis [Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /NaOH]	38/62		38/62	
Sulfidität [%]		35		35
Effektives Alkali [% als NaOH]	14,6	13,8	15,5	16,0
Anthrachinon [% atro Holz]	0,1	0	0,1	0
Zeitpunkt der Alkalidosierung [min]	90	0	90	0
Maximaltemperatur [°C]	155	155	155	155
Kochdauer bei Tmax [min]	150	90	150	90
Ergebnisse				
Ausbeute [%]	58,1	56,8	53,6	50,9
Splitteranteil [%]	0,3	0,2	1,7	0,1
Kappazahl	14,0	15,5	18,6	18,9
Hexenuronsäuregehalt [ $\mu$ mol/g]	49,6	40,7	39,5	41,8
Viskosität [ml/g]	1338	1315	1269	1296
Weißgrad [%ISO]	32,9	29,6	29,1	25,4

Die Effektivität des HS<sup>-</sup>-Ions bei der Delignifizierung wird umgehend ersichtlich: Um einen ähnlichen Delignifizierungsgrad wie beim ASA-Aufschluss zu erzielen, benötigt der Sulfataufschluss weniger Chemikalien und eine kürzere Kochdauer. Beim ASA-Verfahren wurden jedoch niedrigere Kappazahlwerte erreicht. Beim Kraftaufschluss kann man aufgrund der geringeren Selektivität

dieses Aufschlussystems Kappawerte wie beim ASA-Aufschluss nur schwer erreichen. Dagegen ist es beim ASA-Aufschluss aufgrund des höheren Splitteranteils ungünstig, die Kochung bei einer hohen Kappazahl abzubrechen. Es macht Sinn, ein paar Unterschiede zwischen ASA- und Kraftaufschluss hervorzuheben:

1. Im Sulfataufschluss kann man schneller als beim ASA-Aufschluss einen bestimmten Delignifizierungsgrad erreichen. Hier wird die höhere Effektivität des  $\text{HS}^-$ -Ions gegenüber dem  $\text{SO}_3^-$  bestätigt.
2. Das  $\text{HS}^-$ -Ion spielt beim Sulfataufschluss bei der Delignifizierung eine entscheidende Rolle. Beim ASA-Aufschluss dagegen ist das  $\text{SO}_3^-$  für die Delignifizierung nicht so wichtig, allerdings schützt es, zusammen mit dem AQ, die Kohlenhydrate vor unerwünschten Depolymerisationsreaktionen. Dies erklärt teilweise die bessere Selektivität des ASA-Aufschlusses in der Endphase der Delignifizierungsreaktion.
3. Durch den ASA-Aufschluss kann man einen höheren Delignifizierungsgrad als durch den Sulfataufschluss erreichen und gleichzeitig eine hohe Viskosität beibehalten. Das bedeutet, dass der ASA-Aufschluss insbesondere in der Endphase der Delignifizierung selektiver als der Kraftaufschluss ist.
4. Die unterschiedlichen Alkalinitäten der beiden Aufschlussysteme im Verlauf der Kochung sind sowohl für die Delignifizierung als auch für die Abbaureaktionen der Kohlenhydrate von Bedeutung.
5. Der gesplittete Einsatz von NaOH beim ASA-Aufschluss könnte als Nachteil für die Imprägnierungsphase bezeichnet werden, da der Splitteranteil sich erhöht. Gleichwohl ist für die Selektivität des Verfahrens eine Verschiebung der Alkalidosierung vorteilhaft, da die Einwirkzeit des Alkalis auf die Kohlenhydrate kürzer wird.

Ein auffälliges Merkmal des ASA-Verfahrens ist die hohe Selektivität des Aufschlusses trotz hohen Chemikalieneinsatzes und längerer Kochdauer. Das effektive Alkali (als NaOH) des ASA-Aufschlusses ist bei *E. globulus* 0,8% höher als beim Sulfataufschluss. Die Ausbeute beim ASA-Aufschluss liegt um ca. 1,3% höher als beim Kraftaufschluss bei gleichem Splitteranteil, obwohl der ASA-Aufschluss die niedrigere Kappazahl aufweist.

Bei *E. nitens* ist der Alkalieneinsatz des ASA-Aufschlusses 0,5% niedriger als beim Kraftaufschluss. Dies erklärt den großen Ausbeuteunterschied von 2,7%. Im Vergleich zum Kraftaufschluss war daher die Kappazahl für den ASA-Aufschluss niedriger, der Splitteranteil jedoch wesentlich höher.

#### 4.4.2 Vergleich der Bleichergebnisse

Die Kraftzellstoffe wurden mit der gleichen Sequenz und unter gleichen Bedingungen wie die ASA-Zellstoffe gebleicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.12 dargestellt.

Mit Ausnahme von G-44 wurden die Kraftzellstoffe im Vergleich zu den ASA-Zellstoffen aus *E. globulus* durch die Bleiche intensiver delignifiziert. Die Kraftzellstoffe erreichten sowohl bei der Kappazahl als auch für die HexA-freie Kappazahl niedrigere Werte als ASA-Zellstoffe. Der Weißgrad des Kraft-Zellstoffes liegt bei einem akzeptablen Wert von 89,7% ISO (*E. globulus*) bzw. 89,2 % ISO (*E. nitens*). Sowohl ASA- als auch Kraftzellstoffe von *E. globulus* lassen sich gut bleichen. Obwohl die Delignifizierungsleistung in der Sauerstoffstufe beim ASA-Zellstoff niedriger war, wurde am Ende der Bleichsequenz ein sehr guter Weißgrad erreicht. Der ASA-Zellstoff von *E. nitens* erzielte einen niedrigeren Endweißgrad als der Kraftzellstoff. Die dem Sulfitzellstoff nachgesagte bessere Bleichbarkeit im Vergleich zum Sulfatzellstoff wurde bei diesen Untersuchungen nicht bestätigt.

Tabelle 4.12: Bleichergebnisse von Kraftzellstoffen

Stufe	Kappa [-]	HexA [ $\mu$ mol/g]	Kappa [HexA.Frei]	Weißg. [%ISO]	Viskosität [ml/g]	Ausbeute [% atro Holz]
<i>E. globulus</i> -Kraftzellstoff						
Ungebleicht	15,5	40,7	12,1	26,2	1315	56,8
O	7,4			50,9	1230	54,3
Q	7,0			52,9		53,7
O <sub>P</sub>	5,1			82,9	1023	53,5
Q	4,9			82,3		53,5
P	4,3	27,2	2,0	89,7	860	52,3
<i>E. nitens</i> -Kraftzellstoff						
Ungebleicht	18,6	41,8	15,0	28,0	1253	51,3
O	9,9			49,3	1105	49,9
Q				50,5		
O <sub>P</sub>	6,3			79,3	1018	49,6
Q				80,9		
P	5,4	38,4	2,1	89,2	939	49,0

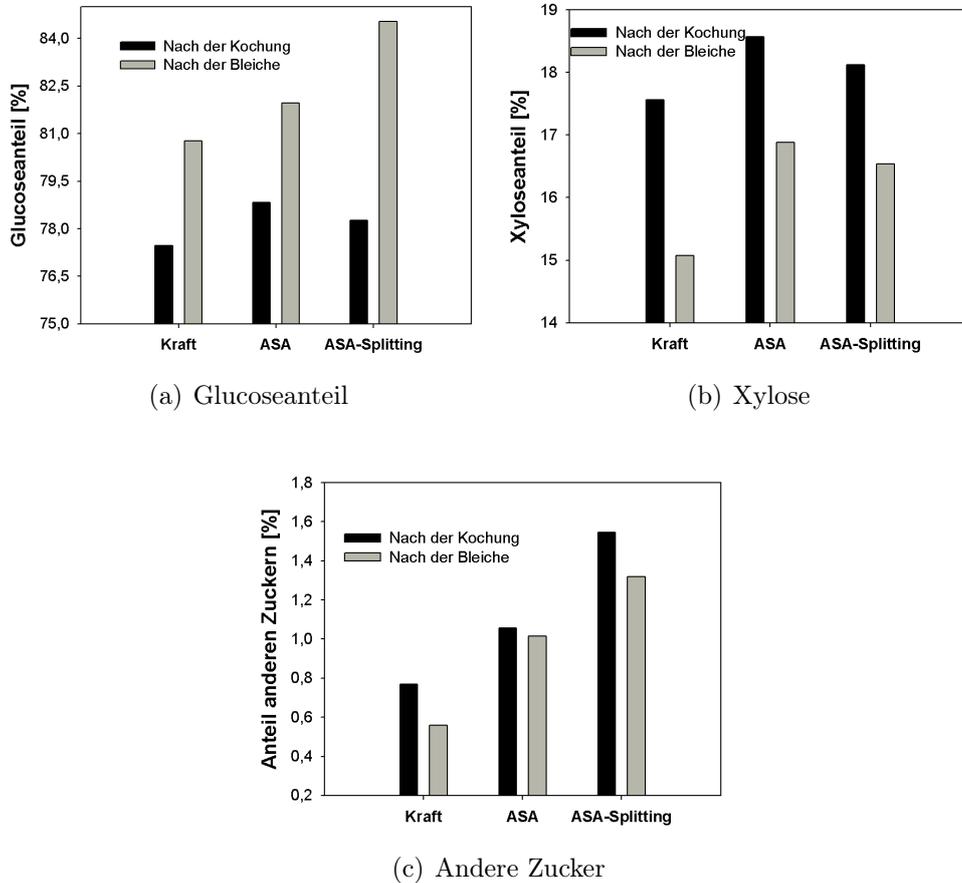


Abbildung 4.19: Zuckeranalyse von *E. globulus*-Zellstoff

Der größte Unterschied zwischen ASA- und Kraftaufschluss in der Bleichsequenz tritt in der Sauerstoffstufe auf. Die Delignifizierungsleistung beträgt für *E. globulus* Kraftzellstoff 51%, für *E. nitens* 45%; das ist ca. 10% (*globulus*) bzw. 15% (*nitens*) höher als beim ASA-Zellstoff. Es gibt mehrere mögliche Erklärungen für die geringe Wirksamkeit der Sauerstoffstufe beim ASA-Zellstoff. Man findet in der Literatur zahlreiche Hinweise auf die unterschiedliche Delignifizierungsleistung in Abhängigkeit von den Aufschlussbedingungen, der Holzart, dem Hexenuronsäuregehalt sowie dem Restlignin-gehalt. Die wichtigsten Ursachen, welche die unterschiedliche Effektivität in der Sauerstoffstufe erklären, basieren laut Literatur auf den unterschiedlichen Restligninstrukturen (z.B. Anteil an phenolischen OH-Gruppen, Anzahl an Lignin-Kohlenhydratbindungen (LCC-linkages), Anteil an kondensiertem Li-

gnin) (Toven und Gellerstedt, 1999; Zou et al., 2000; Moe et al., 1998; Akim et al., 2001; Zou et al., 2002; Colodette et al., 2005; Ventorim et al., 2006).

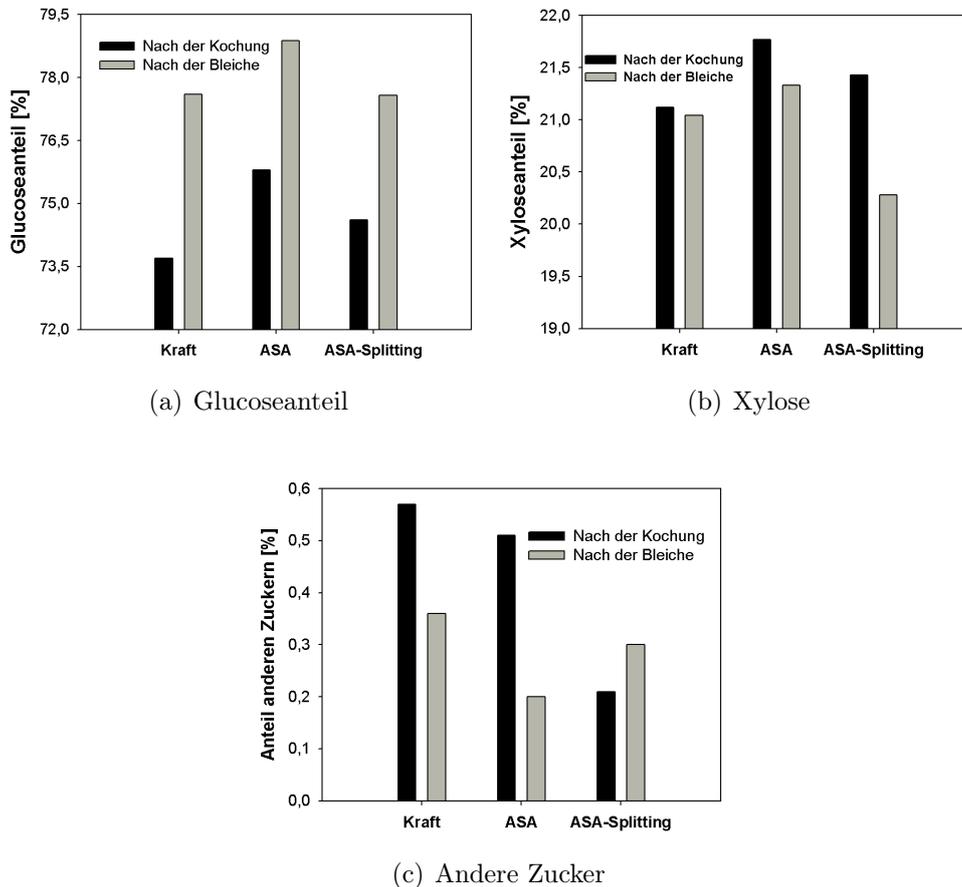


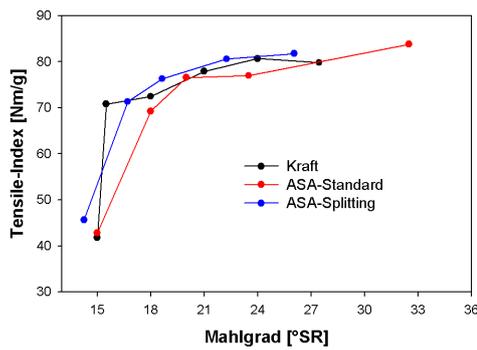
Abbildung 4.20: Zuckeranalyse von *E. nitens*-Zellstoff

Zou et al. (2002) untersuchten den Einfluss des Hemicelluloseanteils auf die Delignifizierung und auf die Bleichbarkeit des Zellstoffes. Dafür setzten sie beim Aufschluss Anthrachinon ein, um die Ausbeute zu erhöhen. Je mehr Anthrachinon sie einsetzten, desto höher stieg die Ausbeute; zusätzlich erhöhte sich der Hemicelluloseanteil. Durch die Untersuchung wurde bestätigt, dass ein hoher Anteil an Hemicellulosen die Delignifizierung in der Sauerstoffstufe verringert. Die Auflagerung von Hemicellulosen verhindert das Eindringen von Sauerstoff in die Fasern, wodurch sich die Delignifizierung vermindert. Die hohe Ausbeute von *E. globulus* ASA-Zellstoffen ist teilweise mit dem höheren Hemicellulosegehalt im Vergleich zum Sulfatzellstoff zu erklären. Abbildung 4.19 zeigt die Zuckeranalyse von *E. globulus*-Zellstoff. Der ho-

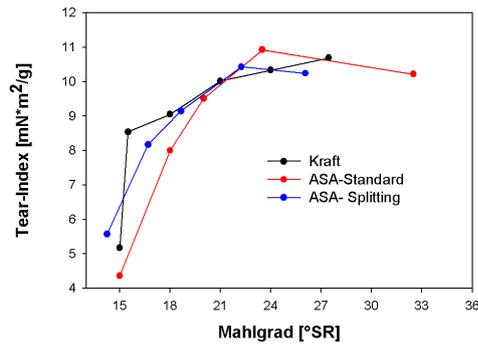
he Anteil an Xylose und anderen Zuckern (Galactose, Mannose u.a.) lässt auf einen höheren Hemicelluloseanteil schließen. Bei *E. nitens* ist der Unterschied des Hemicellulosegehaltes beim ASA- und Kraftzellstoff nicht von Bedeutung. ASA-Zellstoffe haben einen hohen Xyloseanteil, der Anteil an anderen Zuckern (Mannose, Galactose, u.a.) ist jedoch gering (Abbildung 4.20).

### 4.4.3 Vergleich der Festigkeiten

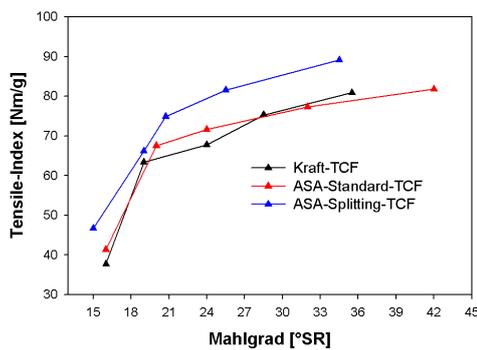
Abbildung 4.21 zeigt den Reißlängen- und Durchreißfestigkeits-Index in Abhängigkeit vom Mahlgrad für *E. globulus*-Zellstoffe. Nach der Kochung weisen Reißlänge und Durchreißfestigkeit von ASA- und Sulfatzellstoff kaum einen Unterschied auf. Dieses Ergebnis entspricht den Viskositätswerten der Stoffe, die nach der Kochung sehr ähnlich waren.



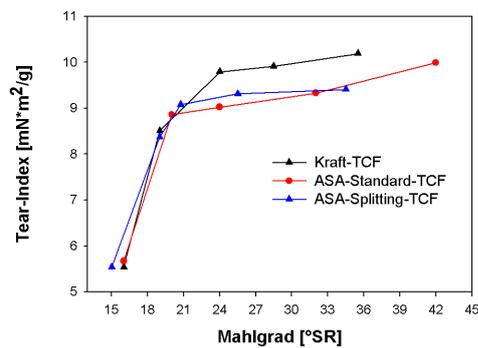
(a) Reißlänge (ungebleicht)



(b) Durchreißfestigkeit (ungebleicht)



(c) Reißlänge (gebleicht)



(d) Durchreißfestigkeit (gebleicht)

Abbildung 4.21: Festigkeitseigenschaften von *E. globulus* Zellstoff

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Obwohl durch die Bleiche die Viskosität sinkt, werden die Festigkeitswerte nicht negativ beeinflusst. Die Reißlänge des ASA-Splitting Zellstoffes steigt sogar leicht an. Die Durchreißfestigkeit wurde bei beiden ASA-Zellstoffen ganz leicht reduziert, während die Kraft-Zellstoffe keine Veränderung aufwiesen. Nach der gesamten Bleichsequenz war die Reißlänge des ASA-Splitting Zellstoffes ein wenig höher als die der Kraft- und Standard-ASA-Zellstoffe. Die Durchreißfestigkeit hingegen ist für die ASA-Stoffe niedriger und für die Sulfatstoffe höher. Zellstoffe mit höherem Hemicelluloseanteil haben eine höhere Reißlänge, aber eine niedrigere Durchreißfestigkeit. Die Ergebnisse bestätigen dieses Wissen nur für die gebleichten Zellstoffe.

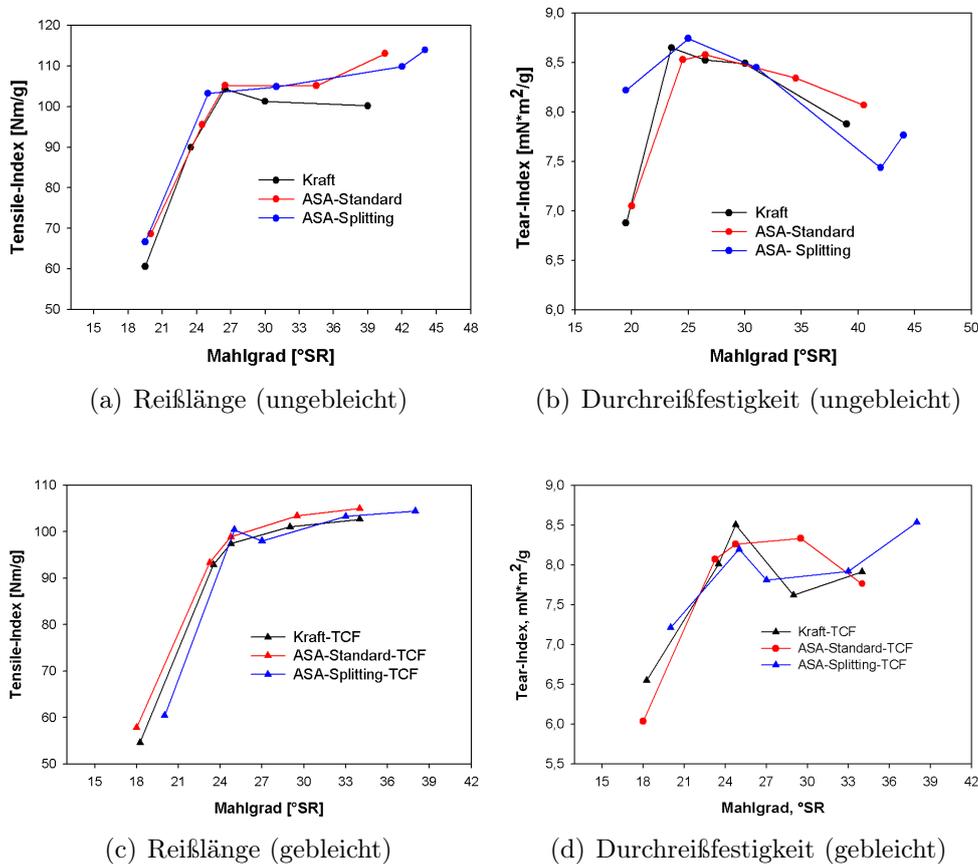


Abbildung 4.22: Festigkeitseigenschaften von *E. nitens* Zellstoff

Abbildung 4.22 zeigt die Festigkeiten von *E. nitens*-Zellstoffen. Bei den ungebleichten Zellstoffen wurde für die Reißlänge kaum ein Unterschied gefunden, allerdings ist die Reißlänge des Kraftzellstoffes ab einem Mahlgrad von ca.

30°SR ein wenig niedriger als die des ASA-Zellstoffs. Die Durchreißfestigkeit schwankt sehr stark und die Kurven überlappen sich. Aus diesem Grund ist ein deutlicher Unterschied nicht erkennbar.

Durch die Bleiche sinken die Werte für Reißlänge und Durchreißfestigkeit um ca. 10% bei allen Zellstoffen; nach der Bleiche sind die Werte für ASA- und Sulfatzellstoffe nahezu identisch. Das entspricht dem Ergebnis für die Viskosität, da alle drei Zellstoffe vor und nach der Bleiche ähnliche Werte aufweisen. Diese Ergebnisse bestätigen, dass nach dem ASA-Verfahren hergestellte Zellstoffe von *E. globulus* und *E. nitens* ähnliche Festigkeiten wie Kraftzellstoffe aufweisen.

## 4.5 Aufschluss mit neutralen Sulfitlösungen (NS-Aufschluss)

*E. globulus* wurde auch unter neutralen Bedingungen und Einsatz von Natriumsulfit aufgeschlossen. Der Aufschluss wurde vor allem durch die Menge des eingesetzten  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  gesteuert. Die Temperatur wurde konstant bei  $170^\circ\text{C}$  gehalten. Der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatzbereich erstreckte sich von 5,9% (3,75% als NaOH) bis 35,4 % (22,5% als NaOH) bezogen auf atro Holz. Die Kochdauer wurde von 30 bis 180 min variiert. Die Aufheizzeit betrug 90 min, das Flottenverhältnis 4/1 (V/M). Es wurden Ausbeuten im Bereich von 70% bis 85% angestrebt.

### 4.5.1 Einfluss des Natriumsulfiteinsatzes und der Kochdauer

#### 4.5.1.1 Ausbeute, Kappazahl und Weißgrad

Abbildung 4.23 zeigt die Ausbeute der Aufschlüsse unter den vorstehend genannten Bedingungen. Mit Erhöhung des Sulfiteinsatzes nimmt die Ausbeute für jede der drei angewandeten Aufschlusszeiten zu, was auf den ersten Blick unerwartet ist. Zudem fällt auf, dass der Ausbeuteverlust bei einem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz unter 20% größer wird. Dies wird vor allem in der Kurve für 60 min Aufschlusszeit deutlich.

Die ungewöhnliche Korrelation der Ausbeute mit dem Chemikalieneinsatz kann durch den Abfall des pH-Wertes im Verlauf der Kochung erklärt werden. Abbildung 4.24 zeigt die Abhängigkeit des End-pH-Wertes vom  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz. Die Hydrolyse der Kohlenhydrate hängt von der Acidität der Kochung ab. Mit einer Erhöhung des pH-Wertes bzw. der  $\text{SO}_3^{2-}$ -Konzentration werden die Kohlenhydrate geschützt, die Delignifizierung allerdings verlangsamt. Ein niedriges  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Niveau führt gegen Ende des Aufschlusses zu einem sehr niedrigen pH-Wert, wodurch die Ausbeute sinkt. Dieser Effekt fällt besonders bei hohen Ausbeuten auf. Um einen beträchtlichen Verlust an Hemicellulosen zu vermeiden, ist es erforderlich, beim Aufschluss von Laubhölzern mit dem Neutralsulfit-Verfahren die Kochlauge bis zum Ende der Kochung auf einen pH-Wert von über 6 zu puffern (Rydholm, 1965). Um Halbzellstoff mit sehr hoher Ausbeute (über 90%) bei einem niedrigen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz herzustellen, ist es erforderlich, die Bedingungen zu ändern, d.h. eine wesentlich niedrigere Temperatur und/oder kürzere Kochdauer anzuwenden.

Eine Natriumsulfit-Lösung hat einen pH-Wert von ca. 9,5, der im Kontakt mit Holz mit zunehmender Temperatur absinkt. Deacetylierungsreaktionen

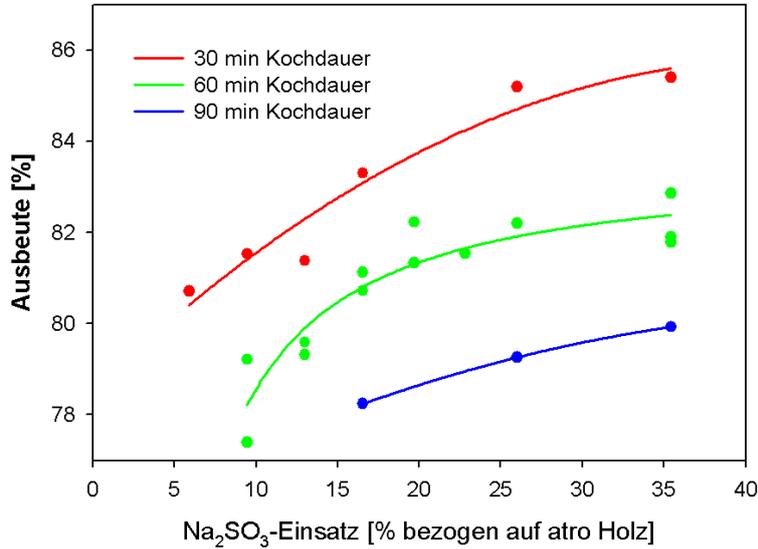


Abbildung 4.23: Einfluss des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatzes und der Kochdauer auf die Ausbeute.

der Hemicellulosen senken den pH-Wert bereits in der Anfangsphase des Aufschlusses. Dieser Effekt ist bei Laubhölzern aufgrund ihres höheren Gehalts an Acetylgruppen intensiver als bei Nadelhölzern. Der Puffereffekt des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> hängt von der Einsatzmenge ab. In Abbildung 4.24 sieht man, dass es notwendig ist, mindestens 16% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bezogen auf atro Holz einzusetzen, um am Ende der Kochung einen pH-Wert von über 6 zu erhalten. Der Abfall des pH-Wertes ist von der Kochdauer nahezu unabhängig. Das bedeutet, dass schon in der Aufheizphase des Ausschlusses eine fast vollständige Deacetylierung erfolgt. Deshalb ist es zu empfehlen, die entsprechende Alkalimenge zu Beginn des Aufschlusses zuzugeben, um die entstehenden Säuren zu neutralisieren. Auf diese Weise wird der für die Kochung erforderliche pH-Wert erreicht.

