

**Modifikation von alkalischen Sulfidverfahren  
zur Herstellung hochwertiger Zellstoffe**

**Dissertation**

**Zur Erlangung des Doktorgrades  
an der Universität Hamburg  
Fachbereich Biologie**

**vorgelegt von  
Björn Rose  
aus Hamburg**

**Hamburg 2003**

Genehmigt vom  
Fachbereich Biologie der  
Universität Hamburg  
auf Antrag von Herrn Professor Dr. R. PATT  
Weitere Gutachter der Dissertation:  
Herr Professor Dr. J. BAUCH

Tag der Disputation: 11. Juli 2003

Hamburg, den 27. Juni 2003



Professor Dr. A. Frühwald  
Dekan

Die vorliegende Arbeit entstand am Ordinariat für Holztechnologie der Universität Hamburg im Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in der Zeit von März 2000 bis April 2003.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Patt für die Themenstellung und die Anleitung dieser Arbeit.

Herrn Dr. O. Kordsachia danke ich ganz besonders für seine ständige Diskussionsbereitschaft, die zahlreichen Ratschläge, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, und für die Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Dr. G. Koch danke ich für die UMSP-Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf des Aufschlusses und die kompetente Zusammenarbeit.

Herrn Dr. J. Odermatt und Herrn Dr. R. Lehnen danke ich für die fachlichen Diskussionen, sowie für die Anregungen zur Arbeit.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Holzchemie bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und wertvolle Unterstützung. Besonders bedanke ich mich bei Frau N. Erasmy, Frau C. Hamann, Frau C. Kühl, Frau M. Reisen, Frau I. Stichweh, Herrn W. Bartz und Herrn P. Eidam.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><i>Einleitung</i></b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><i>Allgemeiner Teil</i></b> .....	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Reaktionsmechanismen im alkalischen Sulfitaufschluss</b> .....	<b>3</b>
2.1.1	Eindringvorgang der Aufschlusslauge in den Hackschnitzel.....	3
2.1.2	Reaktionen der Kohlenhydrate im alkalischen Sulfitaufschluss.....	6
2.1.2.1	Reaktionen der Kohlenhydrate mit NaOH.....	7
2.1.2.2	Reaktionen der Kohlenhydrate mit Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> .....	9
2.1.3	Reaktionen des Lignins im alkalischen Sulfitaufschluss.....	10
2.1.3.1	Reaktionen des Lignins mit NaOH.....	10
2.1.3.2	Reaktionen des Lignins mit Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> .....	13
2.1.4	Reaktionen des Anthrachinons im alkalischen Sulfitaufschluss.....	17
2.1.5	Einfluss der Prozessparameter auf den alkalischen Aufschluss.....	17
2.1.5.1	Einfluss der Chemikalienmenge.....	18
2.1.5.2	Einfluss des pH-Wertes.....	18
2.1.5.3	Einfluss der Sulfitkonzentration.....	20
2.1.5.4	Einfluss der Temperatur.....	22
2.1.6	Topochemische Delignifizierung im alkalischen Aufschluss.....	23
<b>2.2</b>	<b>Technisch anwendbare alkalische Aufschlussverfahren</b> .....	<b>27</b>
2.2.1	Alkalischer Sulfitaufschluss.....	27
2.2.2	Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon (AS/AQ).....	28
2.2.3	Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol (ASAM).....	32
2.2.4	Das Kraftverfahren.....	35
2.2.4.1	Prozessablauf des Kraftaufschlusses.....	36
2.2.5	Modifizierte Kraftprozesse.....	37
2.2.5.1	Kontinuierliche Prozesse.....	40
2.2.5.2	Batch-Prozesse.....	44
2.2.5.3	Modifizierung durch die Zugabe von Additiven.....	47
<b>3</b>	<b><i>Spezieller Teil - Ergebnisse und Diskussion eigener Untersuchungen</i></b> .....	<b>49</b>
<b>3.1</b>	<b>Charakterisierung der Rohstoffe</b> .....	<b>49</b>
<b>3.2</b>	<b>AS/AQ-Auflüsse von Fichtenholz</b> .....	<b>50</b>
3.2.1	Einfluss des Chemikalienverhältnisses.....	50
3.2.2	Einfluss der Chemikalieneinsatzmenge.....	55
3.2.3	Einfluss der Aufschlussdauer.....	57
3.2.4	Einfluss der Aufschlussbedingungen auf die Zellstofffestigkeiten.....	63

<b>3.3</b>	<b>ASA-Aufschlüsse von Fichten- und Kiefernholz.....</b>	