Die Neutralisierung der entstehenden Säure sowie der sauren Holzkomponenten erfordert, je nach Holzart, eine bestimmte Menge an Alkali. Im industriellen Gebrauch werden unterschiedliche Chemikalien angewandt, z.B. Natriumcarbonat und Natriumhydroxid. Die Anwendung einer Alkaliquelle wie z.B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hat den Nachteil, dass der pH-Wert zu Beginn des Verfahrens hoch ist, was einen unerwünschten Verlust an Hemicellulosen zur Folge hat (Ahmed et al., 1995). Darüber hinaus besteht die Gefahr eines Weißgradverlustes des Faserstoffes aufgrund von Reaktionen zwischen Alkali und Lignin.

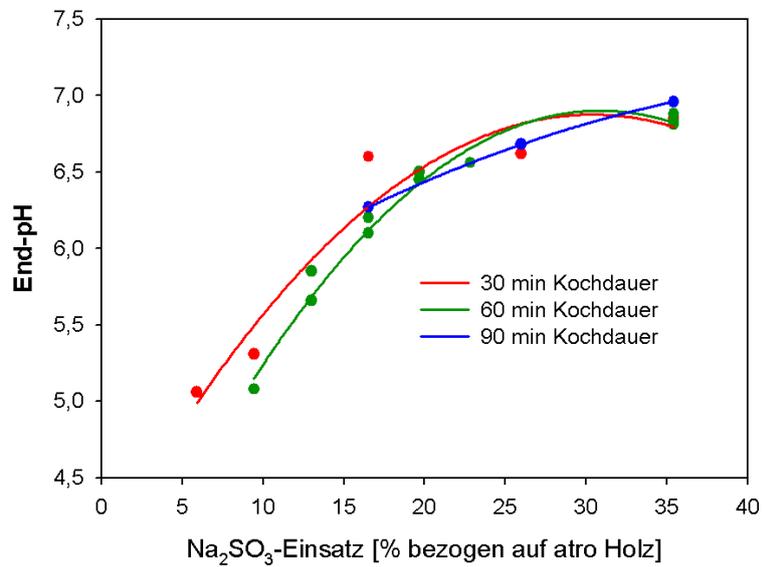


Abbildung 4.24: Einfluss des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatzes und der Kochdauer auf den End-pH.

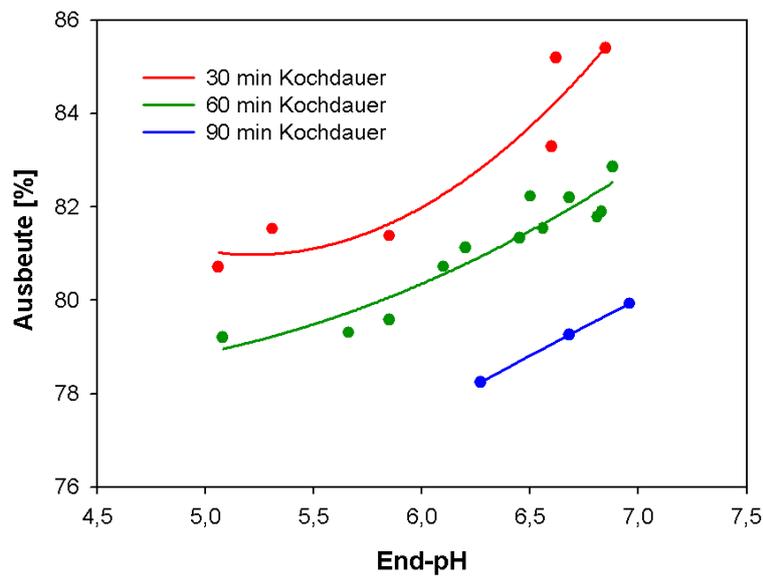


Abbildung 4.25: Ausbeute in Abhängigkeit von Kochdauer und End-pH-Wert des NS-Aufschlusses.

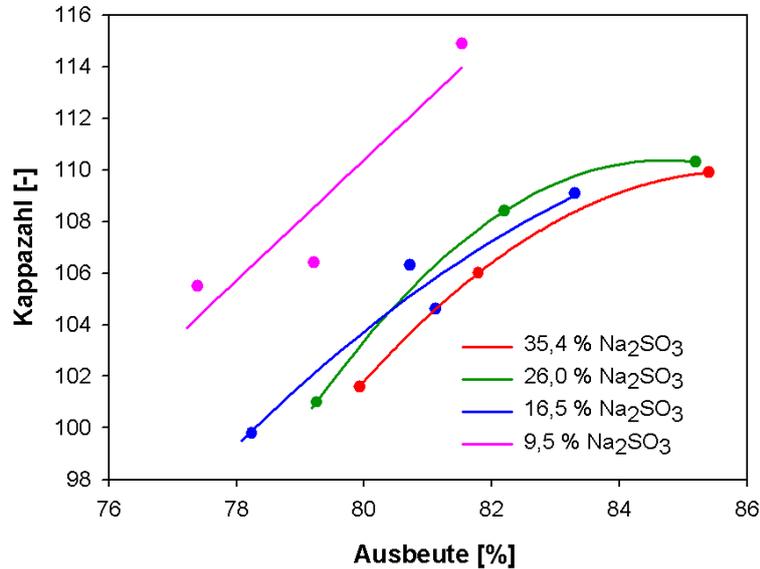


Abbildung 4.26: Ausbeute und Kappazahl des NS-Aufschlusses in Abhängigkeit vom Chemikalieneinsatz.  
Kochdauer 30/60/90 min.

Abbildung 4.25 zeigt die Ausbeute in Abhängigkeit vom End-pH-Wert. Bei kürzeren Aufschlüssen (30 min Kochdauer) ist der Ausbeuteverlust durch Absinken des pH-Wertes bei geringerer Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatzmenge größer als bei längeren Aufschlusszeiten. Mit einer Abnahme des End-pH-Wertes von ca. 7,0 auf 6 nimmt die Ausbeute bei 30 min Kochdauer von ca. 85,5% auf ca. 81,5% ab. Bei 60 min Aufschlusszeit sinkt sie von 83,0% auf 80,5%. Eine weitere Verringerung des pH-Wertes auf 5,0 senkt die Ausbeute bei 30 min Kochdauer um 0,5% auf ca. 81% und bei 60 min um 1,5% auf ca. 79%. Hier zeigt sich, dass der Natriumsulfiteinsatz sich bei längeren Aufschlusszeiten stärker auf die Ausbeuten auswirkt.

Der Ausbeuteverlust durch Abbau von Kohlenhydraten hat einen Verlust der Selektivität zur Folge. Dies kann in Abbildung 4.26 beobachtet werden. Durch Variation von Chemikalieneinsatz und Kochdauer bei konstanter Aufschlusstemperatur von 170°C wurden unterschiedliche Ausbeuten erreicht. Ab einem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz von 16,5% macht sich eine weitere Erhöhung des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatzes in den Kappazahlen kaum bemerkbar. Die höchste Selektivität wird allerdings beim höchsten Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz von 35,4% erreicht. Bei dem niedrigsten Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz von 9,5% ist die Selektivität des Aufschlusses deutlich niedriger. So wird bei einer Ausbeute von 80% mit einem Einsatz

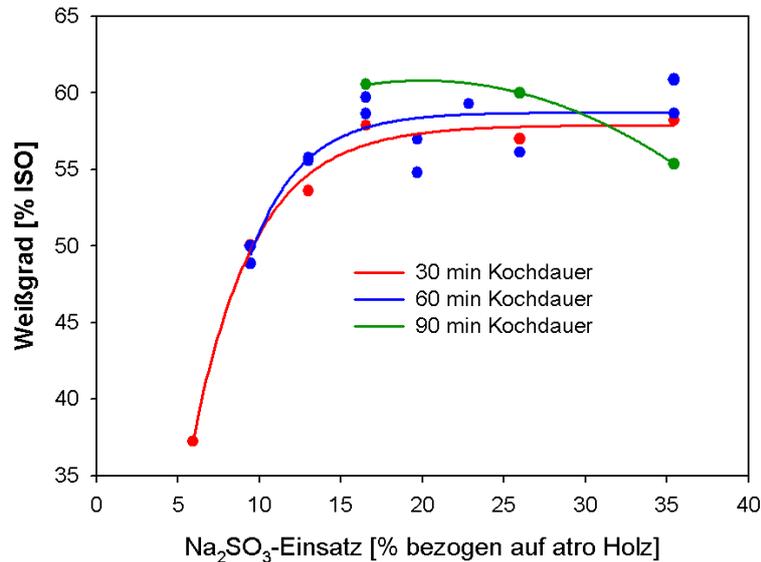


Abbildung 4.27: Weißgrad nach der Kochung.  
Aufschlussstemperatur: 170°C.

von 35,4% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> eine Kappazahl von 102 erreicht; mit 16,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> eine Kappazahl von 104 und mit 9,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ein Wert von 111. Diese Ergebnisse unterstreichen die Theorie der Abnahme der Ausbeute durch Lösung von Kohlenhydraten.

Eine Menge von ca. 16,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bezogen auf atro Holz ist für den Aufschluss von *E. globulus* der notwendiger Minimaleinsatz für das Erreichen einer bestimmten Delignifizierung. Eine weitere Erhöhung des Natriumsulfiteinsatzes führt nur zu einer geringen Verbesserung des Aufschlusses.

Bei dem Aufschluss auf 85% Ausbeute (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz 34,5% bzw. 26%) liegt die Kappazahl zwischen 109 und 111, was einem Ligningehalt des Zellstoffes von ca. 21,0% entspricht. Es wurden also ca. 15% des ursprünglichen Lignins herausgelöst. Mit einem weiteren Abfall der Ausbeute auf 78% (16,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz) sinkt die Kappazahl auf ca. 100. Dies bedeutet eine Steigerung der Delignifizierung auf 39% bezogen auf das ursprünglich im Holz erhaltene Lignin. Diese Delignifizierungsgrade entsprechen den Angaben aus der Literatur (Ingruber, 1985).

Abbildung 4.27 zeigt den Weißgrad der Stoffe nach dem Aufschluss. Bei den kürzeren Aufschlüssen (30 und 60 min) ergibt sich ein deutlicher Wendepunkt in den Kurven bei ca. 13% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz. Unterhalb dieser Einsatzmenge sinkt der Weißgrad erheblich ab. Mit einer Verringerung des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-

Einsatzes von 35,4% auf 16,5% nimmt der Weißgrad bei 90 min Aufschlussdauer zu. Ein 90-Minuten-Aufschluss mit niedrigerem Chemikalieneinsatz wurde aufgrund der zu erwartendem großen Ausbeuteverluste nicht durchgeführt. Allerdings kann man der Abbildung entnehmen, dass die Kurve ab ca. 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz abflacht und sich ein Wendepunkt ab ca 16,5% abzeichnet.

Für die Bleiche dieses Zellstoffes ist der Weißgrad nach der Kochung von großer Bedeutung. Je höher der Initialweißgrad nach der Kochung ist, desto besser ist die Bleichbarkeit des Stoffes und desto höhere Weißgrade werden nach der Bleiche erreicht (Abb. 4.42).

#### 4.5.1.2 Sulfonierungsgrad und Chemikalienverbrauch

Der Sulfonierungsgrad der Halbzellstoffe beim NSSC Aufschluss wird oft mit den Faserstoffeigenschaften und dem Energiebedarf zur Zerfaserung bzw. Defibrillierung verknüpft (Heitner und Hattula, 1988). Er wird daher als eine wichtige Information für die Bewertung eines Verfahrens herangezogen. Ein höherer Sulfonierungsgrad ist mit einem höheren Chemikalienverbrauch verbunden.

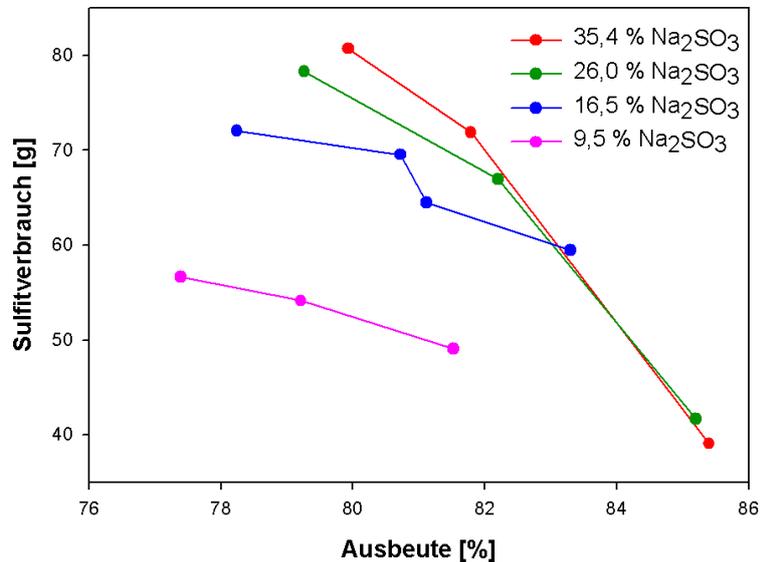


Abbildung 4.28: Chemikalienverbrauch in Abhängigkeit vom Chemikalieneinsatz und der Ausbeute.

Tmax: 170°C, Kochdauer: 30/60/90 min.

Holzeinsatz: 1,0 kg. atro.

In Abbildung 4.28 wird der Chemikalienverbrauch in Abhängigkeit vom Chemikalieneinsatz und der Ausbeute dargestellt. Durch Einstellung der Kochdauer wurden verschiedene Ausbeuten erzielt. Die Aufheizzeit betrug 90 min und die Maximaltemperatur 170°C. Wie zu erwarten, wird der höchste Chemikalienverbrauch beim höchsten Chemikalieneinsatz erhalten. Der Verbrauch für 16,5%, 26,0% und 35,4% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz ist bei Ausbeuten über 83% nahezu identisch. Das bedeutet, dass der Sulfitverbrauch in den ersten 30 min und möglicherweise auch die Sulfonierungsreaktion unter diesen Bedingungen nur in geringem Maße von der Chemikalienkonzentration abhängig ist. Unter 83% Ausbeute gehen die Kurven auseinander, was bedeutet, dass bei einer Verlängerung der Kochdauer der Sulfitverbrauch und möglicherweise auch die Sulfonierungsreaktion von der Chemikalienkonzentration stärker abhängig werden. Die Kurve für 9,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz liegt deutlich unterhalb der anderen Kurven, d.h. der Sulfitverbrauch ist über dem gesamten Ausbeutebereich deutlich höher. Hierbei ist aufgrund der ungenügenden Chemikalienkonzentration die Reaktion des Natriumsulfits erheblich langsamer, obwohl der niedrige pH-Wert des Aufschlusses die Sulfonierungsreaktion begünstigt. Engstrand et al. (1985) untersuchten die Kinetik der Sulfonierungsreaktion an norwegischer Fichte. Sie stellten fest, dass man die Abgängigkeit der Sulfonierungsreaktion von der Sulfitkonzentration bereits in den ersten Minuten des Aufschlusses erkennen kann.

Abbildung 4.29 zeigt den Sulfonierungsgrad des NS-Stoffes in Abhängigkeit vom Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz. Die Kochdauer beträgt 60 min plus 90 min Aufheizzeit. Die Kurven zeigen eine deutlich steigende Tendenz bis zu einem Chemikalieneinsatz von ca. 20%. Darüber hinaus ist der Sulfonierungsgrad sowohl bezogen auf Lignin (ca. 450 mmol/kg Lignin) als auch bezogen auf Zellstoff (ca. 80 mmol/kg Zellstoff) relativ stabil. Eine einfache Massenbilanz für den Verbrauch an Natriumsulfit kann hier durchgeführt werden, um auf die Sulfonierung des Lignins zu schließen. Bei 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz beträgt der Sulfonierungsgrad ca. 450 mmol/kg Lignin und ca. 80 mmol/kg Zellstoff. Bei Interpolation der Werte in Abbildung 4.23 beträgt die Ausbeute für 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz 82% und der Sulfitverbrauch ca. 65g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pro kg atro Holz (Abb. 4.28). Bei einem solchen Sulfonierungsgrad werden ca. 12,5g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pro kg atro Holz benötigt, um das gesamte Lignin des Holzes zu sulfonieren (der Ligningehalt des Holzes beträgt 21,6%, d.h. 216g Lignin auf 1000g Holz). Es gibt zwei Möglichkeiten, die große Differenz zwischen dem Chemikalienverbrauch und dem Sulfonierungsgrad zu erklären:

1. Das lösliche Lignin hat einen deutlich höheren Sulfonierungsgrad als das Lignin, das im Holz erhalten bleibt (ca. vierfach höher).

2. Der Sulfitverbrauch steigt durch Sekundär-Reaktionen, wie z.B. Oxidation der Endgruppen der Kohlenhydrate, erheblich an (Sixta, 2006; Rydholm, 1965).

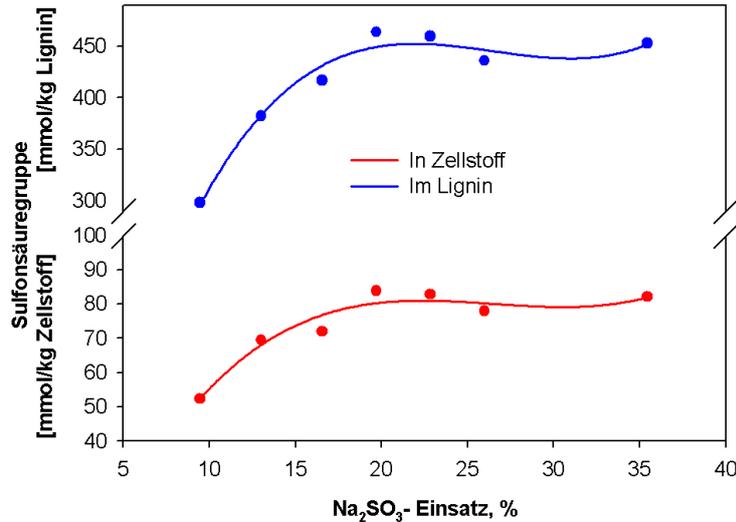


Abbildung 4.29: Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit vom Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz.  
Tmax: 170°C, Kochdauer: 60 min.

Hierbei ist die Anlagerung von Schwefel bzw. Natriumsulfit aus der Kochlauge an das Produkt (Halbzellstoff) zu beachten. Bei einer Ausbeute von 80% enthält der Halbzellstoff ca. 5g Sulfonsäuregruppen, was ca. 8g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> entspricht - also ca. 4% des ursprünglichen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatzes, welcher bei 20% lag (200g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> auf 1000g atro Holz). Der Schwefelgehalt des Stoffes liegt bei etwa 0,2%. Allerdings sollte diese überschlägige Bilanz durch die Bestimmung des Gehalts an Natriumionen ergänzt werden. Alle Werte bewegen sich in einem für Laubhölzer typischen Bereich, wie oft in der Literatur angegeben wird (Sundholm, 1999).

#### 4.5.1.3 Festigkeitseigenschaften von Halbzellstoffen

Die Festigkeitseigenschaften von Halbzellstoff stehen in engem Zusammenhang mit der Ausbeute und dem Mahlgrad bzw. der Mahlenergie. Daher ist es günstig die Festigkeitseigenschaften in Abhängigkeit von diesen beiden Parametern darzustellen. Die Festigkeitseigenschaften des Halbzellstoffes wurden nach der Bleiche (Abschnitt 4.6) bewertet. Im Gegensatz zu Vollzellstoff

nehmen die Festigkeiten von Halbzellstoff normalerweise nach der Bleiche zu (Tchepel et al., 2006).

Die Abbildung 4.30 zeigt die Reißlängen für Faserstoffe mit ca. 85% Ausbeute. Solche Ausbeuten werden mit einem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz von über 16,5% und 30 min Kochdauer erreicht. Die Unterschiede bei der Entwicklung von Reißlänge und Mahlgrad, bzw. von Reißlänge und Mahldauer zwischen allen drei Halbzellstoffen ist nicht sehr groß. Die mit 16,5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz hergestellten Stoffe erreichen allerdings die niedrigsten Werte für die Reißlänge. Das ist besonders interessant, da durch verstärkten  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz Halbzellstoffe mit besseren Reißlängen und höheren Ausbeuten erzeugt werden können, während der Sulfitverbrauch nahezu gleich bleibt. (Abbildung 4.28).

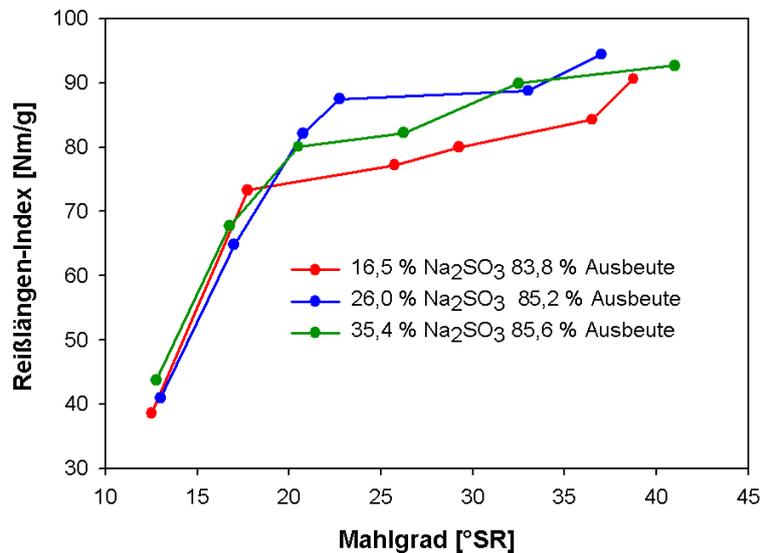


Abbildung 4.30: Reißlängen des NS-Stoffes in Abhängigkeit vom Mahlgrad und von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz bei einer Ausbeute um 85%.

Abbildung 4.31 zeigt die Entwicklung der Durchreißfestigkeit mit dem Mahlgrad für die drei Halbzellstoffe mit etwa 85% Ausbeute. Hierbei ist die Durchreißfestigkeit des mit 16,5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz hergestellten Stoffes höher als die der anderen beiden. Der mit 35,4%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz hergestellte Faserstoff erreicht die niedrigsten Werte. Dieses Verhalten ist nicht ungewöhnlich: Stoffe mit höherer Reißlänge weisen eine niedrigere Durchreißfestigkeit auf. Ein möglicher Grund dafür sind die unterschiedlichen Hemicellulosegehalte der Halbzellstoffe.

Im Vergleich zu in der Literatur angegebenen Festigkeitswerten von NSSC-

Halbzellstoffen aus *E. globulus* und anderen Laubböhlzern sind die vorgestellten Ergebnisse deutlich besser. Area et al. (2004) zufolge wiesen die Stoffe mit 80% Ausbeute und einem Mahlgrad von 45°SR für vier verschiedene Eukalyptusholzarten nur Werte zwischen 55 und 64 N m/g für den Reißlängen-Index auf. Die Kochlauge bestand in diesen Untersuchungen aus  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz variierte zwischen 12,8 und 14,5 % bezogen auf atro Holz, die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Menge zwischen 1,0 und 1,5%. Die Werte für die Durchreißfestigkeit lagen zwischen 4,5 und 6,0  $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$  bei gleichem Mahlgrad.

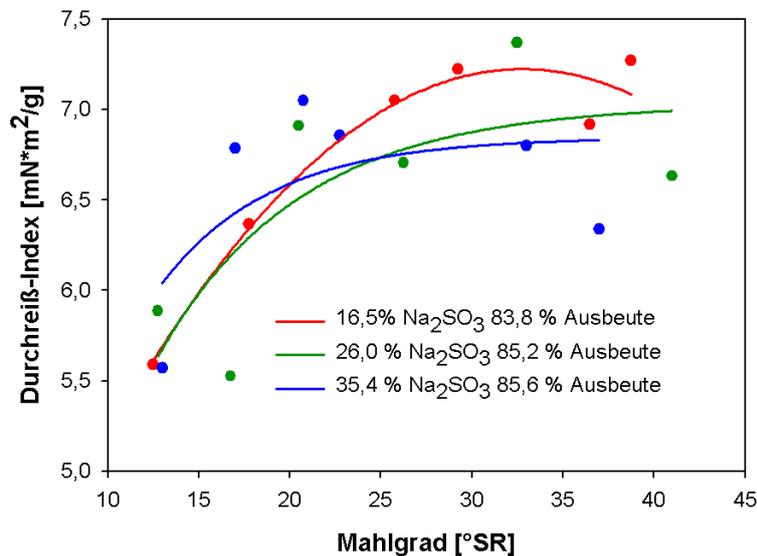


Abbildung 4.31: Durchreißfestigkeit der NS-Stoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad und vom  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz bei einer Ausbeute von 85%.

Ahmed et al. (1995) untersuchten den Einfluss von Pufferchemikalien beim Aufschluss von *E. globulus* mit dem Neutralsulfit-Verfahren. Sie benutzten eine konstante Charge von 8%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und drei verschiedene Puffer:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHCO}_3$ . Sie stellten fest, dass die Anwendung eines milden Puffers eine höhere Ausbeute und bessere Festigkeiten verursacht. Eine mögliche Erklärung für die verbesserten Festigkeitswerte ist der Mehreinsatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  statt des stärkeren Puffers. Durch einen milden alkalischen Puffer bleibt der pH-Wert während des Aufschlusses meist im neutralen Milieu von etwa 7,0. Dies begünstigt die Sulfonierung des Lignins, was wiederum bessere Festigkeiten zur Folge hat.

Durch Verlängerung der Kochdauer wird die Ausbeute reduziert und die Festigkeit erhöht. Eine Erhöhung der Delignifizierung und des Sulfonierungsgrades des Holzes führt zu einer schonenderen Zerfaserung des Kochgutes in der mechanischen Stufe, wodurch die Faserqualität verbessert wird. Die Faserstoffeigenschaften hängen in großem Maße von der Faserqualität ab (Seth und Pege, 1988).

Abbildung 4.32 zeigt den Reißlängen-Index verschiedenen Halbzellstoffe bei mit einer Ausbeute von ca. 81% in Abhängigkeit vom Mahlgrad und Chemikalieneinsatz. Im Vergleich zu den Halbzellstoffen mit 85% Ausbeute liegt der Reißlängen-Index der Stoffe mit 81% Ausbeute um durchschnittlich 10% höher.

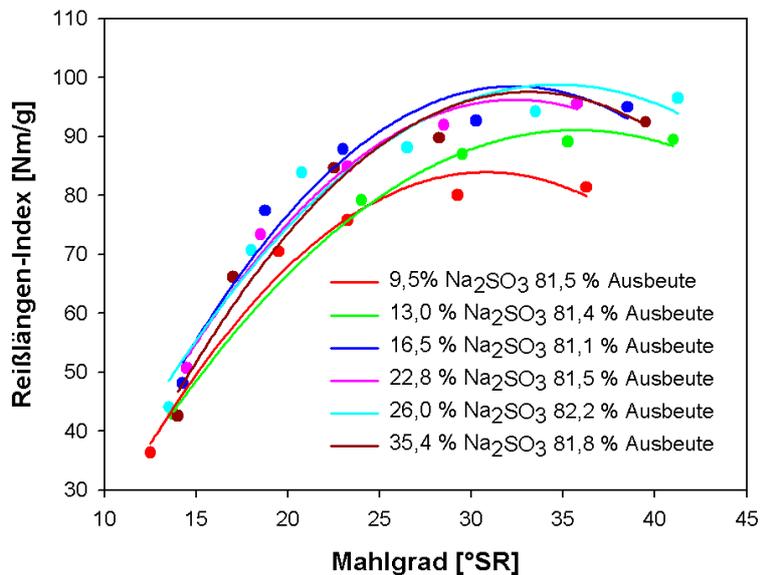


Abbildung 4.32: Reißlängen der NS-Faserstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad und vom Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz bei einer Ausbeute um 81%.

Bei diesen Faserstoffen wurde eine Ausbeute von 81% auch mit niedrigerem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz erreicht. Es ist leicht zu erkennen, dass die mit niedrigerem Chemikalieneinsatz erzeugten Halbzellstoffe einen niedrigeren Reißlänge-Index aufweisen. Die niedrige Selektivität und die geringe Sulfonierung bei niedrigem Chemikalieneinsatz zeigt sich auch in den niedrigeren Festigkeitswerten. Die Reißlänge des mit 9,5% Chemikalieneinsatz erzeugten Stoffes ist um ca. 20% niedriger als für Stoffe, die mit 16,5% und mehr Chemikalieneinsatz hergestellt wurden.

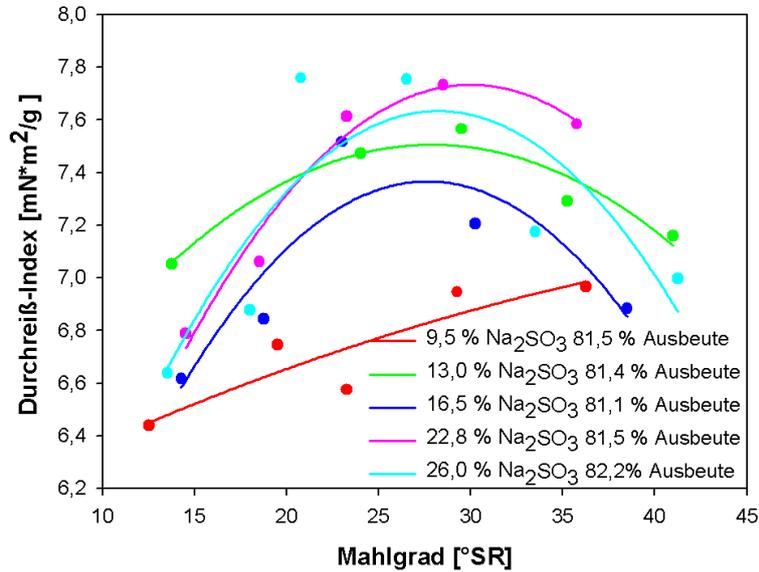


Abbildung 4.33: Durchreißfestigkeit von NS-Faserstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad und vom Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz bei einer Ausbeute um 81%.

Abbildung 4.33 zeigt den Durchreißfestigkeits-Index der Halbzellstoffe mit ca. 81% Ausbeute. Der mit 9,5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz hergestelltem Halbzellstoff weist mit steigendem Mahlgrad einen steigenden Durchreißfestigkeits-Index auf. Dagegen erreichen die anderen Kurven ein Maximum bei ca 30° SR. Der mit dem niedrigsten Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz von 9,5% erzeugtem Halbzellstoff hat die niedrigste Durchreißfestigkeit. Die Werte liegen etwa 15% niedriger als die der anderen Stoffe. Der Durchreißfestigkeits-Index hängt stark von der Faserqualität ab und verringert sich mit steigendem Hemicellulosegehalt. Dies ist möglicherweise eine Erklärung für den größeren Einfluss der Chemikalieneinsatzmenge auf die Reißlänge als auf die der Durchreißfestigkeit. Die Reißlänge wird allerdings auch von der Verteilung der Hemicellulosen beeinflusst. Hemicellulosen auf der Faseroberfläche erhöhen das Bindungsvermögen in besonderer Weise. Für die Durchreißfestigkeit weist die Kurve für 13,0 % Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz sogar höhere Werte auf als die für 16,5 %.

#### 4.5.1.4 Mahlgrad, Mahldauer und Mahlenergie

Nach der Defibrierung im Refiner weisen die NS-Zellstoffe einen Mahlgrad zwischen 12 und 18°SR auf. Obwohl die Defibrierungsbedingungen konstant

gehalten wurden, wurden aufgrund unterschiedlicher chemischer Vorbehandlungen unterschiedliche Mahlgrade erreicht. Die Defibrierungsenergie wurde nicht gemessen.

Die Halbzellstoffe wurden in einer Jokro-Mühle gemahlen. Durch die Mahlung entwickelt sich die Festigkeit des Faserstoffes. Je nach Mahldauer kommt es zu einem mehr oder weniger hohen Energieverbrauch für die Mahlung. Um für die Faserstoffe bestimmte Mahlgrade bzw. bestimmte Festigkeitswerte zu erreichen, wurden sie unterschiedlich lange gemahlen.

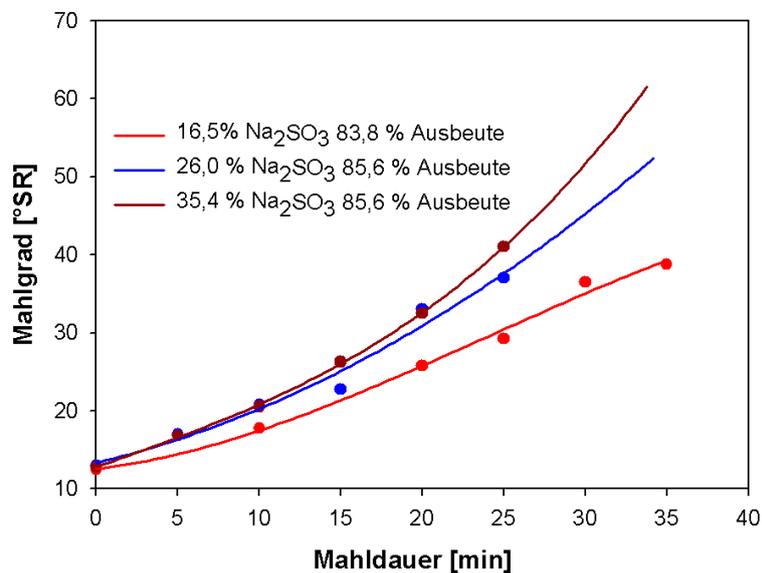


Abbildung 4.34: Entwicklung des Mahlgrades von NS-Faserstoffen in Abhängigkeit von Mahldauer und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz bei einer Ausbeute von ca. 85%.

Abbildung 4.34 zeigt den Mahlgrad in Abhängigkeit von der Mahldauer und vom Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz für Stoffe mit Ausbeuten von ca. 85 %. Der Stoff mit 16,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz benötigt eine längere Mahldauer als die mit höherem Chemikalieneinsatz hergestellten Stoffe, um einen bestimmten Mahlgrad zu erzielen. Das liegt daran, dass die mit 16,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz hergestellten Faserstoffe sowohl einen niedrigeren Sulfonierungsgrad (Abb. 4.29) als auch einen höheren Ligningehalt haben (Abb. 4.26).

Eine höhere Delignifizierung bedingt eine niedrigere Ausbeute, was den Energiebedarf bei der Defibrierung sowie auch bei der Mahlung senkt. Abbildung 4.35 zeigt den Mahlgrad in Abhängigkeit von der Mahldauer und dem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz für Stoffe mit einer Ausbeute von ca. 81%. Halbzellstoffe mit

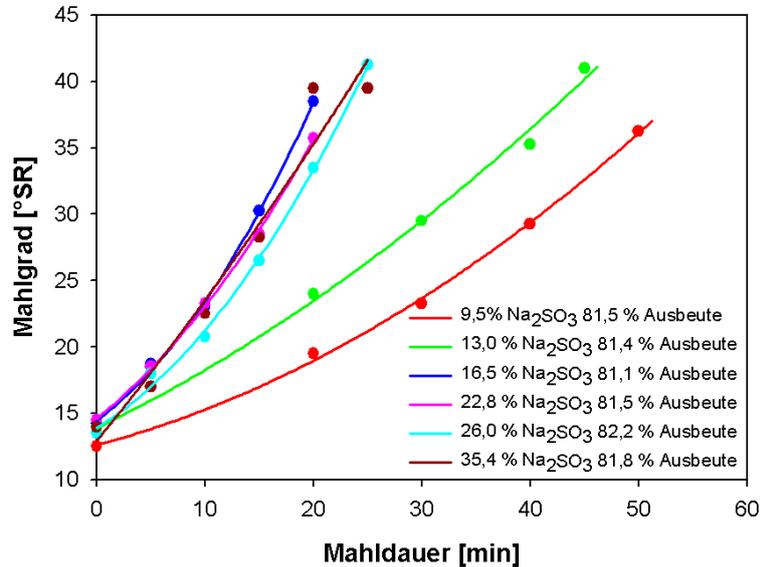


Abbildung 4.35: Entwicklung des Mahlgrades von NS-Faserstoffen in Abhängigkeit von Mahldauer und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz bei einer Ausbeute von ca. 81 %

81% Ausbeute erreichen im Vergleich zu solchen mit 85% Ausbeute einen höheren Mahlgrad bei kürzerer Mahldauer. Eine Ausnahme stellten allerdings die Faserstoffe mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz unter 16% dar: Bei deren Mahlung steigen die Mahldauer und somit der Energiebedarf stark an. Um 30°SR zu erzielen, brauchen die Faserstoffe mit einem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz von 16,5% und höher durchschnittlich 15 min Mahldauer, die Faserstoffe mit 13,0% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz dagegen 30 min und die mit 9,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz über 40 min. Diese Unterschiede machten sich auch bei der Zerfaserung schon bemerkbar. Wie schon erwähnt, hatten mit niedrigerem Chemikalieneinsatz hergestellte Halbzellstoffe auch einen niedrigen Sulfonierungsgrad und einen höheren Ligningehalt, was einen höheren Energiebedarf zur Folge hat. Es zeigt sich, dass die mit niedrigem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz hergestellten Faserstoffe - unabhängig vom Mahlgrad - trotz höherem Energieverbrauch niedrigere Festigkeiten haben.

Heitner und Hattula (1988) untersuchten die Relation zwischen Festigkeiten und Sulfonierungsgrad bei konstantem Energieverbrauch an Faserstoffen aus norwegischer Fichte. Sie stellten fest, dass sich die Festigkeiten ab einem bestimmten Sulfonierungsgrad erheblich verbessern (Abb. 2.2).

Abbildung 4.36 zeigt die Reißlänge und die Durchreißfestigkeit in Abhängig-

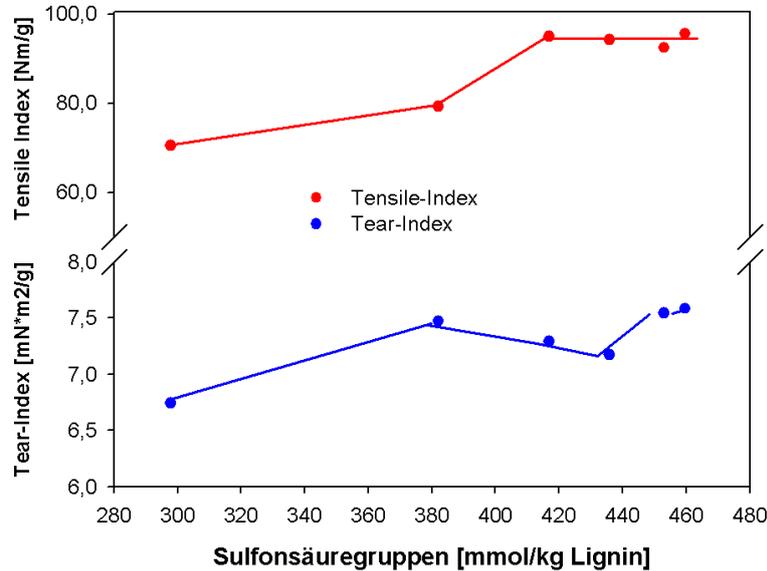


Abbildung 4.36: Reißlänge und Durchreißfestigkeit in Zusammenhang mit Sulfonierungsgrad bei einem Stoff mit 80% Ausbeute. Mahldauer 20 min.

keit vom Sulfonierungsgrad des Halbzellstoffes. Die unterschiedlichen Sulfonierungsgrade wurden durch unterschiedliche  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsätze erzielt. Die übrigen Parameter wurden hierbei konstant gehalten. Die Ausbeute betrug für jeden der Stoffe ca. 80%. Mit zunehmendem Sulfonierungsgrad nimmt die Reißlänge zu. Auffällig ist der starke Reißlängenanstieg bei Überschreitung eines Sulfonierungsgrades von 380 mmol/kg Lignin. Die Durchreißfestigkeit zeigt keine deutliche Tendenz. Sie erreicht ein Maximum bei einem Sulfonierungsgrad von 380 mmol/kg Lignin und fällt danach bis ca. 440 mmol/kg Lignin ab, darüber hinaus steigt sie wieder an. Die Werte bewegen sich in einem engen Bereich und weisen nur geringe Schwankungen auf. Die Festigkeitswerte (Abb. 4.37) steigen mit zunehmendem Sulfonierungsgrad konstant an.

Mit höherem Sulfonierungsgrad nimmt der Mahlgrad nach 20 min Mahldauer zu (Abb. 4.37). Auch hier ist bei ca. 380 mmol/kg Lignin ein deutlich Anstieg zu erkennen. Ab ca. 420 mmol/kg Lignin stabilisiert sich die Mahlgradentwicklung. Eine weitere Erhöhung des Sulfonierungsgrades wirkt sich nur in sehr geringem Maße auf die Entwicklung des Mahlgrads aus. Diese Ergebnisse entsprechen denen von Heitner und Hattula (1988). Eine Wechselwirkung

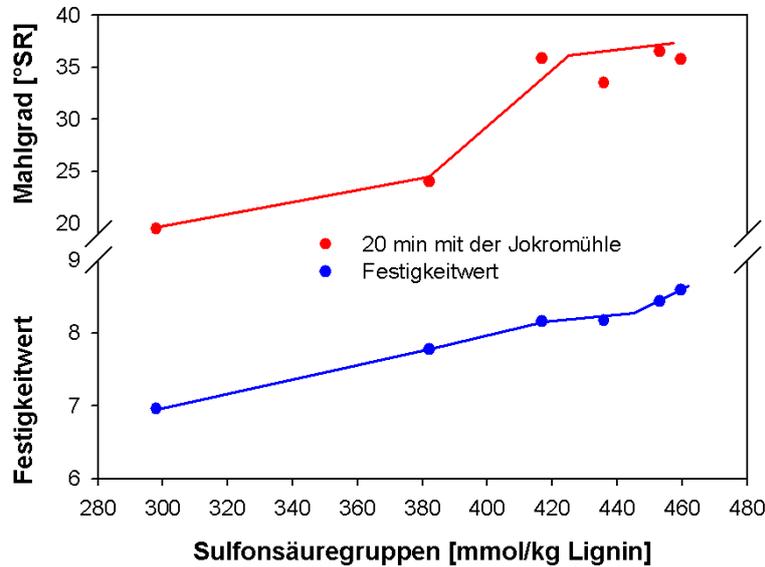


Abbildung 4.37: Mahlgrad und Festigkeitswerte in Zusammenhang mit Sulfonierungsgrad.  
Mahldauer 20 min.

zwischen Sulfonierungsgrad und Delignifizierungsgrad als auch deren Auswirkung auf die Festigkeiten und die Mahlgradentwicklung des Stoffes ist nicht erkennbar.

Die Stoffe mit höherem Sulfonierungsgrad haben gleichzeitig einen niedrigeren Restligningehalt. Dies erschwert eine Aussage darüber, welcher Faktor den stärksten Einfluss auf die Qualität des Faserstoffes hat. Es ist wichtig, dass die Delignifizierung überwiegend in der Mittellamelle erfolgt. Dies wird in Abschnitt 4.7.4 erläutert.

## 4.6 Bleiche der Halbzellstoffe

Die Halbzellstoffe wurden in der Sequenz Q/P/FAS gebleicht. Die Q-Stufe ist keine eigentliche Bleiche, es werden nur die Schwermetalle aus dem Faserstoff entfernt. Diese würden in der nachfolgenden P-Sufe die Zersetzung des Wasserstoffperoxids katalysieren. Zusätzlich verfärben einige Metalle in Verbindung mit chromophoren Gruppen den Faserstoff. Durch die Entfernung der Metalle in der Komplexbildnerstufe mit DTPA wurde daher auch eine Anhebung des Weißgrades um 3-5% ISO beobachtet.

### 4.6.1 Wasserstoffperoxid Stufe

Das Wasserstoffperoxid ist das wichtigste Bleichmittel für Hochausbeutezellstoffe und bringt die größte Weißgraderhöhung in der Bleichsequenz. Es wurden Vorversuche durchgeführt, um die optimalen Bleichbedingungen zu finden.

Abbildung 4.38 zeigt den Weißgrad nach der P-Stufe in Abhängigkeit vom  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Einsatz, von der Temperatur und Zeit. Bei der Bleiche wurde der NaOH-Einsatz dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Einsatz angepasst, um das Verhältnis  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$  zu optimieren (Dence und Reeve, 1996). Zusätzlich wurden 3,0%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 0,1%  $\text{MgSO}_4$  und 0,05% DTPMPA zur Stabilisierung des Peroxids eingesetzt. Der Halbzellstoff wurde mit 35,4%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 170°C Aufschlusstemperatur und 60 min Kochdauer erzeugt, die Ausbeute lag bei 82%. Der Weißgrad nach dem Aufschluss betrug 61,5% ISO und nach der Q-Stufe 65,1% ISO.

Der Stoff ließ sich gut bleichen. Mit einem Einsatz von nur 1,5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 80°C und 180 min Bleichdauer wurde ein Weißgrad von über 80% ISO erreicht. Der optimale  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Einsatz liegt bei 2,5%. Mit diesem Einsatz wird ein Weißgrad von 82,5% ISO erreicht. Eine längere Bleichdauer sowie eine höhere Temperatur haben einen positiven Einfluss auf den Weißgrad. Dieser Effekt macht sich insbesondere für  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Einsätze unter 2% bemerkbar und zeigt sich in der Weißgradkurve für 70°C und 120 min Bleichdauer.

Die aktive Bleichsubstanz bei der P-Stufe ist das  $\text{HOO}^-$  Ion, welches nucleophil wirkt (Dence und Reeve, 1996). Die Reaktionen laufen relativ schnell ab. Die größte Bleichwirkung wird in den ersten 30 min erzielt. Darüber hinaus wird der Weißgrad in Anwesenheit von ausreichend Peroxid nur langsam erhöht.

Abbildung 4.39 ist der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbrauch in der Bleiche zu entnehmen. Eine lange Bleichdauer und ein hohe Temperatur verursachen einen Anstieg des Peroxidverbrauches. In allen Bleichversuchen lag der Peroxidverbrauch aber unter 50%. Dies ist gemessen an der erreichten Weißgraderhöhung ein sehr niedriger Verbrauch und positiv zu bewerten. Area et al. (2004) bleichten aus verschiedenen Eukalyptushölzern hergestellte Halbzellstoffe mit einem Einsatz von 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *E. globulus* erreichten den höchsten Endweißgrad von 81,7% ISO bei dem niedrigsten  $\text{H}_2\text{O}_2$  Verbrauch von 72%, was einem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbrauch um 3,6% atro Stoff entspricht.

Natriumsilikat, DTPMPA und  $\text{MgSO}_4$  sind effektive Stabilisatoren für  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Burton et al., 1987) und werden daher oft in der Wasserstoffperoxidstufe eingesetzt. Mit dem Einsatz von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  wird der Verbrauch an  $\text{H}_2\text{O}_2$  wesentlich reduziert und die Bleicheffizienz verbessert. Aufgrund von Ausfällungen des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  treten jedoch im industriellen Prozess häufig erhebliche Probleme auf. Es wurden daher auch Bleichen ohne  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  durchgeführt.

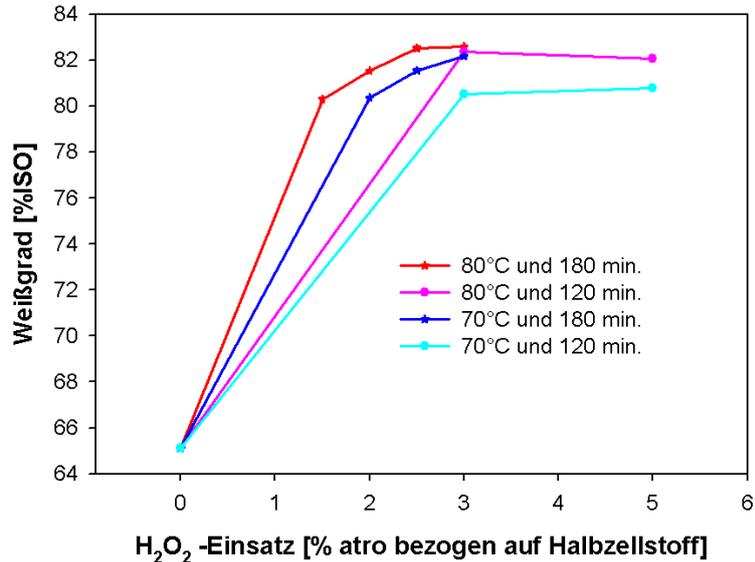


Abbildung 4.38: Bleicheffekt in der P-Stufe in Abhängigkeit von Peroxideinsatz, Bleichdauer und Temperatur.  
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  3,0%,  $\text{MgSO}_4$  0,1%, DTPMPA 0,05%, NaOH: 1,5-3,0%.

Außerdem wurden Bleichen ohne Zusatz von DTPMPA und  $\text{MgSO}_4$  durchgeführt. Tabelle 4.13 zeigt die Ergebnisse.

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass das  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bei der Bleiche einen enormen Einfluss auf die Stabilisierung des Wasserstoffperoxids ausübt. Bei der Bleiche ohne  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  steigt der Verbrauch an  $\text{H}_2\text{O}_2$  um ca. 30% im Vergleich zu der Bleiche mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  an. Bei einer Temperatur von 70°C fällt dieser Effekt geringer aus. Der Weißgrad war aufgrund der ausreichenden Menge an Restperoxid nicht betroffen. DTPMPA und  $\text{MgSO}_4$  haben bei Verwendung von Natriumsilikat keinen zusätzlichen Stabilisierungseffekt für das  $\text{H}_2\text{O}_2$ , da der Peroxidverbrauch bei Anwendung von allen drei Stabilisatoren ungefähr genauso hoch ist wie bei alleiniger Anwendung von Natriumsilikat. Allerdings wurde keine Bleiche ohne Stabilisierung durchgeführt, um zu sehen, ob der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbrauch weiter steigt. Nach Burton et al. (1987) ist der Stabilisierungseffekt von DTPMPA deutlich höher als von Natriumsilikat, wenn eine Menge von über 1% DTPMPA eingesetzt wird. Die Autoren stellten fest, dass die drei Stabilisatoren bei gleichzeitiger Anwendung synergistische Effekte in Bezug auf die Peroxidzerersetzung haben. Zu diesem Zweck sollte eine optimale Dosierung bestimmt werden.

KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

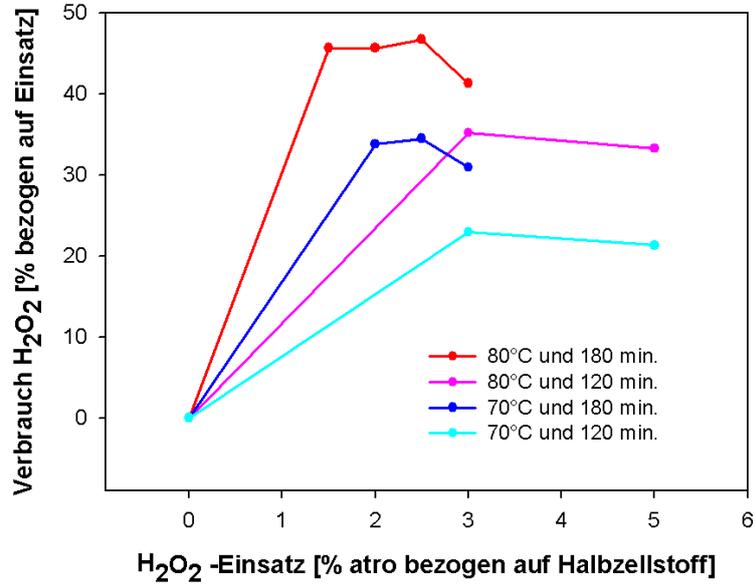


Abbildung 4.39: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbrauch in Abhängigkeit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einsatz, Zeit und Temperatur.

Tabelle 4.13: Bleiche von Halbzellstoff aus *E. globulus* mit und ohne Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. NaOH: 2,0%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3,0%

Faktor	HAG-1QP6	HAG-1QP7	HAG-1QP8	HAG-1QP9
Temperatur [°C]	80	80	70	70
Zeit [min]	180	180	180	180
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> [%]	3,0	-	3,0	-
MgSO <sub>4</sub> [%]	-	0,1	-	0,1
DTPMPA [%]	-	0,05	-	0,05
Weißgrad [%ISO]	82,6	82,2	82,2	81,8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Verb. [%]	41,3	70,9	31,0	41,1

Daraufhin wurde die Wasserstoffperoxidstufe für Faserstoff aus *E. globulus* ohne Natriumsilikat durchgeführt, um damit verbundene Probleme im Wasserkreislauf zu vermeiden.

#### 4.6.2 Formamidinsulfinsäure-Stufe (FAS-Stufe)

So wie für die Bleiche von Holzstoffen üblich, wurde die reduzierende Stufe am Ende der Bleichsequenz durchgeführt. In der industriellen Anwendung ist allerdings nicht FAS, sondern Dithionit das häufigste reduktive Mittel, das in der Bleiche von Holzstoffen Verwendung findet (Dence und Reeve, 1996).

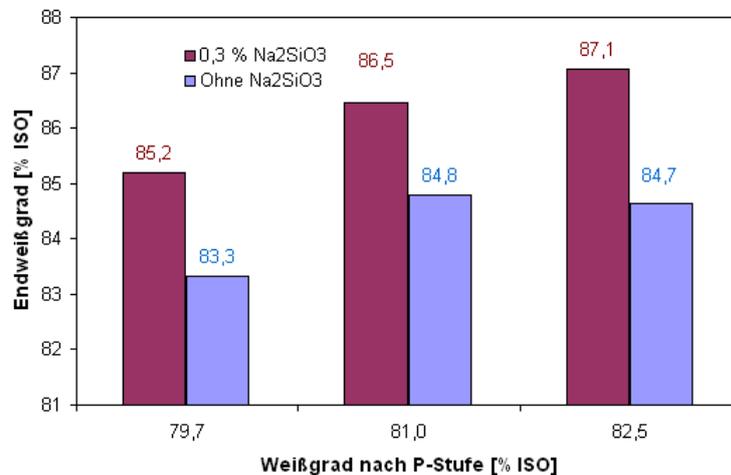


Abbildung 4.40: Einfluss des Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Einsatzes auf die FAS-Bleiche.

Auch bei der FAS-Stufe wurden die Bedingungen nach den in der Arbeitsgruppe vorhandenen Erfahrungen festgelegt: FAS-Einsatz 0,5%/ atro Stoff, NaOH-Einsatz 0,4% und Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Einsatz 0,3%. Die Bleiche wurde 30 min bei 99°C durchgeführt. Je nach Initialweißgrad bringt die Anwendung des FAS in der Endbleichstufe 4% und 6% ISO Weißgraderhöhung.

Blechsmidt et al. (1991) untersuchten die Bleiche mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und FAS sowohl in einstufiger als auch mehrstufiger Bleiche für Holzstoffe, hergestellt in verschiedenen Verfahren. Es zeigte sich, dass die Wirksamkeit des FAS umso geringer ist, je höher der Weißgrad bereits nach der vorhergehenden Bleichstufe ist. Ähnliche Ergebnisse erzielten Daneault und Leduc (1995) bei der Anwendung von FAS bei der Bleiche von Holzstoff aus Balsamfichte.

Abbildung 4.40 zeigt die mit FAS erzielten Bleichergebnisse: Die Wirksamkeit des FAS nimmt mit steigendem Initialweißgrad ab. Es handelt sich hier um

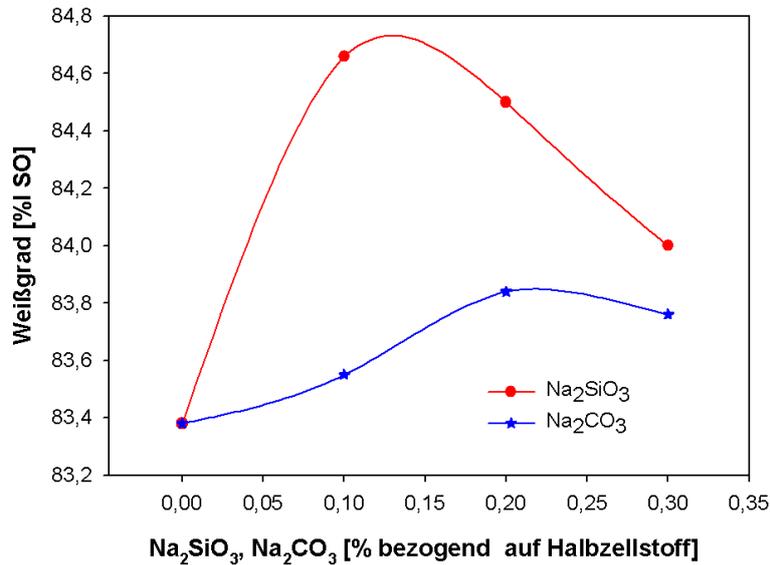


Abbildung 4.41: Einfluss des Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>- und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Einsatzes auf die FAS-Stufe.

sehr hohe Weißgrade: Am Ende der Sequenz wurden Faserstoffe mit Weißgraden von über 85% ISO erzeugt. Solche Weißgrade sind auf Basis von Halbzellstoffen nur schwer zu erreichen.

Um solch hohe Weißgrade zu erreichen, ist es wichtig, einen hohen Initialweißgrad zu haben. Abbildung 4.42 zeigt den finalen Weißgrad nach der gesamten Q/P/FAS-Sequenz in Abhängigkeit vom Weißgrad nach der Kochung.

Hier zeigt sich wiederum, dass sich Faserstoffe mit hohem Initialweißgrad leichter bleichen lassen als solche mit niedrigerem Initialweißgrad. Der Weißgrad nach der Kochung wird hier durch die Aufschlussbedingungen bestimmt. Daher ist es sehr wichtig auf die Kochbedingungen zu achten, um einen Halbzellstoff mit hohem initialen Weißgrad herzustellen. Holzart und Holzqualität spielen sowohl für den initialen Weißgrad als auch für die Bleichbarkeit des fertigen Stoffes eine wichtige Rolle.

Abbildung 4.40 zeigt die Auswirkung des Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Einsatzes auf den Weißgrad in der FAS-Stufe. Mit der Anwendung von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> wurde der Weißgrad um 3-4% ISO erhöht. Aus Abbildung 4.41 geht hervor, dass mit einem Einsatz von ca. 0,13% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ein Optimum für den Weißgrad erreicht wird. Der Einsatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> statt Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Abb.4.41) führte zu keiner Verbesserung.

Der Halbzellstoff wurde auch in einer Q/FAS/P Sequenz gebleicht. Die An-

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

wendung des reduktiven Bleichmittels zu Beginn der Sequenz, gefolgt von einer oxidativen Bleiche, war weniger effektiv als die Sequenz Q/P/FAS (Tabelle 4.14). Die FAS-Stufe nach der Q-Stufe mit 0,5% FAS-Einsatz brachte eine Weißgraderhöhung um 6% ISO. Das ist ungefähr die gleiche Weißgraderhöhung wie in der FAS-Bleiche nach der P-Stufe. Mit 1,0% FAS-Einsatz erhöht sich der Weißgrad um 8,5% ISO.

Tabelle 4.14: Bleiche von Halbzellstoff in der Sequenz Q/FAS/P.  
Weißgrad nach der Q-Stufe 65,1% ISO.

<b>Faktor</b>	G1QF5	G1QF4	G1QF5P1	G1QF5P2	G1QF5P3
Temperatur [°C]	99	99	80	80	80
Zeit [min]	30	30	180	180	180
FAS, %	0,5	1,0	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	-	-	1,5	2,0	3,0
NaOH, %	0,3	0,6	1,5	1,5	2,0
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> [%]	0,3	0,3	3,0	3,0	3,0
Weißgrad [%ISO]	71,3	73,8	81,7	83,0	84,7

Die anschließende P-Stufe lieferte jedoch nur eine geringe Weißgradsteigerung. Mit 3,0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einsatz wurde ein maximaler Weißgrad von 84,7% ISO erzielt, was einen Zugewinn von nur 13,4% ISO bedeutet. Daneault und Leduc (1995) erzielten bei der Bleiche von CTMP-Stoff aus Balsamfichte ähnliche Ergebnisse. Sie stellten fest, dass die Bleiche in einer P/FAS Sequenz effektiver ist als in einer FAS/P Sequenz. Sie erzielten mit 1,0% FAS-Einsatz in der ersten Stufe nur eine Weißgraderhöhung von 6% ISO.

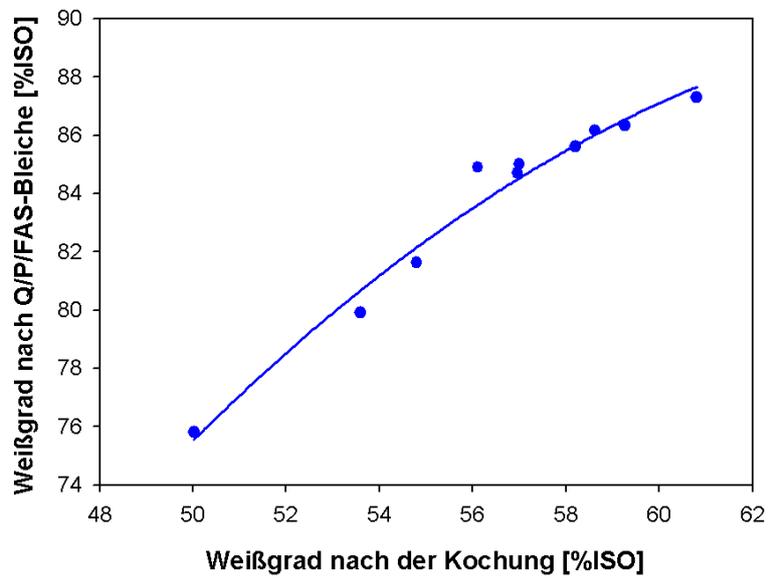


Abbildung 4.42: Einfluss des Weißgrades nach der Kochung auf den Weißgrad nach der Bleiche.

## 4.7 Zeitlicher Verlauf des NS-Aufschlusses von *E. globulus*

Für die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs des NS-Aufschlusses wurde *E. globulus* bei 170°C mit 16,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz und einem Flottenverhältnis von 3/1 (V/M) aufgeschlossen. Die Kochung wurde zur Bestimmung des Aufschlussgrads zu bestimmten Zeitpunkten abgebrochen. Zudem wurden Kochungen mit und ohne Anthrachinon durchgeführt, um die Auswirkungen des AQ zu untersuchen.

### 4.7.1 Ausbeute, Delignifizierung und Kohlenhydratabbau

In Abbildung 4.43 ist die Ausbeute nach dem Aufschluss und nach der Q/P/FAS Bleiche für die Kochungen mit und ohne AQ dargestellt. Es wird deutlich, dass die Anwendung von Anthrachinon nur einen sehr geringen Effekt auf die Ausbeute hat. Erst ab einer Kochdauer von 150 min trennen sich die Kurven für die Kochungen mit und ohne AQ-Zusatz leicht. Bei der Darstellung der Ausbeute nach der Bleiche tritt die Trennung der Kurven früher ein, was allerdings nicht von großer Bedeutung ist.

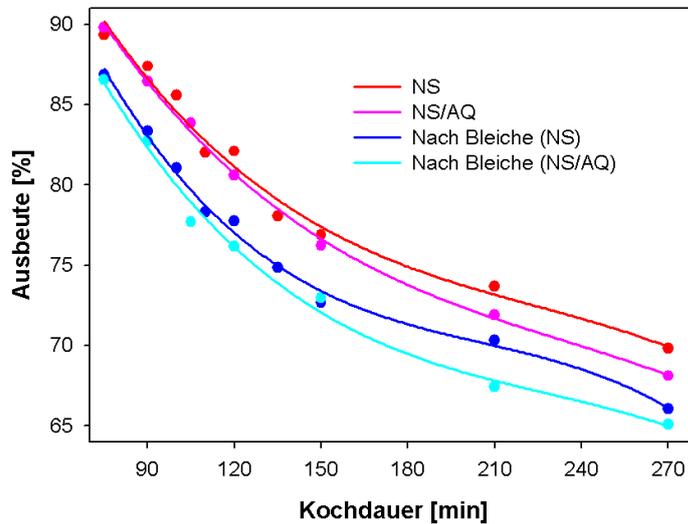


Abbildung 4.43: Ausbeute des NS-Aufschlusses von *E. globulus* in Abhängigkeit von der Kochdauer.  
Tmax 170°C, Aufheizzeit 90 min.

Zu Beginn des Aufschlusses werden überwiegend die Extraktstoffe des Holzes sowie die niedermolekularen Hemicellulosen, einschließlich der Acetylgruppen, herausgelöst. Diese Reaktionen führen zu der ersten Ausbeutereduzierung um 10%. Sie erfolgen mit oder ohne Zugabe von AQ gleichermaßen. Außerdem wird ein Teil des Lignins leicht sulfoniert. Das Lignin reagiert mit dem Sulfid relativ schnell und wird zugleich gelöst. Daher macht sich der Effekt des AQ zu Beginn des Aufschlusses nicht bemerkbar. Dies ändert sich mit Verlängerung des Aufschlusses, allerdings bleibt auch hier die Wirkung des Katalysators sehr gering.

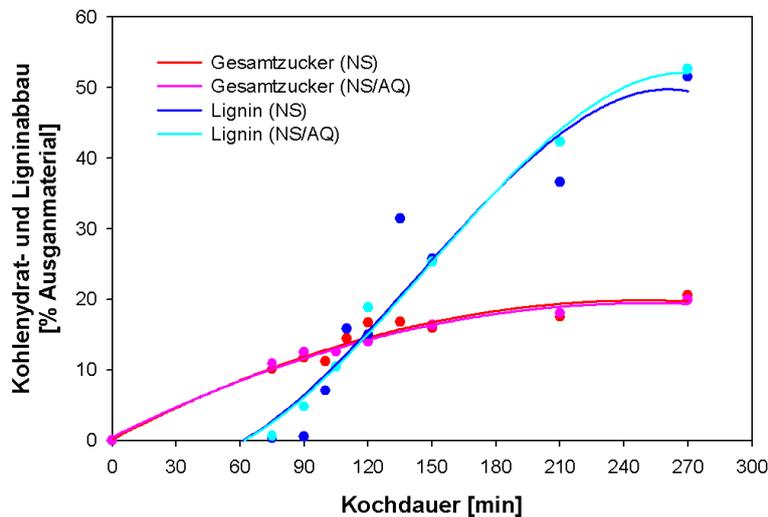


Abbildung 4.44: Lignin- und Kohlenhydratabbau im NS-Aufschluss von *E. globulus* in Abhängigkeit von der Kochdauer.  
Tmax 170°C, Aufheizzeit 90 min.

Die Effekte des AQ auf den NSSC-Aufschluss wurden intensiv erforscht (Abschnitt 2.2.1.3). Hierbei wurde eine Verbesserung der Delignifizierung von Nadelhölzern durch den Einsatz von AQ festgestellt. Anders verhält es sich bei Laubhölzern: Hier scheint das AQ bei der Herstellung von Halbzellstoff keinen positiven Effekt zu haben. Cameron et al. (1981) untersuchten die unterschiedliche Wirkung des AQs auf den NSSC-Aufschluss von Nadelholz (*Pinus radiata* und *Pinus elliotti*) und Laubholz (*E. regnans*). Sie untersuchten mögliche Ursachen für das unterschiedliche Verhalten, wie z.B. das Eindringen des AQ in das Holz, Nebenreaktionen mit Extraktstoffen, Ligninreaktivität. Sie fanden jedoch keine eindeutige Erklärung. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Interaktion von spezifischen Holzkomponenten mit dem AQ.

Abbildung 4.44 zeigt den Abbau von Kohlenhydraten (gemessen als monomere Zuckerbausteine nach Totalhydrolyse) und Lignin des Holzes beim NS-Aufschluss. Auch hier konnte kein Unterschied zwischen Kochungen mit und ohne AQ festgestellt werden. Sowohl die Kohlenhydrate als auch das Lignin lösen sich mit derselben Geschwindigkeit.

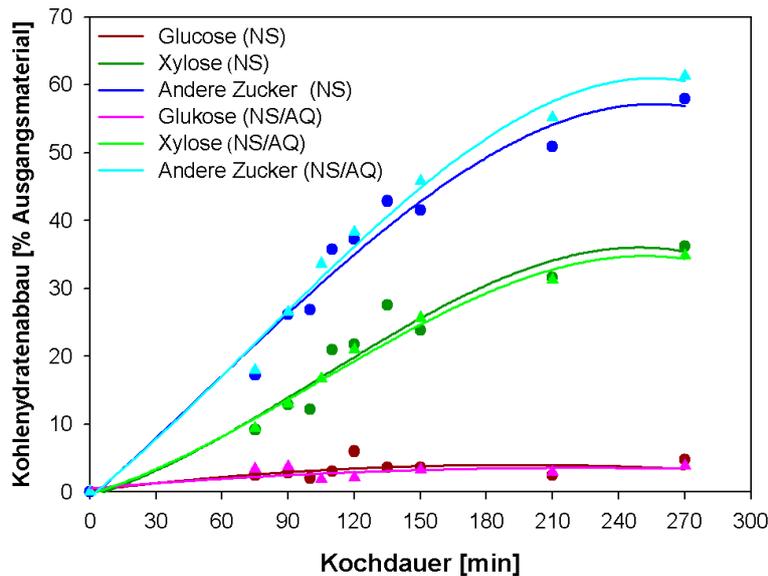


Abbildung 4.45: Kohlenhydratabbau beim Aufschluss von *E. globulus* mit und ohne AQ in Abhängigkeit von der Kochdauer.  
Tmax 170°C, Aufheizzeit 90 min.

Die Kohlenhydrate werden zu Beginn des Aufschlusses schnell abgebaut, in der Aufheizphase gehen ca. 10% in Lösung. In dieser Phase finden Deacetylierungsreaktionen statt. Darüber hinaus lösen sich Heißwasser lösliche Stoffe (meist niedermolekulare Kohlenhydrate). 40 min nach Erreichen der Maximaltemperatur, also nach ca. 130 min Gesamtkochzeit, wird der Abbau der Kohlenhydrate langsamer. Nach 210 min Gesamtkochzeit erreicht die Kurve ein Maximum mit ca. 20% Kohlenhydratverlusten. Trotz der hohen Temperatur kommt es bei Einwirkung einer Neutralsulfitlösung nur zu einem geringen Abbau der höher molekularen Hemicellulosen. In Ablaugen des NS-Aufschlusses von *E. globulus* wurden Lignin-Kohlenhydrat-Verbindungen nachgewiesen. Dies bedeutet, dass ein Teil der Kohlenhydrate, überwiegend Xylan, mit dem Lignin zusammen gelöst wird (Klingberg, 2007).

Abbildung 4.45 ist der Abbau der Cellulose (Glucose), Xylose (Xylan) und anderer Hemicellulosen während des Aufschlusses zu entnehmen. Die anderen

Zucker entstammen überwiegend Glucomannanen, die in *E. globulus* in geringem Maße vorkommen. Sie lösen sich meist während der Kochung. Weniger als 5% des Glucose-Gehalts im Holz wird in der Kochlauge gelöst, was ein Indikator für die Resistenz der Cellulose im NS-Aufschluss ist. Der größte Glucoseverlust ist in aller Wahrscheinlichkeit auf die Lösung von Glucomannan zurückzuführen und ist mit dem Verlust von Mannan und einigen Pektinen verknüpft. Xylane sind die häufigsten Hemicellulosen bei *E. globulus*. Sie gehen langsamer und erst mit geringerer Molmasse in Lösung als andere Hemicellulosen. Interessant hierbei ist, dass die Steigung der Lösungskurve ab ca. 60 min zunimmt: Dies kennzeichnet den Beginn der Ligninlösung.

Das Lignin beginnt sich ab ca. 60 min zu lösen, wenn eine Temperatur von ca. 130°C erreicht ist. Dies entspricht dem Beginn der Sulfonierungsreaktion bei ca. 120°C (Sieht Abb. 4.50, Seite 120). Das sulfonierte Lignin löst sich bis ca. 210 min Kochdauer linear. Darüber hinaus nimmt die Steigung der Lösungskurve ab und es erscheint ein Maximum bei ca. 50% Delignifizierung. Das AQ hat keinen sichtbaren Effekt auf die Delignifizierung.

Abbildung 4.46 zeigt die Delignifizierung des Holzes in Abhängigkeit von der Ausbeute an Faserstoff. Es ist erkennbar, dass die Delignifizierung für eine bestimmte Ausbeute mit und ohne AQ nahezu identisch ist. Wieder wird deutlich, dass das AQ beim NS-Aufschluss von *E. globulus* in Abwesenheit

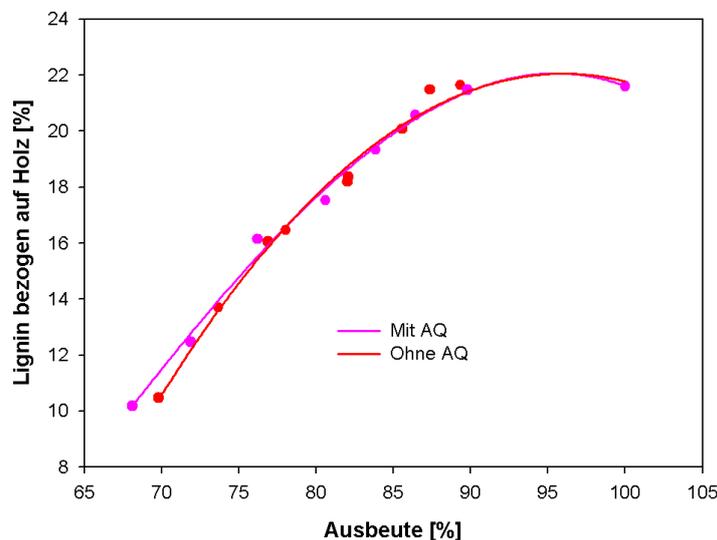


Abbildung 4.46: Restlignin (bezogen auf Holz) beim Aufschluss von *E. globulus* mit und ohne AQ in Abhängigkeit von der Ausbeute. Tmax 170°C, Aufheizzeit 90 min.

von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  keine Wirkung hat. Die eigentliche Delignifizierung des Holzes startet ab einer Ausbeute von ca. 90%. Zu diesem Zeitpunkt wird ca. 65% der maximalen Sulfonierung des Lignins erreicht (Abb. 4.54 b). Dies bedeutet, dass das Lignin in der Anfangsphase relativ schnell sulfoniert wird, und es muss ein gewisser Sulfonierungsgrad oder eine gewisse Temperatur erreicht sein, bevor es in Lösung geht.

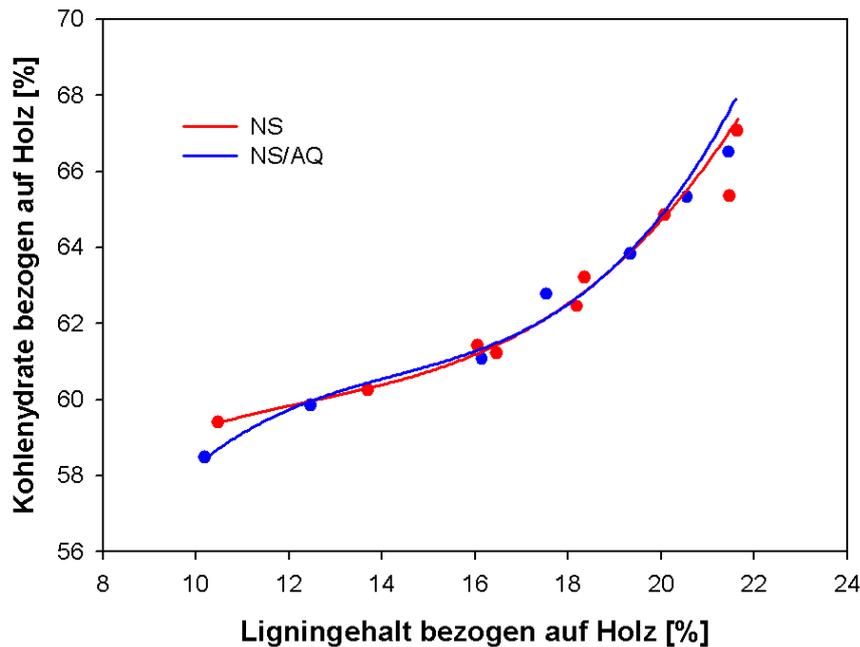


Abbildung 4.47: Selektivität des NS-Aufschlusses von *E. globulus* mit und ohne AQ.  
Tmax 170°C, Aufheizzeit 90 min.

Abbildung 4.47 zeigt die Ausbeute an Kohlenhydraten (bezogen auf die Ausgangsmenge) in Abhängigkeit von der Delignifizierung. Dies zeigt die Selektivität des Verfahrens. Man kann im Verlauf der Kurve zwischen zwei Bereichen differenzieren. Zu Beginn der Delignifizierung in der Anfangsphase des Aufschlusses, also bis zu einem Ligningehalt von ca. 18%, steigt die Kurve relativ stark an. Zu diesem Zeitpunkt sind ca. 12% des Lignins schon gelöst. Dies entspricht den ersten 20 min nach Erreichen der Maximaltemperatur. Unter 18% Ligningehalt (Bulkphase) verringert sich die Steigung der Kurve, somit steigt die Selektivität des Verfahrens, weil der Ligninabbau im Verhältnis zum Kohlenhydratabbau zunimmt.

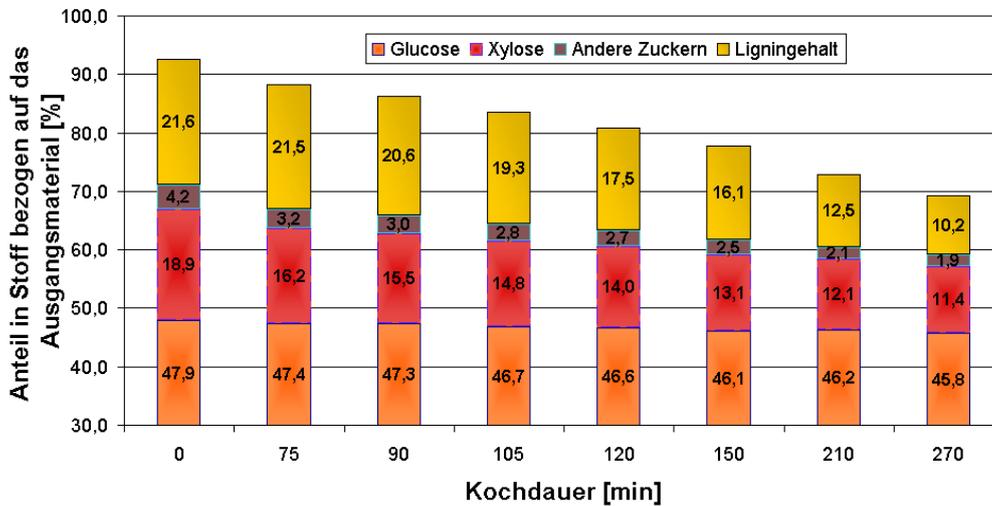


Abbildung 4.48: Zusammensetzung der Kohlenhydratfraktion (bezogen auf das Ausgangsmaterial) nach Totalhydrolyse und Ligningehalt im Verlauf eines NS-Aufschlusses von von *E. globulus*. Tmax 170°C, Aufheizzeit 90 min.

Abbildung 4.48 zeigt die Zusammensetzung des Faserzellstoffes bezogen auf das Ausgangsmaterial. Im Ausgangsmaterial (0 min) betrug die Summe aus den Kohlenhydratkomponenten und dem Lignin vor allem wegen der nicht erfasste Extraktstoffe nur 94%. Man sieht deutlich, dass die Cellulose über dem gesamten Kochungsverlauf ziemlich stabil bleibt. Verantwortlich für die größten Verluste ist die Lösung der Xylose (ca. 7%) und der anderen Zucker, die im Xylane enthalten sind (etwa 2,3%).

Abbildung 4.49 zeigt die Anteile der zusätzlich zur Glucose und Xylose im Faserstoff vorhandenen Zucker. Sie machen vor der Kochung etwa 4% des Holzes aus. Dieser Anteil wird durch die Kochung halbiert. Da die Mannane als Glucomannane in der Grundkette der Polymere vorkommen, sind sie gegen die Kochlauge resistenter als die anderen Zucker. Galaktose, Arabinose und Rhamnose bilden Seitenketten der Xylane und Glucomannane und kommen oft in Bindung mit dem Lignin vor. Sie werden während des Aufschlusses öfters abgespalten.

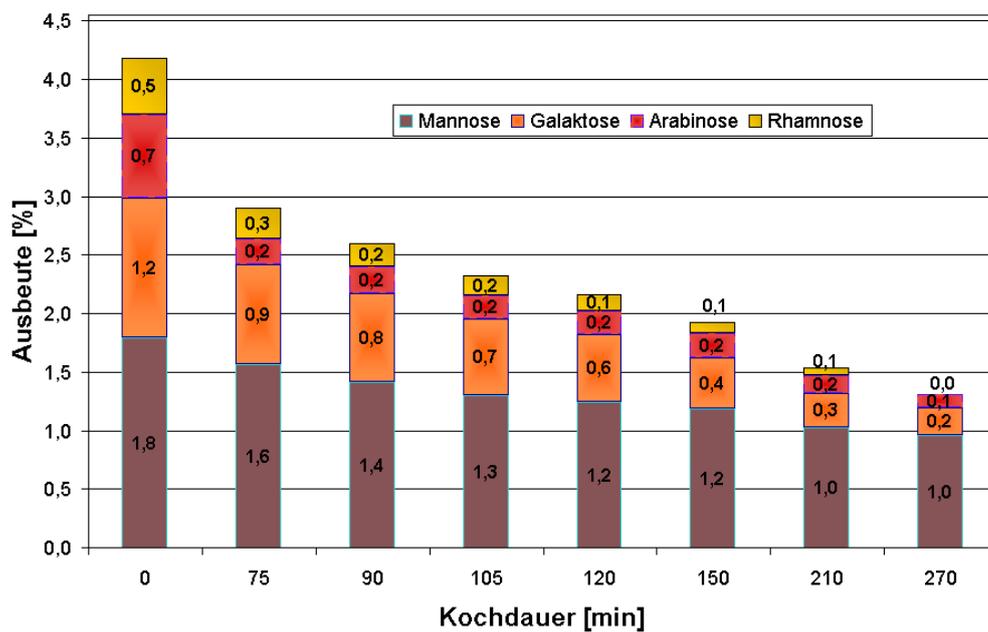


Abbildung 4.49: Zusammensetzung der Kohlenhydratfraktion in Bezug auf Mannose, Galaktose, Arabinose und Rhamnose (bezogen auf das Ausgangsmaterial) nach Totalhydrolyse im Verlauf eines NS-Aufschlusses von *E. globulus*.  
Tmax 170°C, Aufheizzeit 90 min.

### 4.7.2 Natriumsulfitverbrauch und Sulfonierungsgrad

Der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch sollte sowohl in Verbindung mit dem Sulfonierungsgrad des Lignins als auch mit dem Delignifizierungsgrad des Holzes betrachtet werden. Wie unter 4.5.1.2 diskutiert wurde, ergibt sich für die Sulfonierung des Lignins ein höherer  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch als in Sulfitaufschlüssen üblich, was in wirtschaftlicher Hinsicht unerwünscht ist. Eine effektive Sulfonierung des Lignins führt zu einer intensiven Delignifizierung und besseren Faserstofffestigkeiten. Von daher ist es interessant, den Sulfonierungsvorgang im Zusammenhang mit dem Delignifizierungsvorgang zu betrachten. Abbildung 4.50 zeigt den  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch im Verlauf des Aufschlusses.

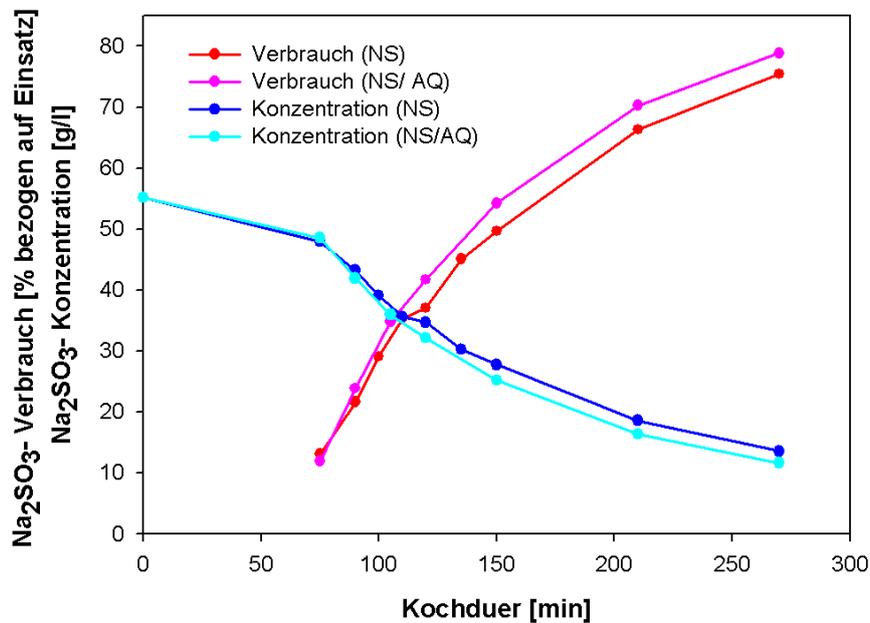


Abbildung 4.50:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch in Abhängigkeit von der Kochdauer bei NS-Aufschlüssen mit und ohne AQ.  $T_{\text{max}} 170^\circ\text{C}$ , Aufheizzeit 90 min.

Der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch und damit die Sulfonierungsreaktion in der Aufheizphase beginnt erst nach ca. 55 min bei  $120^\circ\text{C}$  (Abb. 4.50), das bedeutet nur 5 min vor Beginn der Ligninlösung (Abb. 4.44). Die meisten kinetischen Untersuchungen über den NSSC-Aufschluss fokussieren sich auf die Delignifizierung des Holzes, nicht jedoch auf den  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch (Chari, 1968; Basu et al., 1974; Keskin und Kubes, 1994; Obrocea et al., 2005). Basu et al. (1974) stellten beim Aufschluss von Buchenholz fest, dass die Delignifizie-

nung schon bei 100°C einsetzt.

Die Kurven des Natriumsulfitverbrauchs mit und ohne AQ weisen in den ersten 20 min nach Erreichen der Maximaltemperatur kaum Unterschiede auf. Allerdings zeigt sich eine ständige Differenz von ca. 5% im  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch. Der Aufschluss mit AQ verbraucht hier mehr  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Ähnliche Ergebnisse erzielten Chen et al. (1994) beim Aufschluss von norwegischer Fichte: Bei einem hohen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch werden eine niedrigere Ausbeute und höhere Delignifizierung erhalten. Beim Aufschluss von *E. globulus* wurde dahingegen kaum ein Unterschied bei der Ausbeute in Abhängigkeit vom Natriumsulfitverbrauch festgestellt. Abbildung 4.51 zeigt den Verbrauch an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in Relation zur Ausbeute. Es wird deutlich, dass der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch bei gleicher Ausbeute mit und ohne AQ gleich hoch liegt.

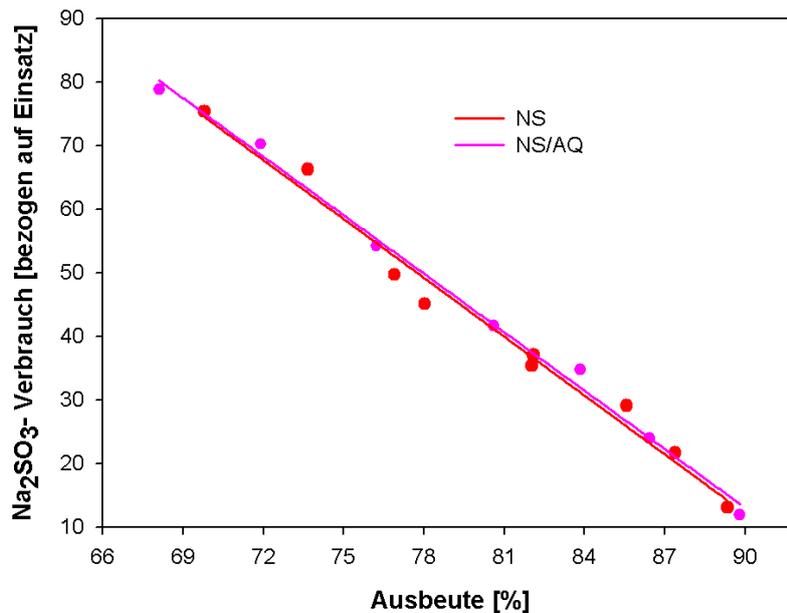


Abbildung 4.51:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch in Abhängigkeit von der Faserstoffausbeute.  
 $T_{\text{max}}$  170°C, Aufheizzeit 90 min.

Auch auf die Delignifizierung ließ sich keine Auswirkung des AQ finden. Abbildung 4.52 zeigt den prozentualen Ligninanteil im Faserstoff bezogen auf das Ausgangsmaterial in Abhängigkeit vom Natriumsulfitverbrauch. Der gleichbleibende Verbrauch beim Aufschluss mit und ohne AQ bedeutet, dass das AQ in der Aufschlusslösung keine Wirkung hat. Auch hier werden die Ergebnisse aus Kapitel 4.7.1 bestätigt.

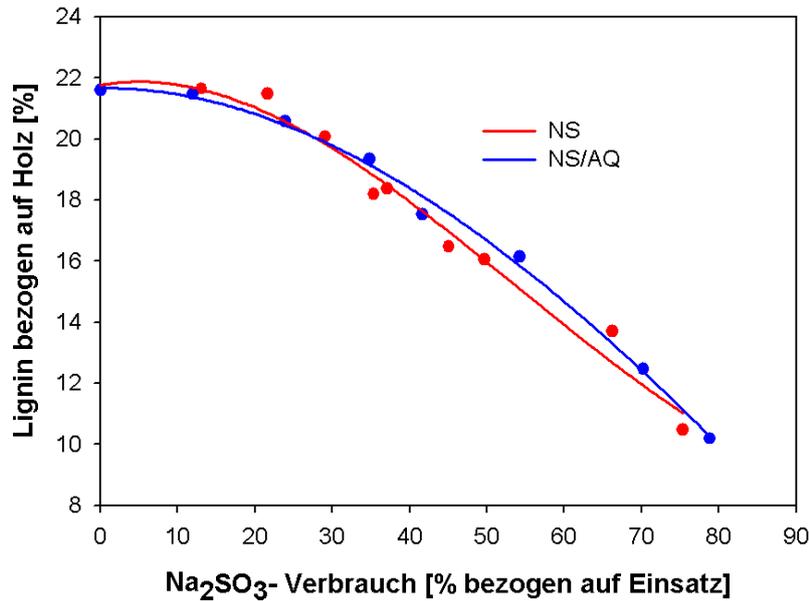


Abbildung 4.52: Delignifizierung des Holzes in Abhängigkeit vom Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Verbrauch.  
T<sub>max</sub> 170°C, Aufheizzeit 90 min.

In der Initialphase sinkt der Ligningehalt des Faserstoffes langsam ab. In der Aufheizphase werden ungefähr 20% des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> verbraucht, während nur wenig Lignin gelöst wird (Abb. 4.52). Bis zu diesem Zeitpunkt des Aufschlusses werden ca. 50% des maximalen Sulfonierungsgrades erreicht (Abb. 4.53). Nach Basu et al. (1974) findet in der Aufheizphase bis zu 55% der Gesamtdelignifizierung statt. Über den Sulfitverbrauch machten die Autoren allerdings keine Aussage.

Ab einem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Verbrauch von ca. 25%, was ca. 120 min Gesamtaufschlussdauer entspricht, nimmt der Ligningehalt des Faserstoffes stark ab. Er fällt mit weiterem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Verbrauch linear ab (Abb. 4.52). Dies bedeutet, dass die Delignifizierung in Bezug auf den Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Verbrauch effizienter wird, allerdings nicht in Abhängigkeit von der Sulfonierungsreaktion (Abb. 4.53). Abbildung 4.53 zeigt den Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit von der Kochdauer. In der Aufheizzeitphase werden ca. 70 mmol Sulfonsäuregruppen /kg Faserstoff erreicht. Das entspricht 77% des maximalen Sulfonierungsgrades von 90 mmol/kg Faserstoff. Das Maximum wird nach 180 min Kochdauer erreicht. Darüber hinaus nimmt der Sulfonsäuregehalt ab. Bezogen auf Lignin steigt der Sulfonsäuregruppengehalt in der Aufheizphase auf ca. 62% des

maximalen Sulfonsäuregruppengehaltes. Das Maximum von 480 mmol/kg Lignin wird nach 240 min Kochdauer erreicht.

Es zeigt sich hier ein kleiner Unterschied zwischen den Aufschlüssen mit AQ und ohne AQ. Wang (1994) fand heraus, dass mit AQ aufgeschlossene Halbzellstoffe aus Schwarzfichtenholz einen niedrigeren Sulfonsäuregruppengehalt erreichen als Stoffe, welche ohne AQ aufgeschlossen wurden. Die Konkurrenz zwischen dem  $\text{HSO}_3^-$ -Ion und AQ um dieselben reaktiven Stellen des Lignins limitiert die Sulfonierung des Lignins.

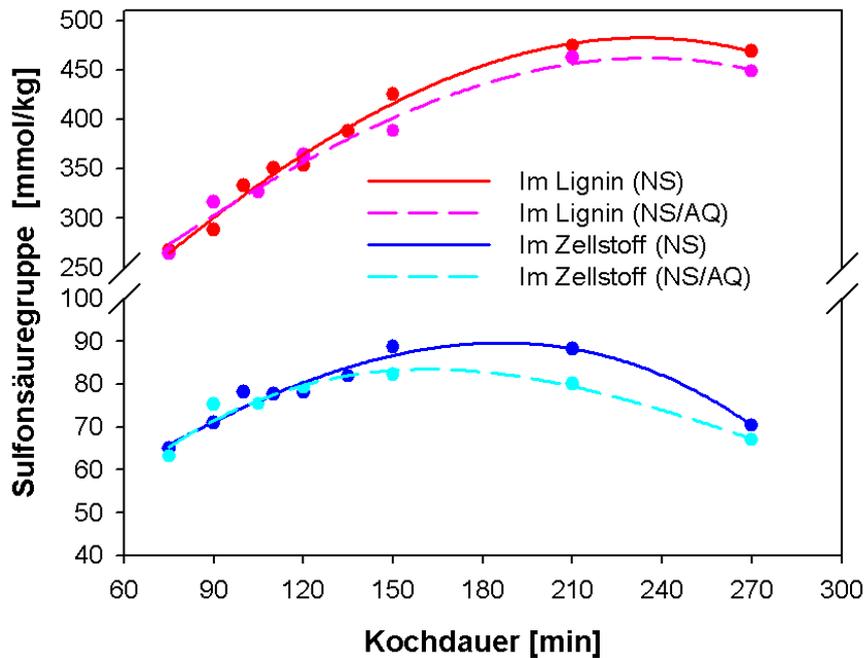
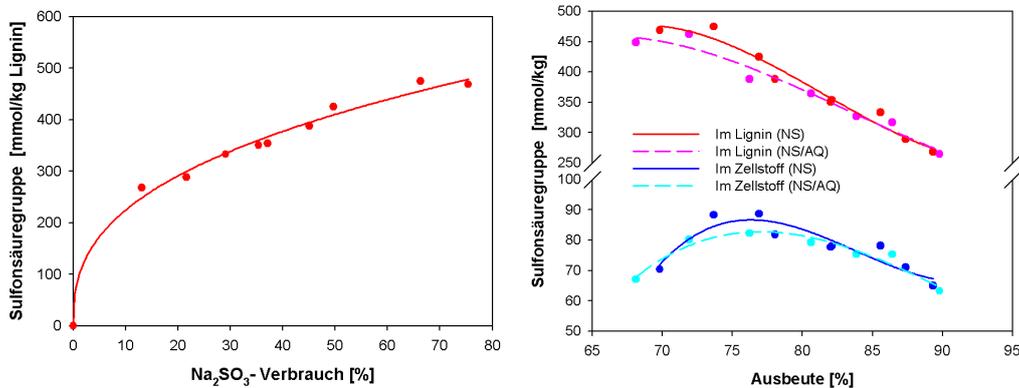


Abbildung 4.53: Sulfonsäuregruppengehalt in Abhängigkeit von der Kochdauer beim Aufschluss mit und ohne AQ.

$T_{\text{max}} 170^\circ\text{C}$ , Aufheizzeit 90 min.

Wie schon erwähnt, werden in der Aufheizphase ca. 20% des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  verbraucht und ca. 60% der maximal möglichen Sulfonierung des Lignins erreicht. Abbildung 4.54 a zeigt den Sulfonierungsgrad des Restlignins im Halbzellstoff in Abhängigkeit vom  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch. Es wird ersichtlich, dass die Sulfonierung während der Aufheizphase effektiver ist als bei maximaler Temperatur. Die Reaktion des  $\text{HSO}_3^-$ -Ions mit dem Lignin ist unter den hier angewandten Bedingungen nahezu ausschließlich auf die  $\alpha$ -Position der Seitenkette von Ligninbausteinen mit freier phenolischer OH-Gruppe begrenzt

(Abschnitt 2.2.3.3). Außerdem ist die Reaktivität verschiedener Ligninstrukturen (Guajacyl, Syringyl, u.a.) unterschiedlich, wobei die Sulfonierungsreaktion mit verschiedenen Geschwindigkeiten abläuft. Bei *E. globulus* scheinen die meisten Reaktionsstellen des Lignins vor Erreichen der Maximaltemperatur von 170°C mit einer Sulfonsäuregruppe gesättigt zu sein. Mit steigender Temperatur erfolgt die Spaltung des Lignins, welches anschließend in Lösung geht. Durch die Spaltung des Lignins entstehen neue freie phenolische OH-Gruppen am Lignin. Dadurch kann das Lignin weiter sulfoniert werden. Der Sulfonierungsgrad des Faserstoffes ist bei Aufschlüssen mit niedrigeren Temperaturen begrenzt, zugleich wird der Faserstoff weniger delignifiziert. Faserstoffe mit hohen Sulfonierungsgraden besitzen in der Regel gute physikalische Eigenschaften. Dies liegt an dem hydrophilen Charakter der Fasern, welcher durch die Sulfonierung verstärkt wird. Man kann mit Aufschlüssen bei niedrigeren Temperaturen, höher sulfonierte Faserstoffe mit höheren Ausbeuten herstellen, dennoch werden die Fasern aufgrund des geringeren Delignifizierungsgrades während der Zerfaserung geschädigt. Hieraus folgt eine Verringerung der Festigkeitswerte des Faserstoffes.



(a) Sulfonsäuregruppen versus  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch

(b) Sulfonsäuregruppen versus Ausbeute

Abbildung 4.54: Sulfonierungsgrad des Faserstoffes aus *E. globulus*.

Der Sulfonierungsgrad des Lignins im Faserstoff nimmt mit Abnahme der Ausbeute ständig zu (Abbildung 4.54 b). In der Endphase des Aufschlusses sinkt die Ausbeute weit mehr wegen der Entfernung des Lignins als durch Lösung von Kohlenhydraten (höhere Selektivität). Dennoch nimmt der Sulfonsäuregehalt des Restlignins nahezu linear zu. Dies zeigt, dass die Delignifizierung im neutralen Milieu von der Sulfonierung abhängt. Aus gleichem Grund nimmt der Sulfonsäuregruppengehalt bezogen auf Faserstoff ab einer

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

Ausbeute von ca. 75% wieder ab.

Bei niedrigen Ausbeuten ist ein kleiner Unterschied zwischen den Sulfonierungsgraden der mit und ohne AQ hergestellten Faserstoffe zu beobachten.

### 4.7.3 Topochemische Delignifizierung im NS-Aufschluss von *E. globulus*

Die Delignifizierung im NS-Aufschluss von *E. globulus* wurde topochemisch untersucht. Für die Untersuchung der Ligninverteilung auf subzellulärer Ebene wurden Hackschnitzelproben zu verschiedenen Zeitpunkten des Aufschlusses (Abschnitt 4.7) genommen und mit einem UV-Mikrophotospektrometer der Firma Zeiss (UMSP 80) analysiert. Die Analyse wurde nach der Methode von Koch und Kleist (2001) durchgeführt.

Jayme und Torgersen (1967) und Goring (1981) stellten fest, dass beim alkalischen Aufschluss das Lignin aus der S2-Schicht schneller als aus der Mittellamelle herausgelöst wird. Beim sauren Sulfitverfahren wurden dagegen die Mittellamelle und die äußeren Bereiche der S2 intensiver als die innere S2-Schicht delignifiziert, da die Quellung des Holzes und dadurch eine gleichmäßige Imprägnierung bei niedrigem pH-Wert nicht gegeben ist. Fergus und Goring (1969) untersuchten die Topochemie der Delignifizierung beim Kraft- und Neutralsulfitverfahren von Birkenholz. Sie stellten fest, dass die Delignifizierung in beiden Verfahren dem gleichen Verhaltensmuster folgt. Die Reaktionen finden bevorzugt in der S2-Wand statt. Der Effekt ist beim Kraftverfahren deutlicher erkennbar. Fergus und Goring (1969), Poehler (1995) und Koch et al. (2003) kamen für den Holzaufschluss im alkalischen Milieu zu ähnlichen Ergebnissen .

Die Topochemie der Delignifizierung ist bei Halbzellstoffen besonders interessant, da eine bevorzugte Lösung des Lignins aus der Mittellamelle die Zerfaserung erleichtert, den Energiebedarf für die Defibrrierung mindert und Faserschädigungen in der mechanischen Stufe reduziert. Zudem werden günstige Voraussetzungen für die Bleiche vermutet: Der Fokus der Bleiche ließe sich auf die ligninarmer Oberfläche der Fasern richten.

Tabelle 4.15 zeigt die durchschnittlichen Gesamtabsorptionswerte des Flächenscannings aller untersuchten Proben bei 278 nm Wellenlänge als Absorptionwerte aller Zellwandschichten. Die Absorptionwerte der aufgeschlossenen Hackschnitzel entsprechen dem Ligningehalt des Faserstoffes. Es ergibt sich jedoch keine lineare Korrelation zwischen Absorption und Ligningehalt.

Abbildung 4.55 zeigt die Absorptionen von Mittellamelle (ML), Sekundärwand (S2) sowie Zellzwickel (Zzw) in Abhängigkeit von der Kochdauer. Die Messungen erfolgten für verschiedene Phasen des Aufschlusses. Zum Vergleich erfolgte für jede Probe eine Gegenüberstellung mit dem unbehandelten Holz (Kontrolle), wobei die Kontrolle immer als 100% angenommen wurde. Es wird deutlich, dass das Lignin in den verschiedenen Zellwandbereichen im Verlauf des Aufschlusses Lignin unterschiedlich intensiv gelöst wird. Es ist hier zu beachten, dass die Delignifizierung im Bereich von Mittellamelle und

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 4.15: UV-Spektroskopie bei der zeitlichen Untersuchung des NS-Aufschlusses von *E. globulus*

Parameter	Holz	ARG-1	ARG-8	ARG-9	ARG-7
Aufheizphase [min]	0	90	90	90	90
Kochdauer [min]	0	0	20	45	180
UV-Absorption	0,213	0,190	0,144	0,139	0,131
Ligningehalt [%]	21,7	24,0	22,2	21,1	15,0
% Lignin bz. auf Holz	21,7	21,2	18,2	16,4	10,5

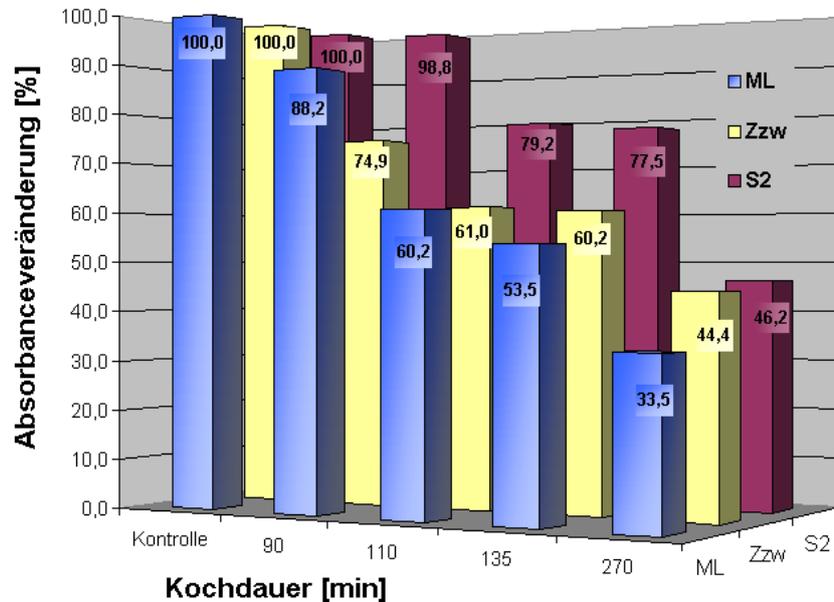


Abbildung 4.55: Prozentuale Veränderung des UV-Absorptionwertes der Zellwandschichten in Abhängigkeit von der Kochdauer. Tmax 170°C, Aufheizzeit 90 min.

Zellwickel immer höher als in der S2-Wand ausfällt. In der Aufheizphase ist die Reduzierung im Zellwickel deutlich höher, die gesamte Delignifizierungsrate liegt hier jedoch nur bei 2,2% bezogen auf den Ausgangsgehalt (Abb. 4.56). Bei Maximaltemperatur ist die Delignifizierung in der Mittellamelle höher. Diese Ergebnisse widersprechen denen von Fergus und Goring (1969). Der NS-Aufschluss von *E. globulus* zeigt hier bei der Delignifizierung eher das Verhalten eines sauren Sulfitaufschlusses als eines alkalischen Aufschlusses.

ses. Der Aufschluss von *E. globulus* wurde wie üblich ohne einen alkalischen Puffer durchgeführt und führte durch die Freisetzung von Säuregruppen zu einer pH-Wertverschiebung in das leicht saure Milieu. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Ergebnisse. Der anfängliche pH-Wert des Aufschlusses betrug hier ca. 9,7. Bei Erreichen der Maximaltemperatur sank er auf 6,4 und am Ende des Aufschlusses (nach 270 min) auf 6,1. Beim Aufschluss mit Natriumcarbonat als Puffer liegt der End pH-Wert normalerweise zwischen 7 und 8.

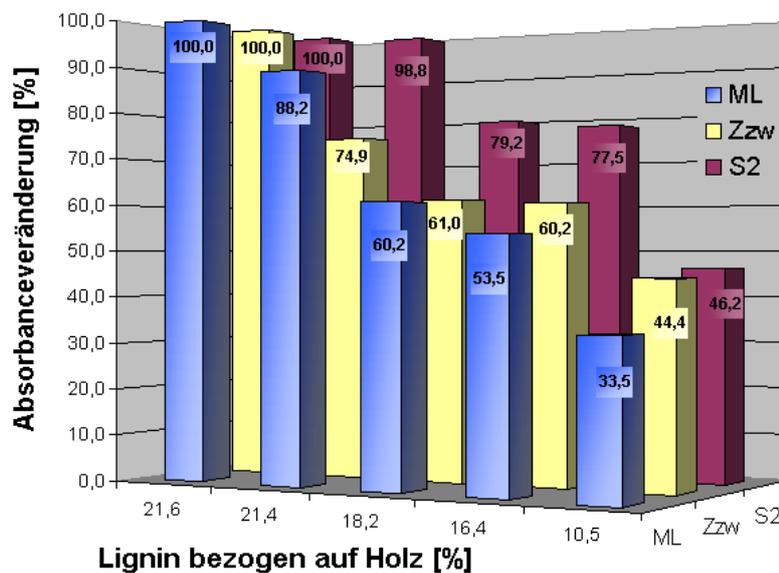


Abbildung 4.56: Prozentuale Veränderung des UV-Absorptionwertes der Zellwandschichten in Abhängigkeit vom Delignifizierungsgrad.  
Tmax 170°C, Aufheizzeit 90 min.

Abbildung 4.56 zeigt die Absorptionwerte von Mittellamelle (ML), Sekundärwand (S2) sowie Zellzwickel (Zzw) in Abhängigkeit vom Delignifizierungsgrad. Der maximale Delignifizierungsgrad von 51% wurde bei diesem Versuch nach 270 min Kochdauer erreicht. In diesem Gesamtbereich war die Delignifizierungsrate in der Mittellamelle und im Zellzwickel höher als in der S2-Schicht. Der Zellwandbereich enthält durchschnittlich 70% des Gesamtlignins, die Mittellamelle zusammen mit dem Zellzwickel ca. 30%. Dies bedeutet, dass bei einer Gesamtdelignifizierung von 51% ca. 33% des gelösten Lignins aus der S2 kommt und ca. 18% aus der Mittellamelle und den Zellzwickeln.

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Charakterisierung der Selektivität des Aufschlusses sind in Abbildung 4.57 Einzelwertmessungen der Absorption der Mittellamelle für verschiedene Abbruchphasen dargestellt. Der senkrechte Strich markiert das Zentrum der Mittellamelle. Um diesen Punkt sind die Absorptionswerte der angrenzenden Zellwandschichten (Sekundärwand) dargestellt. Bei einer unbehandelten Probe betrug der Absorptionswert im Bereich der Mittellamelle 0,2107 Einheiten (Abb. 4.57 a). Bei Erreichen der Maximaltemperatur (Abb. 4.57 b) beginnt die Delignifizierung des Aufschlusses selektiver im Bereich der Mittellamelle mit einem Absorptionswert von 0,1914.

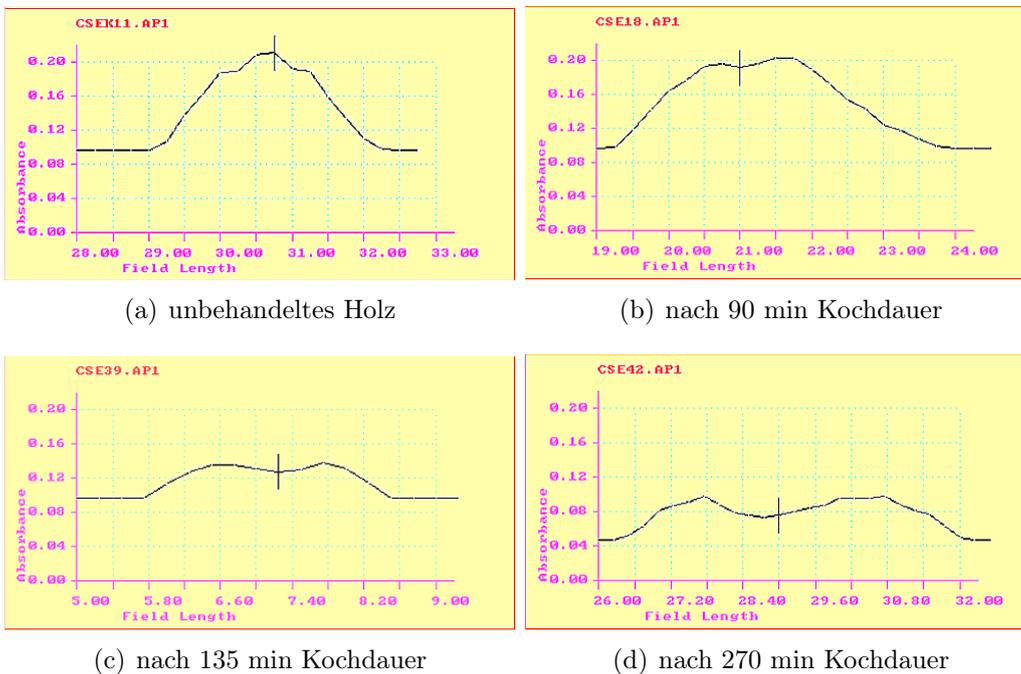


Abbildung 4.57: Absorptionwerte des Linienscans im Bereich der Mittellamelle.

Nach 135 min Kochdauer (Abb 4.57 c) ist die Delignifizierung des Aufschlusses in der Mittellamelle deutlich selektiver als in der Probe nach 90 min. Die Sekundärwandbereiche weisen höhere Absorptionswerte auf als die der Mittellamelle mit einem Wert von 0,1271. Nach 270 min Kochdauer (Abb 4.57 d) sanken in allen Zellwandbereichen die Absorptionswerte deutlich ab. Trotz der starken Verringerung sieht man, dass die Absorptionwerte im Bereich der Mittellamelle niedrigerer als die im Zellwandbereich sind. Die Abbildungen zeigen deutlich, dass die Delignifizierung von *E. globulus* mit neutraler Sulfitlösung vorzugsweise in der Mittellamelle stattfindet.

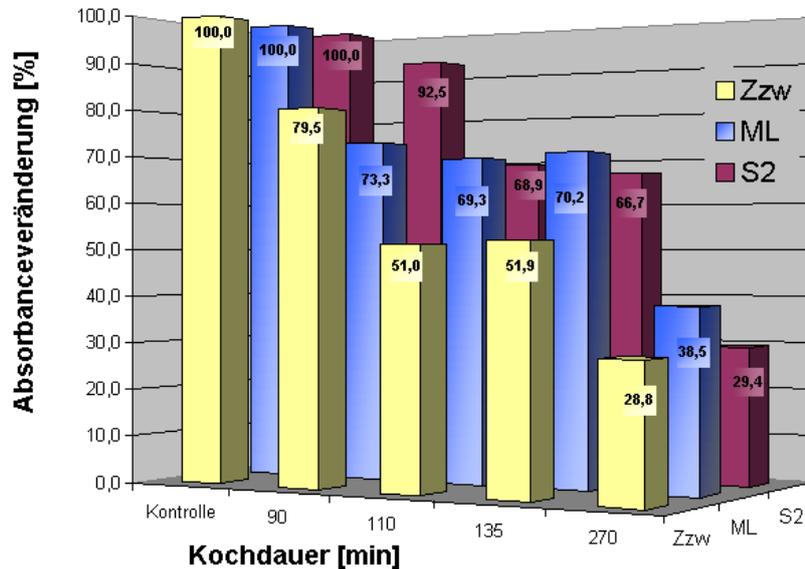
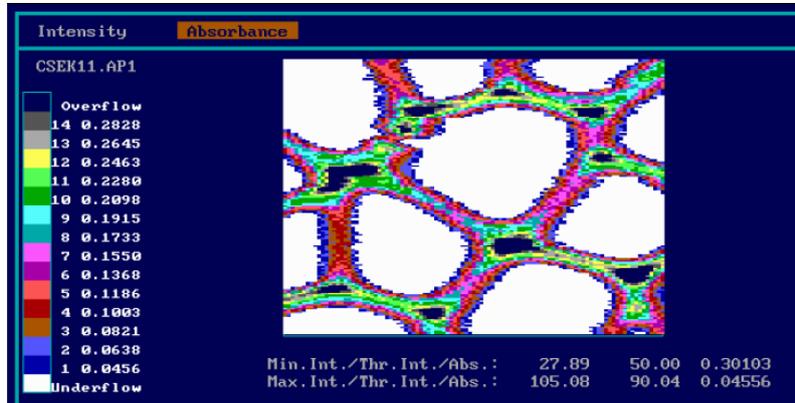


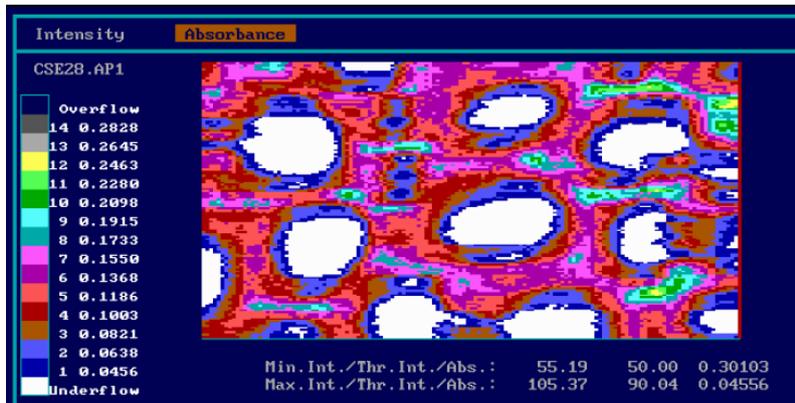
Abbildung 4.58: Prozentuale Veränderung des UV-Absorptionswertes des Gefäßgewebes in Abhängigkeit von der Kochdauer. Tmax 170°C, Aufheizzeit 90 min.

Die Delignifizierung anderer Gewebetypen wie Gefäße und Holzstrahlen weist ein abweichendes Verhalten zum Fasergewebe auf. Abbildung 4.58 zeigt die prozentuale Veränderung des Absorptionswertes des Gefäßgewebes in Abhängigkeit von der Kochdauer. Aufgrund der unterschiedlichen Morphologie der Zelltypen und der unterschiedlichen Ligninstrukturen der Gefäße läuft die Delignifizierung hier ein wenig anders. In der Initialphase des Aufschlusses findet die Delignifizierung bevorzugt in der Mittellamelle und im Zellzwickel statt. In der Endphase hingegen nimmt die Delignifizierung in der S2-Schicht zu.

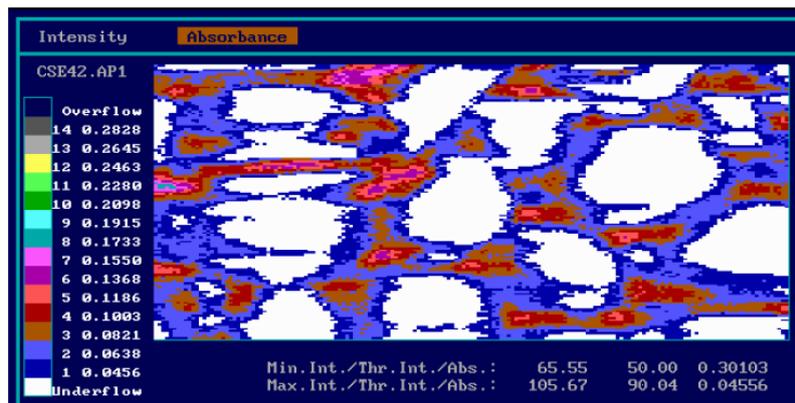
Zur Visualisierung der topochemisch belegbaren Abnahme der Absorptionswerte sind exemplarisch für die untersuchten Abbruchphasen drei Proben abgebildet (Abbildungen 4.59 a-c). Bei unbehandeltem Holz (Abb.4.59 a) weisen die Zellzwickel hohe Absorptionswerte auf (dunkle Flächen). Die Mittellamelle kann man im gelb-grünen Bereich erkennen. Nach 20 min Kochdauer bei Maximaltemperatur (Abb. 4.59 b, 110 min Kochdauer) weisen sowohl die Zellzwickel als auch die Mittellamelle deutlich verringerte Absorptionswerte gegenüber den unbehandelten Holz auf. Nach 270 min Kochdauer (Abb.4.59 c) ist eine starke Veränderung in der gesamten Zellwand ersichtlich.



(a) unbehandeltes Holz



(b) nach 110 min Kochdauer



(c) nach 270 min Kochdauer

Abbildung 4.59: UV-spektroskopische Darstellung des Zellquerschnittes.

#### 4.7.4 Weißgrad und Festigkeiten

Die Faserstoffe wurden gebleicht und die physikalischen Eigenschaften der gebleichten Stoffe ermittelt. Die Veränderung des Weißgrads der Faserstoffe mit der Kochdauer sowie auch deren Bleichbarkeit wurde untersucht. Der Halbzellstoff wurde in einer Q/P/FAS-Sequenz gebleicht. Für jeden Stoff wurden die gleichen Bleichbedingungen angewandt.

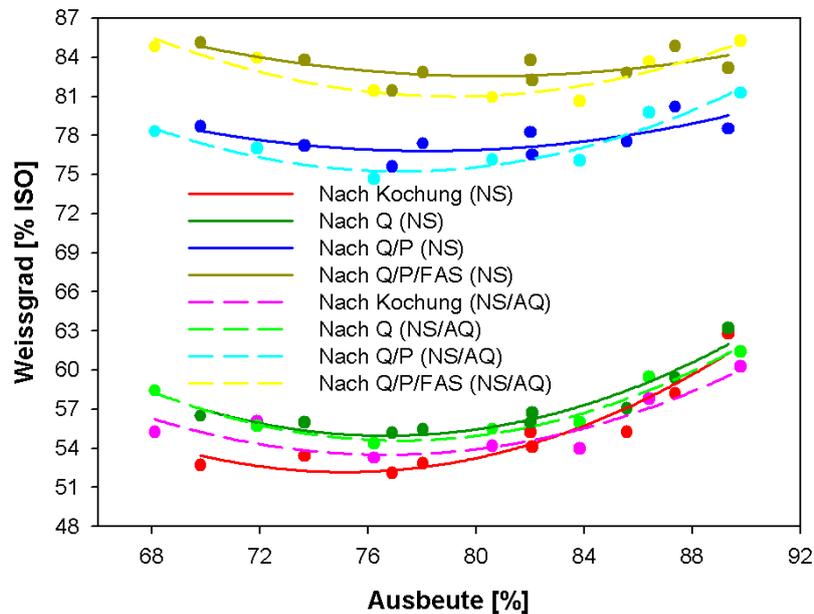


Abbildung 4.60: Weißgrad der Faserstoffe nach der Q/P/FAS-Sequenz. 2,5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5% FAS.

Der höchste Weißgrad wird entweder bei der maximalen oder bei der minimalen Ausbeute von 88% bzw. 72% erzielt. Die Ergebnisse sind der Abbildung 4.60 zu entnehmen. Halbzellstoffe mit höherer Ausbeute enthalten mehr Lignin, das aber weniger modifiziert ist. Diese Faserstoffe wurden bei kürzerer Aufschlussdauer hergestellt, somit ist das Lignin nur leicht modifiziert. Halbzellstoffe mit niedrigerer Ausbeute enthalten dagegen weniger Lignin und lassen sich deswegen gut bleichen. Faserstoffe mit Ausbeuten um 80± 5% enthalten relativ viel und stärker modifiziertes Lignin. Daher ist die Bleichbarkeit dieser Halbzellstoffe schlechter. Allerdings bewegen sich die Weißgradwerte nach der Bleiche in einem engen Bereich zwischen 81 und 85% ISO.

Aufgrund der Verwendung einer anderen *E. globulus* Holzcharge sind hier

die Weißgradwerte des Halbzellstoffes nach der Bleiche im Vergleich zu den Werten in Abbildung 4.40 um ca. 3% ISO niedriger. Dieses Holz hatte einen Trockengehalt von 78% und war somit deutlich trockener als das ursprünglich verwendete, das einen Trockengehalt von 56% hatte und erheblich frischer war. Die Qualität des Ausgangsmaterials hat einen direkten Einfluss auf den Weißgrad und die Ausbeute des Faserstoffes.

Die Festigkeitseigenschaften der Faserstoffe wurden nach der Bleiche geprüft. Abbildungen 4.61 a und 4.61 b zeigen den Reißlängen- bzw. den Durchreißfestigkeits-Index in Abhängigkeit von Kochdauer und Mahldauer.

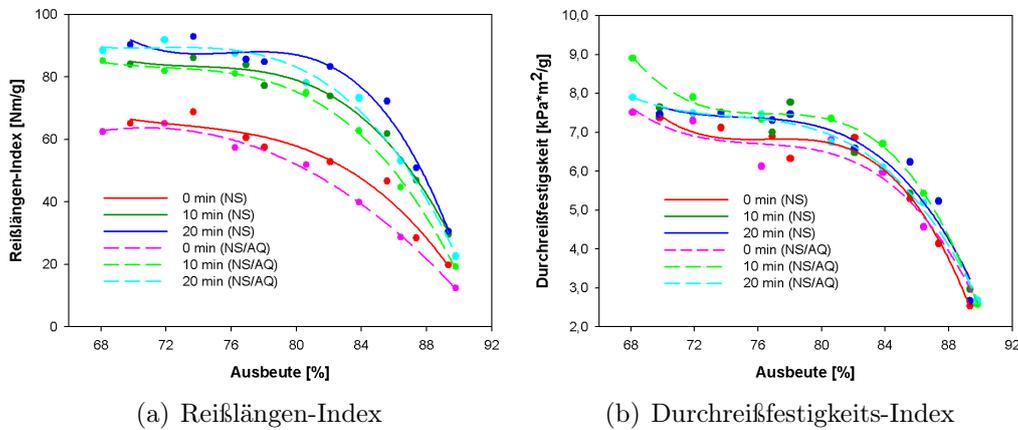


Abbildung 4.61: Festigkeit des Faserstoffs in Abhängigkeit von Ausbeute und Mahldauer.

Zwischen 80 und 84% Ausbeute ergibt sich ein deutlicher Wendepunkt in der Reißlängenkurve (Abb.4.61 a), der Durchreißfestigkeitskurve (Abb.4.61 b) und dem spezifischen Volumen (Abb. 4.62 a). Darüber hinaus bleiben die Festigkeitswerte und das spezifische Volumen des Halbzellstoffes nahezu konstant. Der Mahlgrad steigt mit Verringerung der Ausbeute unabhängig von der Mahldauer fast linear an (Abb. 4.62 b).

In Abschnitt 4.5.1.3 wurde diskutiert, ob der Sulfonierungsgrad des Lignins einen Einfluss auf die Festigkeitswerte des Faserstoffs hat. Heitner und Hat-tula (1988) stellten fest, dass die Festigkeitseigenschaften von Halbzellstoffen vom Sulfonierungsgrad abhängig sind. Ein höherer Sulfonierungsgrad macht den Halbzellstoff stärker hydrophil, wodurch die Blattbildung verbessert wird. Böras und Gatenholm (1999) kamen zu einem anderen Ergebnis. Sie untersuchten mittels ESCA die Oberflächeneigenschaften verschiedener Halbzellstoffe und stellten fest, dass die Aufschlussbedingungen einen großen Einfluss auf die Oberfläche der Fasern haben. Beim NSSC-Verfahren geht

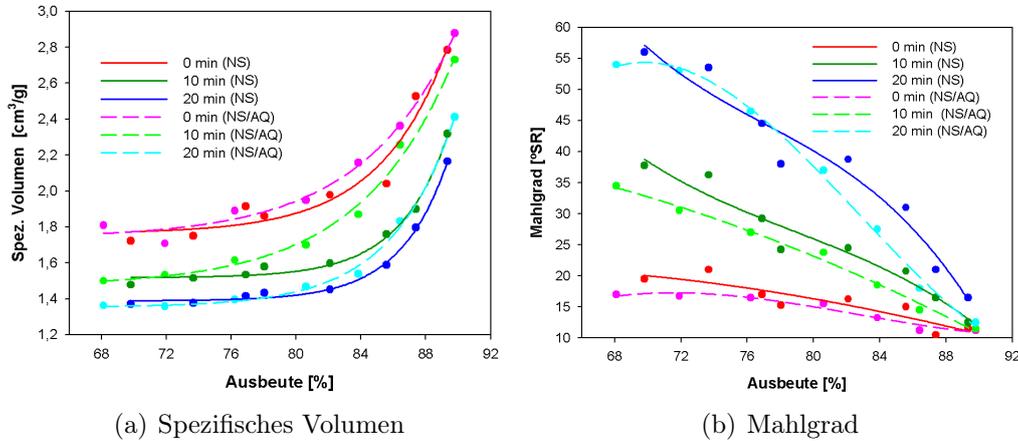


Abbildung 4.62: Entwicklung des spezifischen Volumens und Mahlgrads des Halbzellstoffes in Abhängigkeit von Ausbeute und Mahldauer.

ein hoher Sulfonierungsgrad mit einer ligninreichen Faseroberfläche einher. Hohe Ligninanteile auf der Faseroberfläche erhöhen die Hydrophobizität der Faser. Dieser Effekt kann durch einen erhöhten Sulfonierungsgrad nur teilweise kompensiert werden.

Welchen Einfluss der Sulfonierungsgrad der Faserstoffe auf ihre Festigkeiten hat, konnte bei der Untersuchung von *E. globulus* nicht geklärt werden, da der Sulfonierungsgrad der gesamten Faser analysiert wurde, nicht jedoch selektiv der Sulfonierungsgrad des Lignins auf der Faseroberfläche, die für das Bindungsvermögen der Fasern untereinander verantwortlich ist. Es ist jedoch eindeutig, dass Halbzellstoffe mit Ausbeuten von beispielsweise 80% deutlich höhere Festigkeitswerte aufweisen als Halbzellstoffe mit Ausbeuten über 88%. Die Unterschiede der beiden Halbzellstoffe sind nachfolgend zusammengefasst:

- Der Halbzellstoffe mit einer Ausbeuten von über 88% haben einen Sulfonsäuregruppengehalt von 300 mmol/kg Lignin. Das sind ca. 78% des Sulfonsäuregruppengehaltes des Halbzellstoffes mit einer Ausbeute von 80% (380 mmol/Kg Lignin).
- Der Halbzellstoff mit einer Ausbeute von über 88% ist nur zu ca. 10% delignifiziert. Das sind nur 33% der Delignifizierung des Halbzellstoffes mit einer Ausbeute von 80% (ca. 30%).

- Der Halbzellstoffe mit einer Ausbeute von über 88% sind schwerer zerfaserbar und benötigen eine längere Mahldauer (Abb. 4.62 b) als Halbzellstoffe mit einer Ausbeute von 80%.

Angesichts dieser Ergebnisse ist eine eindeutige Schlussfolgerung bezüglich des übergeordneten Einflusses des Sulfonierungsgrades auf die Festigkeiten des Faserstoffes nicht möglich. Der Halbzellstoff mit einer Ausbeute von über 88% enthält im Vergleich zu dem Halbzellstoff mit der niedrigeren Ausbeute einen relativ höheren Sulfonsäuregruppengehalt. Dennoch sind die Festigkeitseigenschaften des Stoffes mit der höheren Ausbeute deutlich niedriger.

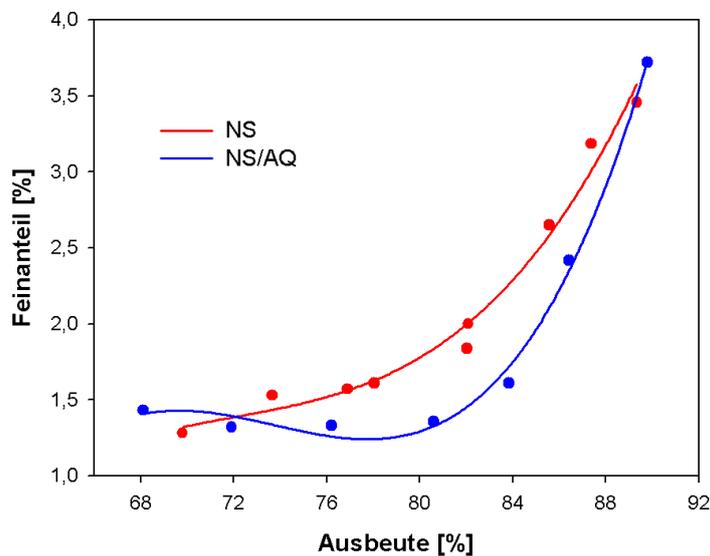


Abbildung 4.63: Feinanteil des Faserstoffes nach der Zerfaserung, in Abhängigkeit von der Ausbeute.

Es ist eindeutig, dass die Festigkeiten durch zunehmende Delignifizierung verbessert werden, da die Zerfaserung des Holzes schonender verläuft. Die Fasern werden weniger geschädigt. Allerdings geht eine stärkere Delignifizierung bei dem NS-Verfahren mit einem höheren Sulfonierungsgrad des Lignins einher. Der Halbzellstoffe mit einer Ausbeute von 80% ist im Vergleich zu dem Halbzellstoff mit einer Ausbeute von über 88% stärker delignifiziert und enthält ca. 20% mehr Sulfonsäuregruppen. Die Zerfaserung des Stoffes erfolgt mit einem geringeren mechanischen Aufwand (Abb. 4.62 b). Der Feinstoffanteil dieses Faserstoffes nach der Zerfaserung ist deutlich niedriger (Abb. 4.63). Ein erhöhter Feinanteil bei der Zerfaserung bedeutet eine größere Schädigung der Fasern und somit eine niedrigere Faserqualität.

Die Ergebnisse der topochemischen Delignifizierung zeigen, dass die Delignifizierung beim Aufschluss von *E. globulus* in Abwesenheit eines Puffers vorzugsweise in der Mittellamelle erfolgte. Dies erklärt bei Aufschluss von *E. globulus* erreichten verbesserten Festigkeitswerte gegenüber den in der Literatur angegebenen. Dieser Unterschied wird besonders deutlich bei Ausbeuten zwischen 80 und 85%.

Der Feinstoffanteil des Stoffes bei einem bestimmten Mahlgrad ist ein Indikator für die Schädigung des Faserstoffes. Nach der Zerfaserung lagen die Mahlgrade zwischen 13° und 18°SR. Der Stoff mit der höheren Ausbeute wies die niedrigeren Mahlgrade auf (Abb. 4.62 b). Obwohl die Stoffe mit einer höheren Ausbeute einen niedrigeren Mahlgrad nach der Zerfaserung haben, weisen diese gleichzeitig die höchsten Feinstoffanteile auf. Der niedrigere Delignifizierungsgrad, welchen diese Halbzellstoffe erreichen, hat einen großen Einfluss auf die Zerfaserung. Dies lässt sich mit der noch vorhandenen Stabilität der Faserbindungen erklären. Unter einer Ausbeute von ca. 80% bleibt dagegen der Feinstoffanteil auf einem niedrigen und nahezu konstanten Niveau, der den Feinstoffgehalten von ASA- oder Kraftzellstoffen ähnelt (Tabelle 4.16).

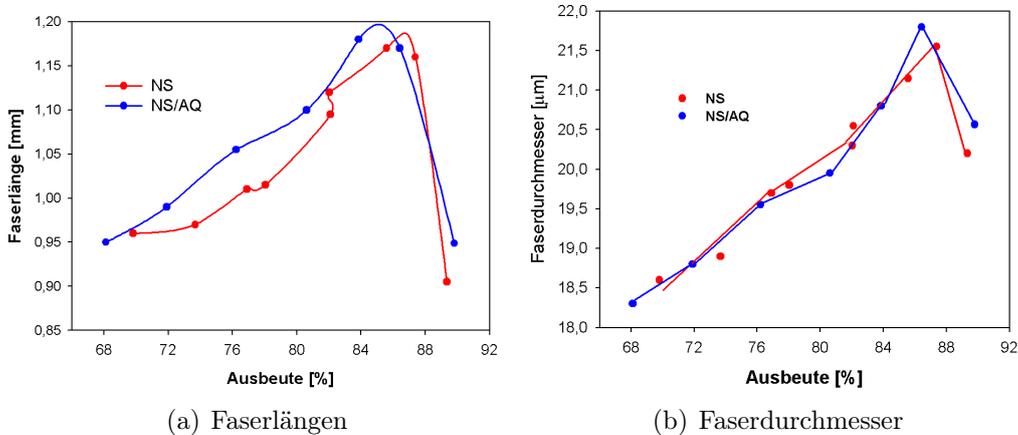


Abbildung 4.64: Morphologische Eigenschaften des Faserstoffes in Abhängigkeit der Ausbeute.

Abbildung 4.64 a zeigt die Faserlängen und Abbildung 4.64 b die Faserdurchmesser in Abhängigkeit von der Ausbeute. Für Zellstoffe mit Ausbeuten von über 88% ist die Faserlänge deutlich geringer, gleichzeitig ist der Faserdurchmesser mit 20,5 µm relativ hoch. Das weist auf eine nicht optimale Trennung der Gewebekomponenten hin. Die Fasern sind nicht in der Mittella-

melle getrennt und brechen unregelmäßig, daher ist der Durchmesser relativ hoch und die Faserlänge kurz. Der entstehende Faserstoff enthält tatsächlich kaum vereinzelte Fasern, sondern unregelmäßige Faserbruchstücke und Faserbündel. Dies erklärt den relativ hohen Feinstoffanteil des Faserstoffes. Mit einer Intensivierung der Delignifizierung bzw. Ausbeuteverringern auf ca. 85% wird die Zerfaserung leichter und somit werden die Faserbruchstücke größer. Der Halbzellstoff besteht aus einer Mischung von Fasern, Faserbruchstücken und Faserbündeln. Dies erklärt den relativ hohen Feinstoffanteil des Stoffes mit einer Ausbeute von ca. 85%, bei gleichzeitig langen und breiten Fasern. Wird die Delignifizierung bis zu einer Ausbeute von ca. 75% fortgesetzt, werden die morphologischen Strukturen der Halbzellstoffe denen von Vollzellstoffen immer ähnlicher (Tabelle 4.16).

Tabelle 4.16: Morphologische Eigenschaften von Vollzellstoffen aus *E. globulus*

Merkmal	ASA-Zellstoff	Kraft-Zellstoff
Faserlängen [mm]	0,9 - 0,91	0,87 - 0,89
Faserdurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	16,8 - 17,0	18,60 - 18,6
Feinstoffanteil [%]	1,02 - 1,0	1,14 - 1,16

## 4.8 Wiederverwertung der Kochlauge von *E. globulus*-Aufschlüssen

Die Auswirkung der Rezyklierung der Kochlauge auf die Kochung und den Faserstoff wurden untersucht. Die Aufschlüsse wurden unter Einsatz von 16,5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bei einer maximalen Kochtemperatur von  $170^\circ\text{C}$  und 60 min Kochdauer durchgeführt. Das Flottenverhältnis betrug 3/1. Die Rezyklierung bedeutet eine mehrmalige Verwendung der Ablauge. Für jede Kochung wurde die verbrauchte Chemikalienmenge in der Kochlauge (bezogen auf atro Holz) durch Zugabe von Natriumsulfit ersetzt. Die in den Rezyklierungsversuchen erzeugten Faserzellstoffe wurden in der Standardbleichsequenz gebleicht. Schon nach der zweiten Wiederverwendung der Kochlauge sind kaum noch Veränderungen in den Ergebnissen der Kochung festzustellen. Die größten Veränderungen sind gleich nach dem ersten Durchgang zu beobachten. Aus diesem Grund wurde die Ablauge insgesamt nur vier Mal wieder verwendet. Abbildung 4.65 fasst die Ergebnisse zusammen. Man erkennt, dass die Rezyklierung der Ablauge einen negativen Effekt auf den Faserstoff hat: Die

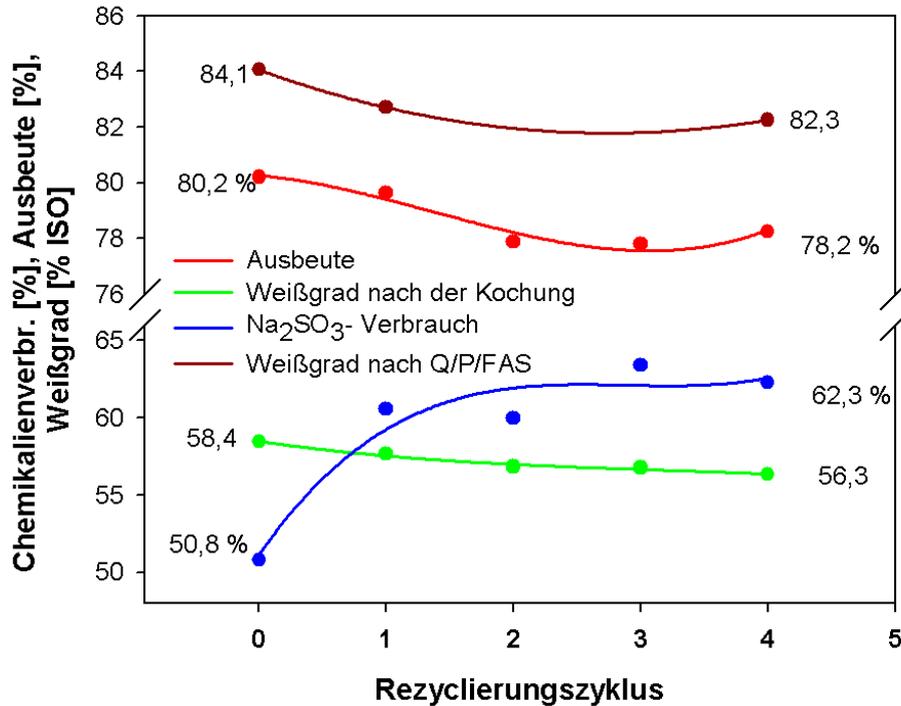


Abbildung 4.65: Auswirkung der Wiederverwendung der Ablauge auf Ausbeute, Weißgrad und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Verbrauch. Aufheizzeit 90 min., Maximaltemperatur 170°C, Kochdauer 60 min., Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Einsatz 16,5%.

Ausbeute wird um ca. 2% reduziert und der Weißgrad nach der Kochung und nach der Bleiche wird ebenfalls um 2% ISO verringert. Obwohl der Verbrauch an Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pro Aufschluss durch die Wiederverwendung der Ablauge steigt, wird für das gesamte Verfahren weniger Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> eingesetzt (Abb. 4.66). Für eine Kochung ohne Rezyklierung werden in der frischen Kochlauge 16,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> eingesetzt, bei einer erneuten Verwendung der Ablauge hingegen nur 12%. Die Wiederverwendung der Ablauge wirkt sich, wie schon erwähnt, negativ auf den Faserstoff aus. Die Erklärung dafür liegt im Abfall des pH-Wertes (Abb. 4.66). Das verbleibende Sulfit in der Ablauge nach der Kochung liegt überwiegend als NaHSO<sub>3</sub> vor (pH-Wert ca. 6,2). Diese Aufschlusslösung besitzt nur eine ungenügende Pufferkapazität um die im Aufschluss gebildeten und freigesetzten Säuren zu neutralisieren. Der End-pH-Wert sinkt durch die Wiederverwendung der Ablauge von 6,4 auf 5,7. Auch der Anfangs-pH-Wert sinkt von 9,5 auf 6,9 ab. Bei so niedri-

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

gen pH-Werten tritt eine saure Hydrolyse des Holzes ein, wodurch sich die Ausbeute verringert.

Der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauch steigt durch die Rezyklierung der Ablauge um 20% in Vergleich zu einer Kochung ohne Rezyklierung. Die Steigerung des Verbrauches an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  kann durch diese Versuche nicht erklärt werden. Allerdings ist die Ursache aller Wahrscheinlichkeit nach die starke Zunahme der Sulfo- nierung des Lignins und eine Zunahme der Nebenreaktionen des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  mit Kohlenhydraten.

Auch die Bleichbarkeit des Faserstoffes wurde durch die Wiederverwendung der Ablauge verschlechtert. Im Abschnitt 4.6 wurde festgestellt, dass eine niedrigere Chemikalienmenge eine negative Auswirkung auf die Bleichbarkeit hat. Bei der Rezyklierung wird dieses Ergebnis bestätigt. Der Weißgrad der Faserstoffe nach der Bleiche ist um ca. 2%ISO niedriger als der von ohne Ablaugenrezyklierung hergestellten Faserstoffen.

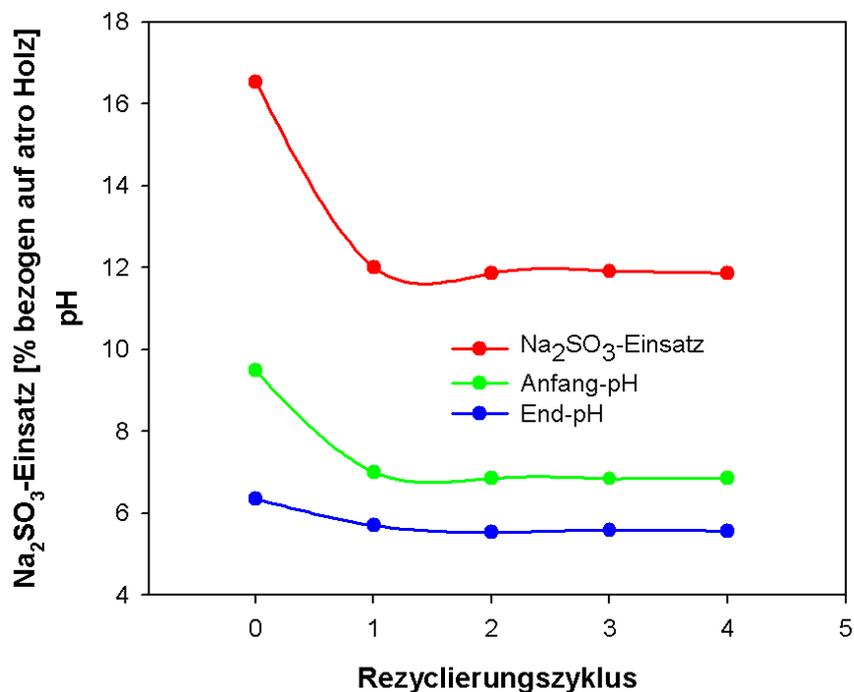


Abbildung 4.66: Auswirkung der Wiederverwendung der Ablauge auf pH-Wert und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz.

Aufheizzeit 90 min. Maximaltemperatur  $170^\circ\text{C}$ , Kochdauer 60 min.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz 16,5%.

## KAPITEL 4. EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die physikalischen Eigenschaften der Halbzellstoffe wurden nach der Bleiche ermittelt. In Abbildung 4.67 sind der Reißlängen- und der Durchreißfestigkeits-Index in Abhängigkeit vom Mahlgrad und der Anzahl der Ablaugenzyklierungen dargestellt. Die Rezyklierung der Ablauge scheint keine deutliche Auswirkung auf die Festigkeitseigenschaften des Halbzellstoffes zu haben. Der Reißlängen-Index ist nach der ersten und vierten Rezyklierung identisch mit dem des Halbzellstoffes ohne Rezyklierung. Ein kleiner Unterschied ist bei der Durchreißfestigkeit zu beobachten. Der Burst-Index und das spezifische Volumen sind für alle drei Faserzellstoffe nahezu identisch (Abbildung 4.68).

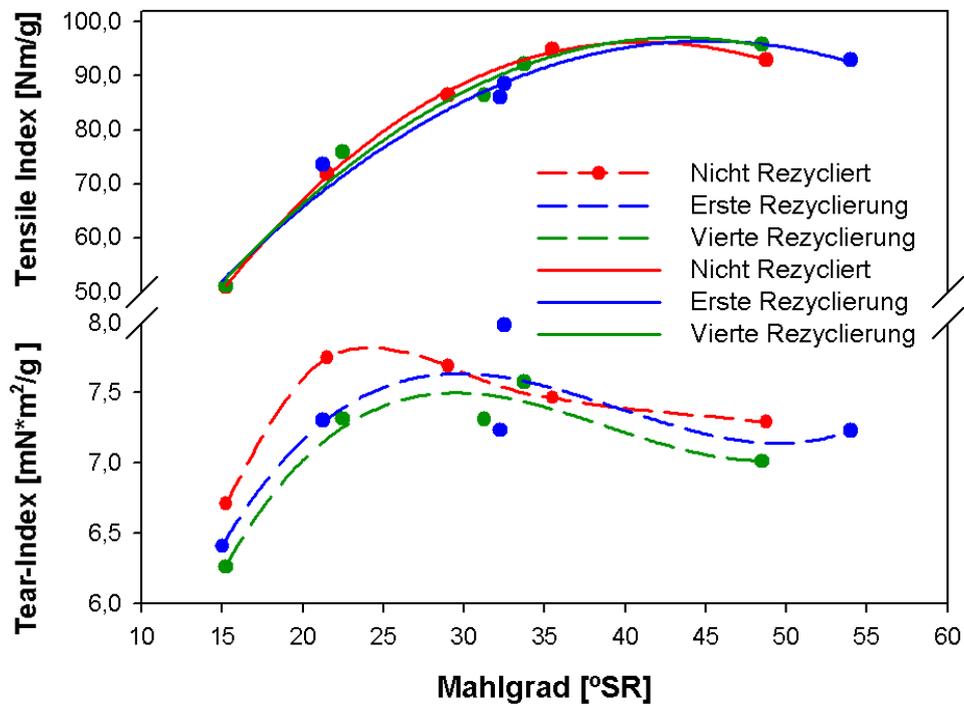


Abbildung 4.67: Reißlängen und Durchreißfestigkeits-Index in Abhängigkeit vom Mahlgrad und der Anzahl der Rezyklierungen.

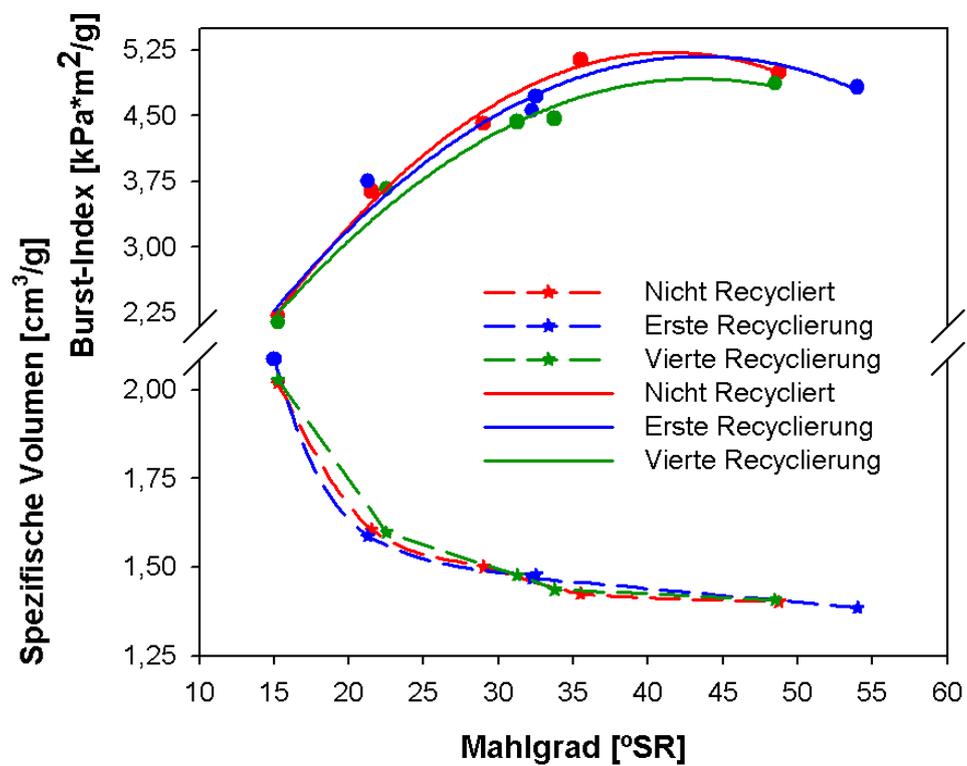


Abbildung 4.68: Burst-Index und spezifisches Volumen in Abhängigkeit vom Mahlgrad und der Anzahl der Rezyklierungen.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war es, mit dem ASA-Verfahren Vollzellstoffe aus chilenischem *E. globulus* und *E. nitens* herzustellen, deren Ausbeute, Weißgrad und physikalische Eigenschaften mit Kraft-Zellstoffen vergleichbar sind. Dafür war es erforderlich, das ASA-Verfahren zu optimieren und die Wirkungsweise der Aufschlussparameter (Temperatur, Chemikalieneinsatzmenge und Aufschlussdauer) sowie die Aufschlussdurchführung auf Grundlage der Ergebnisse zu untersuchen. Diese Aufgabe wurde im ersten Teil dieser Arbeit für *E. globulus* mit Hilfe eines statistischen Versuchsprogramms durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich das ASA-Verfahren sowohl für den Aufschluss von *E. globulus* als auch *E. nitens* eignet. Im Vergleich zum Kraft-Zellstoff weisen die hergestellten ASA-Zellstoffe von *E. globulus* und *E. nitens* ähnliche Festigkeiten auf und erreichen nach einer TCF-Bleichsequenz ähnliche Weißgrade. Durch das ASA-Verfahren wurde gegenüber dem Kraftverfahren eine um ca. 2% höhere Ausbeute erzielt.

Die Untersuchung der Auswirkung der Aufschlussparameter auf die Ergebnisse weist darauf hin, dass die Temperatur und der NaOH-Einsatz die größten Effekte auf Ausbeute, Delignifizierung und Selektivität haben. Die NaOH-Konzentration in der Kochlauge ist der entscheidende Parameter für den erwünschten Effekt der Delignifizierung sowie für den unerwünschten Effekt des Kohlenhydratabbaus. Die Zugabe von Natriumsulfit wirkt sich grundsätzlich positiv aus: Die Kohlenhydrate werden stabilisiert und die Delignifizierung gefördert. Zudem wird eine höhere Alkalinität der Kochlauge ohne negative Nebeneffekte ermöglicht, wodurch sich die Kochdauer verkürzt. Das Chemikalienverhältnis ( $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ ) ist aufgrund der Wechselwirkung zwischen NaOH-Einsatzmenge und Temperatur stark von der Temperatur abhängig. Durch Temperaturerhöhung werden die im Aufschlussprozess ablaufenden Reaktionen stark beschleunigt. Es ist empfehlenswert, den Chemikalieneinsatz in Abhängigkeit von der Temperatur festzulegen, was

für den Aufschluss von *E. globulus* mit Hilfe eines statistischen Versuchsprogrammes durchgeführt wurde. Die optimalen Bedingungen lauten: 14,5% NaOH, 8,9% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (Gesamtchemikalieneinsatz 23,4%, Chemikalienverhältnis Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/NaOH: 38/62) und 150 min Kochdauer bei 155°C maximaler Kochtemperatur. Im Vergleich zum Kraftverfahren erfordert das ASA-Verfahren einen höheren Chemikalieneinsatz und eine längere Kochdauer. Durch Verschärfung der Kochparameter, z.B. Erhöhung der Temperatur kann man die Aufschlussdauer des ASA-Verfahrens verkürzen und der des Kraftverfahrens angleichen. Es kommt jedoch zu einem Verlust an Selektivität. Eine spätere Zugabe der NaOH-Einsatzmenge (alkalisplitting) hatte beim Aufschluss von *E. globulus* und *E. nitens* einen positiven Effekt. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Alkali bei Erreichen der Maximaltemperatur zugegeben wurde. Bei *E. nitens* scheint es jedoch sinnvoll, die Alkalicharge zwischen Beginn des Aufschlusses und Erreichen der Maximaltemperatur aufzuteilen, wie dies Rose (2003) beim Aufschluss von Fichtenholz festgestellt hat. Es sollte allerdings, wie bei *E. globulus*, erst eine Optimierung des Aufschlusses durchgeführt werden. Sowohl beim Kraft- als auch beim ASA-Verfahren ist *E. nitens* schwerer als *E. globulus* aufzuschließen. *E. nitens* benötigt sowohl in der Kochung als auch in der Bleiche schärfere Bedingungen.

Es ist zu erwarten, dass der Ersatz von *E. globulus* durch *E. nitens* bzw. die Erhöhung des *E. nitens*-Anteils in einem Eukalyptusgemisch (wie in der industriellen Anwendung in Chile üblich), genau wie beim Kraftaufschluss Reyes (2005), auch beim ASA-Verfahren den Aufschluss erschweren wird. Der höhere Hemicelluloseanteil erschwert in der Sauerstoffstufe die Delignifizierung und die Bleiche des ASA-Zellstoffs. Dieser Nachteil kann jedoch durch eine intensivere Delignifizierung während der Kochung kompensiert werden, da die Selektivität des ASA-Verfahrens auch in der Endphase des Aufschlusses noch sehr hoch ist. Die höhere Selektivität des ASA-Verfahrens ist ein Vorteil gegenüber dem Kraft-Aufschluss. So wurden z.B. Stoffe aus *E. globulus* mit einer sehr niedrigen Kappazahl von ca. 11-12 bei einer akzeptablen Viskosität hergestellt.

Die Herstellung von Hochausbeutezellstoff mit Sulfitlösungen aus *E. globulus* wurde im zweiten Teil dieser Arbeit intensiv untersucht. Bei der Anwendung von Laubhölzern für die Produktion von Hochausbeutefaserstoffen stellt die Verbesserung der Festigkeitseigenschaften des Stoffes die größte Herausforderung dar. Zudem spielt die Bleichbarkeit und die Weißgradstabilität der Faserstoffe eine wichtige Rolle.

Der Aufschluss von *E. globulus* mit einer Neutralsulfitlösung brachte vielversprechende Ergebnisse. Das NSSC-Verfahren wurde hier leicht modifiziert (NS-Verfahren). Im Gegensatz zum Standardverfahren wurde das NSSC-

Verfahren hier ohne alkalischen Puffer durchgeführt. Es wurden Faserstoffe mit Ausbeuten zwischen 72 und 85% und ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften hergestellt. Zudem lassen sich die Faserstoffe in einer Q/P/FAS Bleichsequenz auf einen Weißgrad von ca. 85% ISO bleichen.

Bei der Untersuchung der Auswirkung der Aufschlussparameter auf das Ergebnis wurde festgestellt, dass ein Abfall des pH-Wertes unter 6,0 einen negativen Effekt auf die Ausbeute und den Weißgrad des Stoffes hat. Die Einstellung des End-pH-Wertes erfolgte hier durch Mehreinsatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , anstatt wie üblich  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  einzusetzen, was einen höheren Weißgrad und eine bessere Bleichbarkeit des Stoffes zur Folge hatte. Für *E. globulus* ergab sich eine erforderliche Mindestmenge an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  von 16,5% bezogen auf atro Holz, um die Kochlauge auf einen End-pH-Wert von über 6,0 zu puffern. Eine weitere Erhöhung des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatzes hat nur noch einen geringen Effekt auf die Aufschlussergebnisse. Aufgrund der Abhängigkeit des pH-Wertes vom  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz nimmt die Ausbeute mit zunehmendem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz zu. Reicht der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz bei einem Aufschluss nicht aus, nehmen die Festigkeiten des Faserstoffes erheblich ab und die Selektivität sinkt. Hierbei bestätigt sich, dass die Festigkeitseigenschaften im Wesentlichen vom Delignifizierungsgrad des Stoffes abhängen. Die Delignifizierung erfolgte durch die Sulfonierung des Lignins. Daher steht auch der Sulfonierungsgrad des Faserstoffes mit dessen Festigkeiten in Verbindung. Es ist hier empfehlenswert, den Aufschluss bei einer höheren Chemikalienkonzentration bzw. mit höherem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz durchzuführen, um gute Werte für Festigkeiten und Weißgrad zu erhalten. Der auf die Ausbeute bezogene Sulfitverbrauch ist für  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsätze zwischen 16 und 34% in der Anfangsphase nahezu identisch. Gegen Ende der Anfangsphase liegt die Ausbeute bei ca. 85% und die Festigkeiten erreichen nahezu ihre Höchstwerte. Bei diesen Stoffen ist der Energiebedarf für die Mahlung relativ gering. Bei niedrigerem Chemikalieneinsatz werden die Ausbeute und die physikalischen Eigenschaften des Stoffes verringert, zudem steigt der Energiebedarf für die Mahlung.

Durch die topochemische Untersuchung des Aufschlussverlaufes wurde festgestellt, dass die Delignifizierung bei den angewandten Kochbedingungen vornehmlich in der Mittellamelle erfolgt, was durch die leichte Verschiebung des pH-Wertes in den sauren Bereich während des Aufschlusses zu erklären ist. Dies verursacht die verbesserten Festigkeitseigenschaften dieser Faserstoffe. Während des Aufschlusses wird mehr  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  verbraucht als für die Sulfonierung des Lignins notwendig ist. Der Sulfonierungsgrad des Faserstoffes nach der Kochung erklärt nicht den gesamten Verbrauch an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Bezüglich der Optimierung des Sulfitverbrauchs wären weitere Untersuchungen erforderlich.

Zum Abschluss seien noch einmal die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit erwähnt:

- Das ASA-Verfahren ist in der Lage, Vollzellstoff aus *E. globulus* und *E. nitens* mit gleichwertigen Eigenschaften wie Stoffe nach dem Kraftverfahren herzustellen. Es stellt somit eine ernsthafte Konkurrenz zum Kraftverfahren dar.
- Die Anwendung neutraler Sulfitlösung zur Herstellung von Hochausbeutezellstoff aus *E. globulus* liefert viel versprechende Ergebnisse. Aufgrund der ausgezeichneten Werte für Weißgrad und Festigkeiten wird es möglich, Papiere mit einem breiten Anwendungsspektrum aus reinem Hochausbeutezellstoff herzustellen.

# Literaturverzeichnis

- AHMED, A., KOKTA, B. V. und CARRASCO, F.; 1995; Ultra-high-yield pulping of Eucalyptus globulus: Influence of impregnation chemicals; Cellulose Chemistry and Technology; 29(6): 725–735.
- AKIM, L. G., COLODETTE, J. L. und ARGYROPOULOS, D. S.; 2001; Factors limiting oxygen delignification of kraft pulp; Canadian Journal of Chemistry-*Revue Canadienne de Chimie*; 79(2): 201–210.
- AREA, M., FELISSIA, F., J., C., NUÑEZ, C. und A., V.; 2004; Estudio comparativo de especies de eucalyptus y su respuesta al pulpado NSSC; in: III congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel. Cordoba, España.
- AREA, M. C., FELISSIA, F. E., VENICA, A. und VALADE, J. L.; 2001; NSSC process optimization, part I: Pulping, pulps, and spent liquors; Tappi Journal; 84(4): 65–65.
- BASU, S., KRAUSE, T. und SCHURZ, J.; 1974; Delignification Kinetic Studies Of NSSC Pulping And Its Correlationship With H-Factor For Pulp Scheduling; *Holzforschung*; 28(4): 121–130.
- BIASCA, K. L.; 1989; A study of the kinetics of delignification during the early stage of alkaline sulfite anthraquinone pulping; Dissertation; GeorgiaTech, Institute of Paper Science and Technology.
- BLECHSCHMIDT, J., WURDINGER, S. und ZIESENIS, G.; 1991; One-stage and multi-stage bleaching of high-yield-pulps with peroxide and formamidine-sulfonic acid; *Das Papier*; 45(5): 221–225.
- BÖRAS, L. und GATENHOLM, P.; 1999; Surface Properties of Mechanical Pulps Prepared under Various Sulfonation Conditions and Preheating Time; *Holzforschung*; 53(4): 429–434.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- BURTON, J. T., CAMBELL, L. L. und DONNINI, G. P.; 1987; Improving hydrogen-peroxide bleaching of mechanical pulp - The effect of silicate dose and other additives; *Pulp Pap. Mag. Can.*; 88(6): 144–147.
- CAMERON, D. W., JESSUP, B., NELSON, P. F., RAVERTY, W. D., SAMUEL, E. und VANDERHOEK, N.; 1981; The response of pines and eucalyptus to NSSC-AQ pulping.; in: ISWPC, Stockholm, Ekman-Days, Vol. 2; 64–71.
- CASEY, J.; 1980; *Pulp and Paper Chemistry and Tchnology.*; John Wiley & Sons.
- CHAI, X. S., ZHU, J. Y. und LI, J.; 2001; A simple and rapid method to determine hexeneuronic acid groups in chemical pulps; *Journal of Pulp and Paper Science*; 27(5): 165–170.
- CHARI, N. C. S.; 1968; Kinetic Study Of Neutral Sulfitte Pulping Of Aspen Chips; *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*; 7(3): 372–377.
- CHEN, H. T., FUNAOKA, M. und LAI, Y. Z.; 1994; The influence of anthraquinone in sulfite delignification of norway spruce. 2. Phenolic hydroxyl group formation; *Holzforschung*; 48: 140–145.
- CHIDESTER, G., KELLER, E. I. und SANYER, N.; 1969; *Pulp and Paper Manufacture*; McGraw-Hill Book Company.
- COLODETTE, J., GOMEZ, C., RABELO, M. und EIRAS, K.; 2005; Progress in eucalyptus Kraft Pulp Bleaching; in: *II Coloquium Internacional sobre celulosa kraft de eucalipto.*
- COSTA, M. und COLODETTE, J.; 2007; The Impact of kappa number composition on eukalyptus kraft pulp bleachability; *Brazilian Journal of Chemical Engineering*; 24: 61–67.
- DANEULT, C. und LEDUC, C.; 1995; Bleaching Efficiency Of Formamidine Sulfinic Acid (FAS) In Comparison To Hydrosulfite, Borohydride, And Peroxide In One And two Stages; *Tappi Journal*; 78(7): 153–160.
- DENCE, C. W. und REEVE, D. W.; 1996; *Pulp bleaching - principles and practice*; Tappi Press.
- EAGLE, A. J. und MCDONOUGH, T. J.; 1988; A Kinetic-Study Of High-Yield AQ-Sulphite Pulping Of Loblolly-Pine; *Appita Journal*; 41(2): 141–145.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- ENGSTRAND, P., HAMMAR, L.-A. und HTUN, M.; 1985; The kinetics of sulphonation reactions on norwegian spruce; in: 3rd ISWPC, Vancouver.
- EVTUGUIN, D. und NETO, P.; 2007; Recent Advances in Eucalyptus wood chemistry: Structural features through the prism of technological response; in: 3th Internatioal colloquium on eucalyptus pulp, Belo Horizonte Brazil.
- FAIX, O.; 2004; Grundlage der Holzchemie. Vorlesungsskriptum; Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft.
- FENGEL, D. und WEGENER, G.; 1984; Wood Chemistry - Ultrastructure, Reactions; Walter de Gruyter, Berlin, Germany.
- FERGUS, B. J. und GORING, D. A. I.; 1969; The topochemistry of delignification in kraft and neutral sulphite pulping of birch wood; Pulp Pap. Mag. Can.; 19. September: 65–73.
- FOELKEL, C.; 2007; The eucalyptus fibers and the kraft pulp quality requirements for paper manufacturing; Eucalyptus Online Book & Newsletter.
- GELLERSTEDT, G.; 1976; Reactions of lignin during sulfite pulping.; Svensk Papperstidning Nordisk Cellulosa; 79(16): 537–543.
- GELLERSTEDT, G., GIERER, J., PETTERSSON, E. L. und SZABOLIN, I.; 1976; Reaction of Lignin during neutral sulphite cooking.6. Reactions of intermediates of stilbene type; Justus Liebigs Annalen der Chemie; (11): 2021–2036.
- GIERER, J.; 1968; Über den chemischen Verlauf der Neutralsulfitkochung; Das Papier; 22(10A): 649–654.
- GIERER, J.; 1970; Reactions of lignin during pulping - a description and comparison of conventional pulping processes; Svensk Papperstidning; 73(18): 571–596.
- GIERER, J.; 1982; The chemistry of delignification, a general concept. II; Holzforschung; 36(2): 55–64.
- GIERER, J.; 1985; Chemistry of delignification .1. General concept and reactions during pulping; Wood Sci. Technol.; 19(4): 289–312.
- GILARRANZ, M. A., SANTOS, A., GARCIA, J., OLIET, M. und RODRIGUEZ, F.; 2002; Kraft pulping of Eucalyptus globulus: Kinetics of residual delignification; Industrial & Engineering Chemistry Research; 41(8): 1955–1959.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- GONZALEZ-VILA, F., ALMENDROS, G., DEL RIO, J., MARTÍN, F., GUTIERREZ, A. und J., R.; 1999; Ease of delignification assessment of wood from different Eucalyptus species by pyrolysis (TMAH)-GC/MS and CP/MAS 13C-NMR; *J. anl. Appl. Pyrolysis*; 49: 295–305.
- GORING, D.; 1981; Some aspects of the topochemistry of lignin in softwoods and hardwoods; in: 1st ISWPC Stockholm; I1–I10.
- HARTLER, N.; 1978; Extended delignification in kraft cooking - a new concept; *Svensk Papperstidning*; 81(15): 483–484.
- HE, P. und LAI, Y.; 1986; Influence of sulfite on the effectiveness of anthraquinone in soda pulping; *Tappi Journal*; 12: 89–90.
- HEITNER, C. und HATTULA, T.; 1988; Ultra High yield Pulping VI. The Effect of Sulfonation On The Development Of Fiber Properties; *J. Pulp Pap. Sci.*; 14(1): J6–J11.
- IGARTÚA, D., MONTEOLIVA, S., MONTERUBBIANESI, M. und VILLEGAS, M.; 2003; Basic density and fibre length at breast height of Eucalyptus globulus ssp. globulus for parameter prediction of the whole tree; *IAWA Journal*; 24(2): 173–184.
- INFOR; 2005; El sector Forestal Chileno en una mirada; *Technischer Bericht*; Intituto Forestal.
- INFOR; 2006; Superficie de plantaciones forestales IV A XI regiones actualización a diciembre de 2005; *Teknische artikle*; Instituto Forestal.
- INGRUBER, O. V.; 1985; Pulp and Paper Manufacture Vol. 4: Sulfite science and technology; Kapitel VIII, 24–49; *The Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI/CPPIA)*.
- JACKSON, M., MOLDENIUS, S. und FALK, A., B. AND EDSTRÖM; 1987; The manufacture and end use potential of high yield pulp from eucalyptus; in: *Tappi International Mechanical Pulping Conference, Vancouver*; 29–36.
- JAYME, G. und TORGENSEN, H. F.; 1967; Toposchemie der Delignifizierung beim Aufschluss von Fichtenholz nach dem Sulfit- und Sulfatverfahren. Teil I: Ultraviolett-mikroskopische Untersuchungen an teilweise delignifiziertem Fichtenholz.; *Holzforschung*; 78(2): 126–132.
- JOHANSSON, B., MJÖBERG, J., SANDTRÖM, P. und TEDER, A.; 1984; Modified continuous kraft pulping - now a reality.; *Svensk Papperstidning*; 86(10): 30–35.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- KESKIN, A. und KUBES, G. J.; 1990; Kinetics Of neutral sulfite and neutral sulfite-anthraquinone pulping; *J. Pulp Pap. Sci.*; 16(5): J162–J168.
- KESKIN, A. und KUBES, G. J.; 1994; Kinetics of neutral sulfite semichemical And neutral sulfite semichemical-anthraquinone Pulping; *Journal of Wood Chemistry and Technology*; 14(1): 103–117.
- KETTUNEN, J. und REILAMA, I.; 1982; A case study-converting a kraft mill into a NS-AQ mill; *Tappi Journal*; 65(10): 63–67.
- KETTUNEN, J., VIRKOLA, N. E. und YRJALA, I.; 1979; Effect Of anthraquinone on neutral sulfite and alkaline sulfite cooking of pine; *Paperi ja Puu-Paper and Timber*; 61(11): 685–&.
- KLINGBERG, A.; 2007; Chemische Untersuchung von NSSC-Ablauge; *Technischer Bericht*; Universität Hamburg.
- KOCH, G. und KLEIST, G.; 2001; Application of scanning UV microspectrophotometry to localize lignins and phenolic extractives in plant cell walls.; *Holzforschung*; 52(6): 55–63.
- KOCH, G., ROSE, B., PATT, R. und KORDSACHIA, O.; 2003; Topochemical Investigation on delignification of *Picea abies* [L.]Karsten during Alkaline Sulfite(ASA) and Bisulfite Pulping by Scanning UV Microspectrophotometry; *Holzforschung*; 57(6): 611–618.
- KOJIMA, Y., ISAJI, S., YOON, S. und ONA, T.; 2008; Selection criteria of eucalyptus globulus Labill. for production of chemithermomechanical pulp; *Holzforschung*; 62: 71–76.
- KORDSACHIA, O.; 2002; Stand und Perspektiven der Schwarzlaugenvergasung; *IPW Science and Technology*; 10: 46–49.
- LEAL, S., PEREIRA, H., GRABNER, M. und R., W.; 2003; Clonal and site variation of vessels in 7-year-old eucalyptus globulus; *IAWA Journal*; 24(2): 185–195.
- LUNDQUIST, K.; 2001; Lignin Reaction in Neutral, Acid and Alkaline Media; in: 11th Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Nice/France; Band 1; 1–4.
- MACLEOD, J. M.; 1985; Alkaline Sulfite-Anthraquinone pulp from aspen; *Tappi Pulping Conference*; I: 479–485.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- MACLEOD, J. M. und FLEMING, B.; 1983; Delignification rates of alkaline-AQ processes; *Tappi Journal*; 12: 81–82.
- MARIANI, S., POBLETE, H., TORRES, M., FERNÁNDEZ, A. und MORALES, A.; 2005a; Caracterización física y química del eucaliptus nitens con la altura; II Colóquio Internacional sobre Celulosa Kraft de Eucalipto, Concepción-Chile.
- MARIANI, S., TORRES, M., FERNANDEZ, A. und MORALES, E.; 2005b; Variabilidad en sentido radial en Eucaliptus nitens y su efecto sobre Pulpa Kraft; *celuloseonline.com.br*.
- MASURA, V.; 1998; A mathematical model for neutral sulfite pulping of various broadleaved wood species; *Wood Science and Technology*; 32(1): 1–13.
- MELO, R., PAZ, J., SOLÍS, A. und CARRASCO, V.; 1991; Ensayos de pulpaje y blanqueo de eucaliptos (*Eucalyptus* spp.); *Celulosa y Papel*; 7(1): 10–19.
- MIRANDA, I. und PEREIRA, H.; 2002; Kinetics of ASAM and kraft pulping of eucalypt wood (*Eucalyptus globulus*); *Holzforschung*; 56(1): 85–90.
- MOE, S. T., RAGAUSKAS, A. J. und MCDONOUGH, T.; 1998; Extended Oxygen Delignification of High-yield Kraft pulp. Correlation between Residual Lignin Structures and Bleachability by Oxygen and Chlorine Dioxide; in: *International Pulp Bleaching Conference (Book 1)*, KCL, pp. 33–39.
- NETO, C., EVTUGUIN, D., PINTO, P., SILVESTRE, A. und FREIRE, C.; 2005; Chemistry of plantation eucalypts: Specificities and influence on wood and fibre processing; *Appita*; 431–438.
- NIEMZ, P., MARIANI, S. und TORRES, M.; 2004; Einfluss der hydrothermischen Behandlung von *Picea abies* (L.) Karsten und *Eucalyptus nitens* (Deane & Maiden) Maiden auf die chemische Zusammensetzung des Holzes; *Zürich. Schweiz Z für Forstwes.*; 155(12): 544–547.
- NORDEN, S. und TEDER, A.; 1979; Modified kraft proceses for softwood bleached-grade pulp.; *Tappi Journal*; 62(7): 49–51.
- OBROCEA, P. P., TEODORESCU, G. N. und OBROCEA, P.; 2005; Studies on NSSC-AQ pulping of aspen wood. I. Kinetic aspects; *Cellulose Chemistry and Technology*; 39(3-4): 247–252.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- OJANEN, E., TULPPALA, J. und VIRKOLA, N.; 1982; Neutral Sulphite anthraquinone (NS-AQ) cooking of pine and birch wood chips; *Paperi ja Puu*; 8: 453 – 464.
- PATT, R. und KORDSACHIA, O.; 1986; Herstellung von Zellstoffen unter Verwendung von alkalischen Sulfitlösungen mit Zusatz von Methanol.; *Das Papier*; 40(10A): V1–V8.
- PATT, R., KORDSACHIA, O. und FEHR, J.; 2006a; European hardwoods versus *Eucalyptus globulus* as a raw material for pulping; *Wood Science and Technology*; 40(1): 39–48.
- PATT, R., KORDSACHIA, O. und ROSE, B.; 2002; Progress in alkaline sulfite-AQ pulping (AS/AQ); in: : 7th International Conference on New Available Technologies SPCI Stockholm, June 2002: The World Pulp and Paper Week.
- PATT, R., KORDSACHIA, O. und ROSE, B.; 2006b; Modifizierter alkalischer Sulfitaufschluss.; *Wochenbl. für Papierfabrikation*; 14-15: 892–897.
- PATT, R., KORDSACHIA, O., SCHUBERT, H. und HAMMANN, M.; 1990; Actual Status of the ASAM-Process.; in: : *Eucepa Symp.* Stockholm.
- PEREDO, M., MORA, C. und M., R.; 2007; Efecto del espaciamento en la densidad básica y aptitud pulpable de la madera de *Eucalyptus nitens*; 3rd. International Colloquium on *Eucalyptus Pulp*, ICEP.
- POEHLER, E.; 1995; Chemische und mikroskopische Untersuchungen zum Delignifizierungsverlauf beim ASAM- und Kraftaufschluss.; Diplomarbeit; Universität Hamburg.
- PULS, J.; 1982; Chemical analysis for lignocellulosic residues; in: STRUB, A., CARTIER, P. und SCHLESER, G. (Hg.), *Energy from Biomass*; 863–867; Applied Science Publishers Ltd.
- RAUBENHEIMER, L. und EGGERS, S. H.; 1980; Zellstoffkochung mit Sulfit und Anthrachinon; *Das Papier*; 34 (10A): V119–V22.
- RENCORET, J., GUTIÉRREZ, A. und DEL RIO J.; 2007; Lipid and lignin composition of woods from different eucalypt species; *Holzforschung*; 61: 165–174.
- RESQUIN, F., L.E., B., DA SILVA, F., BRITO, O. und SANSIGOLO, C.; 2006; Wood Quality for kraft pulping of *eucalyptus globulus* origins planted in Uruguay; *Scientia Forestalis*; 72: 57–66.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- REYES, J.; 2005; Comportamiento del eucalipto nitens como especie pulpa-  
ble; Technischer Bericht; CMPC Celulosa S.A.
- DEL RIO, J., GUTIÉRREZ, A., HERNANDO, M., LANDÍN, P., ROMERO, J.  
und MARTÍNEZ, A.; 2005; Determining the influence of eucalypt lignin  
composition in paper pulp yields using Py-GC/MS; *J. Anal. Appl. Pyro-  
lysis*; 74: 110–115.
- RODRIGUEZ, J., MEIER, D., FAIX, O. und PEREIRA, H.; 1999; Determi-  
nation of tree to tree variation in syringyl/guaiacyl ratio of eucalyptus  
globulus wood lignin by analytical pyrolysis; *Journal of Analytical and  
Applied Pyrolysis*; 48(2): 121–128.
- ROSE, B.; 2003; Modifikation von alkalischen Sulfitverfahren zur Herstellung  
hochwertiger Zellstoffe; Dissertation; Universität Hamburg.
- RYDHOLM, S.; 1965; *Pulping Processes*; Interscience Publishers.
- SANBORN, K., I.B. UND SCHWIEGER; 1986; An evaluation of the sulfite-AQ  
pulp process; *Tappi Journal*; 69(8): 102–105.
- SANTOS, A., RODRIGUEZ, F., GILARRANZ, M. A., MORENO, D. und GAR-  
CIA OCHOA, F.; 1997; Kinetic modeling of kraft delignification of Eu-  
calyptus globulus; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 36(10):  
4114–4125.
- SETH, J. und PEGE, D. H.; 1988; Fiber properties and tearing resistance.;  
*Tappi Journal*; 71(2): 103–107.
- SHATALOV, A., EVTUGUIN, D. und NETO, C.; 1999; (2-O-D-  
Galactopyranosyl-4-O-methyl- $\alpha$ -D-glucurono)-D-Xylan from *Eucalyptus*  
globulus Labill; *Carbohydrate Research*; 320: 93–99.
- SHATALOV, A. und PEREIRA, H.; 2005a; Kinetics of polysaccharide degra-  
dation during ethanol-alkali delignification of giant reed - Part 1. Cellulose  
and xylan; *Carbohydrate Polymers*; 59(4): 435–442.
- SHATALOV, A. und PEREIRA, H.; 2005b; Kinetics of polysaccharide degra-  
dation during ethanol-alkali delignification of giant reed - Part 2. Minor  
carbohydrates and uronic acids; *Carbohydrate Polymers*; 61(3): 304–313.
- SIXTA, H.; 1998; Comparative Evaluation of Different Concepts of Sulfit-  
Pulping Technology; *Das Papier*; 5: 239–249.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- SIXTA, H.; 2006; Handbook of Paper and Board; Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA.
- SIXTA, H. und RUWKOWSKA, E.; 2007; Comprehensive kinetic study on kraft pulping of Eucalyptus globulus; O papel; 2: 54–67.
- SJÖSTRÖM, E.; 1993; Wood Chemistry Fundamentals and applications; Academic Press.
- SUCKLING, I. D.; 1989; The role of anthraquinone in sulphite-anthraquinone pulping; in: ISWPC, Raleigh. Proceedings; 503–510.
- SUNDHOLM, J.; 1999; Papermaking Science and Technology. Mechanical Pulping; Tappi Press.
- TAY, C. H., FAIRCHILD, R. S. und IMADA, S. E.; 1985; A Neutral Sulfite /SAQ Chemimechanical pulp for newsprint; Tappi J.; 68(8): 98–103.
- TAY, C. H., FAIRCHILD, R. S. und MANCHESTER, D. F.; 1984; Sulphite/-quinone pulping for production of chemimechanical pulp from jack pine; J. Pulp Pap. Sci.; 10(5): J134–J139.
- TCHEPEL, M. V., MCDONALD, J. D. und DIXON, T.; 2006; The effect of peroxide bleaching on the mechanical properties of black spruce fibres; J. Pulp Pap. Sci.; 32(2): 100–104.
- TIKKA, P., TULPPALA, J. und VIRKOLA, N.-E.; 1982; Neutral sulfite AQ pulping and bleaching of the pulps; in: International Sulfite Pulping Conference, Montreal, CPPA/TS; 11–21.
- TIKKA, P., VIRKOLA, N.-E. und WONG, A.; 1989; Heutige Perspektiven des Neutralsulfit Anthrachinon Verfahrens; Das Papier; 43(10A): V1–V7.
- TOVEN, K. und GELLERSTEDT, G.; 1999; Structural Changes of softwood kraft lignin in oxygen delignification and prebleaching.; in: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Proc. Vol 12. pp. 340-345.
- VENTORIM, G., OLIVERIRA, K., COLODETTE, G. und MOREIRA DA COSTA, M.; 2006; Effect of pulp kappa number, lignin and hexenuronic acid contents on oxygen delignification performance; Scientia Forestalis; 71: 87–97.
- VIA, B., STINE, M., SHUPE, T. und SO, C.; 2004; Genetic improvement of fiber Length and coarseness based on paper product performance and material variability - A review; IAWA Journal; 25(4): 401–414.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- VIRKOLA, N. E., PUSA, R. und KETTUNEN, J.; 1981; Neutral Sulfite AQ Pulping as an alternative to kraft pulping; *Tappi J.*; 64(5): 103–107.
- WANDEL, P.; 1990; Effect of quinone additives on neutral sulphite cooking of pine; *Paperi ja Puu - paper and Timber*; 72: 884–890.
- WANG, B.; 1994; A catalyzed chemimechanical-anthraquinone pulping; Dissertation; McGill University, Montréal, Canada.
- XIE, Y.; 2004; Difference of condensed lignin structures in eucalyptus species; *Nordic Pulp and Paper Research Journal*; 19 (1): 18–21.
- YAMAZAKI, N. und NAKANO, J.; 1972; On the formation of sulfonate Carbohydrates during various Sulfite Cookings; *Mokuzai gakkaischi*; 18 (2): 85–89.
- ZANUTTINI, M., CITRONI, M., MARTINEZ, M. J. und MARZOCCHI, V.; 1998; Chemimechanical pulping of poplar wood. Alkaline wood pretreatment at low temperature; *Holzforschung*; 52(4): 405–409.
- ZANUTTINI, M., MARZOCCHI, V., MOCCHIUTTI, P. und INALBON, M.; 2005; Deacetylation consequences in pulping processes; *Holz als Roh- und Werkstoff*; 63(2): 149–153.
- ZOU, H., GENCO, J. M., VAN HEININGEN, A., COLE, B. und FORT, R.; 2002; Effect of hemicellulose content in kraft brownstock on oxygen delignification; in: *Tappi Fall Conference & Trade Fair*.
- ZOU, H., LIUKKONEN, A., COLE, B., GENCO, J. und MILLER, W.; 2000; Influence of kraft pulping on the kinetics of oxygen delignification; *Tappi J.*; 83(2): 65–71.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Sulfonierungsgrad und seine Auswirkung auf den Erweichungs- temperatur des Lignins . . . . .	16
2.2	Einfluss des Sulfonierungsgrads auf die Papierrohichte . . . . .	17
2.3	Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit von Prozessvariablen . . . . .	17
2.4	Effektive kapillare Querschnittsfläche in Abhängig- keit vom pH-Wert . . . . .	18
2.5	Spezifischer Energieverbrauch . . . . .	19
2.6	Selektivität von NS-AQ und Kraft-Verfahren . . . . .	20
2.7	Effektivität von AQ beim NSSC- und alkalischen Sulfitaufschluss	21
2.8	Auswirkung des Sulfits beim Soda-AQ-Verfahren auf Zellstof- feigenschaften . . . . .	22
2.9	Einfluss des Alkalisplittings beim ASA-Aufschluss . . . . .	23
2.10	Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge . . . . .	24
2.11	Einfluss des pH Wertes auf Sulfit-Ionen Gleichgewicht . . . . .	25
2.12	Mechanismus der Peeling-Off-Reaktion . . . . .	26
2.13	Hauptstabilisierungsreaktion . . . . .	27
2.14	Alkalische Hydrolyse von Celluloseketten . . . . .	27
2.15	Oxidative Spaltung von Celluloseketten . . . . .	28
2.16	Entstehung von Sulfonsäurexylane . . . . .	29
2.17	Entstehung von Aldonsäure . . . . .	29
2.18	Spaltung der $\beta$ -Aryletherbindung . . . . .	30
2.19	Spaltung von $\alpha$ -Etherbindung . . . . .	31
2.20	Spaltung der $\beta$ -Aryl- Etherbindung bei veretheren phenoli- schen OH-Gruppen . . . . .	32
2.21	Abspaltung der Methoxylgruppe des Phenylpropans durch Sulfit	32
2.22	Bildung eines para-Chinonmethyde . . . . .	33
2.23	Spaltung einer $\beta$ -Aryl-Etherbindung beim Soda-Aufschluss . . . . .	34
2.24	Homolytische Spaltung von $\beta$ -Aryl-Etherbindungen bei Anwe- senheit von freien phenolischen OH-Gruppen . . . . .	35
2.25	Spaltung einer $\beta$ -Aryl-Etherbindung von veretherten phenoli- schen OH-Gruppen . . . . .	35

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

2.26	Fließdiagramm des Tampella-Rückgewinnungs-Systems . . . . .	36
2.27	Fließdiagramm des MTCI-Verfahrens . . . . .	38
4.1	Einfluss von Temperatur, Natriumhydroxid- und Sulfiteinsatz auf die Gesamtausbeute . . . . .	49
4.2	Einfluss von Temperatur, Natriumhydroxid- und Sulfiteinsatz auf den die Kappazahl . . . . .	50
4.3	Einfluss von Temperatur, Natriumhydroxid- und Natiumsulfiteinsatz auf die Viskosität . . . . .	51
4.4	Einfluss von Temperatur, Natriumhydroxid- und Natiumsulfiteinsatz auf den ASA-Aufschluss . . . . .	51
4.5	Einfluss der Temperatur bei ASA-Aufschlüssen . . . . .	52
4.6	Einfluss der Temperatur beim ASA-Aufschluss . . . . .	53
4.7	Zusammenhang zwischen Kappazahl, Ausbeute, Gutstoff, Splitteranteil und Viskosität . . . . .	54
4.8	Einfluss des Natriumsulfiteinsatzes auf Kappazahl, Ausbeute und Splitteranteil . . . . .	56
4.9	Einfluss des Natriumsulfiteinsatzes auf Kappazahl und Viskosität . . . . .	57
4.10	Zusammenhang zwischen Kappazahl, Gesamtausbeute, Gutstoff, Splitteranteil und Viskosität . . . . .	58
4.11	Einfluss des Gesamtchemikalieneinsatzes auf Gesamtausbeute, Gutstoff- und Splitteranteil . . . . .	59
4.12	Einfluss des Gesamtchemikalieneinsatzes auf Kappazahl und Viskosität . . . . .	60
4.13	Zusammenhang zwischen Kappazahl, Ausbeute, Gutstoff- und Splitteranteil und Viskosität . . . . .	61
4.14	Einfluss des $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ -Verhältnisses auf Gesamtausbeute, Splitteranteil, Kappazahl und Viskosität . . . . .	62
4.15	Einfluss der Kochdauer auf Ausbeute, Gutstoff- und Splitteranteil . . . . .	63
4.16	Einfluss der Kochdauer auf Kappazahl und Viskosität . . . . .	64
4.17	Einfluss des Alkalisplittings . . . . .	65
4.18	Einfluss des Restligningehaltes des Stoffes auf die Sauerstoffdelignifizierung . . . . .	70
4.19	Zuckeranalyse von <i>E. globulus</i> Zellstoff . . . . .	85
4.20	Zuckeranalyse von <i>E. nitens</i> -Zellstoff . . . . .	86
4.21	Festigkeitseigenschaften von <i>E. globulus</i> Zellstoff . . . . .	87
4.22	Festigkeitseigenschaften von <i>E. nitens</i> Zellstoff . . . . .	88
4.23	Einfluss des $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatzes und der Kochdauer auf die Ausbeute . . . . .	91

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

4.24 Einfluss des $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatzes und der Kochdauer auf den End-pH-Wert . . . . .	92
4.25 Ausbeute in Abhängigkeit von Kochdauer und End-pH-Wert des NS-Aufschlusses . . . . .	92
4.26 Ausbeute und Kappazahl des NS-Aufschlusses . . . . .	93
4.27 Weißgrad nach der Kochung . . . . .	94
4.28 Chemikalienverbrauch in Abhängigkeit vom Chemikalieneinsatz und der Ausbeute . . . . .	95
4.29 Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit von $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz . . . . .	97
4.30 Reißlängen der NS-Stoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad und von $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz bei einer Ausbeute um 85% . . . . .	98
4.31 Durchreißfestigkeit der NS-Stoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad und von $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz bei einer Ausbeute von 85% . . . . .	99
4.32 Reißlängen der NS-Faserstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad und von $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz bei einer Ausbeute um 81% . . . . .	100
4.33 Durchreißfestigkeit von NS-Faserstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad und vom $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz bei einer Ausbeute um 81% . . . . .	101
4.34 Entwicklung des Mahlgrades von NS-Faserstoffen in Abhängigkeit von Mahldauer und $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz bei einer Ausbeute von ca. 85% . . . . .	102
4.35 Entwicklung des Mahlgrades von NS-Faserstoffen in Abhängigkeit von Mahldauer und $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatz bei einer Ausbeute von ca. 81 % . . . . .	103
4.36 Reißlänge und Durchreißfestigkeit in Zusammenhang mit Sulfonierungsgrad . . . . .	104
4.37 Mahlgrad und Festigkeitswerte in Zusammenhang mit Sulfonierungsgrad . . . . .	105
4.38 Bleicheffekt in der P-Stufe in Abhängigkeit von Peroxideinsatz, Bleichdauer und Temperatur. . . . .	107
4.39 $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbrauch in Abhängigkeit von $\text{H}_2\text{O}_2$ -Einsatz, Zeit und Temperatur. . . . .	108
4.40 Einfluss des $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Einsatzes auf die FAS-Bleiche . . . . .	109
4.41 Einfluss des $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Einsatzes auf die FAS-Stufe. . . . .	110
4.42 Einfluss des Weißgrades nach der Kochung auf den Weißgrad nach der Bleiche . . . . .	112
4.43 Ausbeute des NS-Aufschlusses von <i>E. globulus</i> in Abhängigkeit von der Kochdauer. . . . .	113
4.44 Lignin- und Kohlenhydratabbau im NS-Aufschluss von <i>E. globulus</i> in Abhängigkeit von der Kochdauer. . . . .	114

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

4.45 Kohlenhydratabbau beim Aufschluss von <i>E. globulus</i> mit und ohne AQ in Abhängigkeit von der Kochdauer . . . . .	115
4.46 Restlignin (bezogen auf Holz) beim Aufschluss von <i>E. globulus</i> mit und ohne AQ in Abhängigkeit von der Ausbeute. . . . .	116
4.47 Selektivität des NS-Aufschlusses von <i>E. globulus</i> mit und ohne AQ. . . . .	117
4.48 Zusammensetzung der Kohlenhydratfraktion (bezogen auf das Ausgangsmaterial) nach Totalhydrolyse und Ligningehalt im Verlaufe eines NS-Aufschlusses von von <i>E. globulus</i> . . . . .	118
4.49 Zusammensetzung der Kohlenhydratfraktion in Bezug auf Mannose, Galaktose, Arabinose und Rhamnose (bezogen auf das Ausgangsmaterial) nach Totalhydrolyse im Verlauf eines NS-Aufschlusses von <i>E. globulus</i> . . . . .	119
4.50 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -Verbrauch in Abhängigkeit von der Kochdauer bei NS-Aufschlüssen mit und ohne AQ. . . . .	120
4.51 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -Verbrauch in Abhängigkeit von der Faserstoffausbeute	121
4.52 Delignifizierung des Holzes in Abhängigkeit vom Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> - Verbrauch. . . . .	122
4.53 Sulfonsäuregruppengehalt in Abhängigkeit von der Kochdauer.	123
4.54 Sulfonierungsgrad des Faserstoffes . . . . .	124
4.55 Prozentuale Veränderung des UV-Absorptionwertes der Zellwandschichten in Abhängigkeit von der Kochdauer . . . . .	127
4.56 Prozentuale Veränderung des UV-Absorptionwertes der Zellwandschichten in Abhängigkeit vom Delignifizierungsgrad . . .	128
4.57 Absorptionwerte des Linienscans im Bereich der Mittellamelle	129
4.58 Prozentuale Veränderung der UV-Absorptionswerte des Gefäßgewebes in Abhängigkeit von der Kochdauer. . . . .	130
4.59 UV-spektroskopische Darstellung des Zellquerschnittes . . . .	131
4.60 Weißgrad der Faserstoffe nach der Q/P/FAS-Sequenz . . . . .	132
4.61 Festigkeiten des Faserstoffs in Abhängigkeit von Ausbeute und Mahldauer. . . . .	133
4.62 Entwicklung des spezifischen Volumens und Mahlgrads des Halbzellstoffes in Abhängigkeit von Ausbeute und Mahldauer.	134
4.63 Feinanteil des Faserstoffes nach der Zerfaserung . . . . .	135
4.64 Morphologische Eigenschaften des Faserstoffes in Abhängigkeit der Ausbeute. . . . .	136
4.65 Auswirkung der Wiederverwendung der Ablauge auf Ausbeute, Weißgrad und Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -Verbrauch . . . . .	138
4.66 Auswirkung der Wiederverwendung der Ablauge auf pH-Wert und Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -Einsatz . . . . .	139

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

4.67 Reißlängen und Durchreißfestigkeits- Index in Abhängigkeit vom Mahlgrad und der Anzahl der Rezyklierungen. . . . .	140
4.68 Burst-Index und spezifisches Volumen in Abhängig- keit vom Mahlgrad und der Anzahl der Rezyklierungen. . . . .	141

# Tabellenverzeichnis

2.1	Hauptbestandteile von <i>E. globulus</i> . . . . .	11
2.2	Morphologische Eigenschaften von <i>E. globulus</i> Fasern . . . . .	13
3.1	Bereich der zu untersuchenden Faktoren . . . . .	41
3.2	Verwendete Aufschlusschemikalien . . . . .	43
4.1	Chemische Analyse des Rohmaterials . . . . .	47
4.2	Zuckeranalyse von <i>E. globulus</i> . . . . .	48
4.3	Aufschlussresultate von <i>E. nitens</i> . . . . .	67
4.4	Aufschlussresultate und Eigenschaften der ungebleichten <i>E. globulus</i> -Zellstoffe . . . . .	69
4.5	Bleiche von <i>E. globulus</i> ASA-Zellstoff O <sub>P</sub> -Stufe . . . . .	74
4.6	P-Endstufe der beiden <i>E. globulus</i> ASA-Zellstoffe . . . . .	75
4.7	Bleichbedingungen für den optimierten ASA-Aufschluss von <i>E. globulus</i> . . . . .	76
4.8	Optimierte Bleichresultate von ASA-Zellstoffen von <i>E. globulus</i> . . . . .	77
4.9	Optimierte Bleichresultate von ASA-Zellstoffen von <i>E. globulus</i> . . . . .	78
4.10	Optimierte Bleichresultate von ASA-Zellstoffen von <i>E. nitens</i> . . . . .	80
4.11	Vergleich von ASA- und Kraftaufschlüssen . . . . .	81
4.12	Bleichresultate von Kraftzellstoffen . . . . .	84
4.13	Bleiche von Halbzellstoff aus <i>E. globulus</i> mit und ohne Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . NaOH: 2,0%, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 3,0% . . . . .	108
4.14	Bleiche von Halbzellstoff in der Sequenz Q/FAS/P. Weißgrad nach der Q-Stufe 65,1% ISO. . . . .	111
4.15	UV-Spektroskopie bei der zeitlichen Untersuchung des NS-Aufschlusses von <i>E. globulus</i> . . . . .	127
4.16	Morphologische Eigenschaften von Vollzellstoffen aus <i>E. globulus</i> . . . . .	137

# Geräte und Software

## 1. JUMP 5.1

Das Programm JMP (Version 5.1 SAS institute Inc, Cary NC, 1989-1996) ist eine vielfältige Statistiksoftware, mit dem eine statistische Versuchplanung durchgeführt wurde. Außerdem bietet das Programm die Möglichkeit Versuchdaten zu analysieren. Es setzt Grafiken um, liefert die gesamte Statistik und präsentiert die Ergebnisse. Für mathematisch-statistische Analysen enthält es vielfältige Tools.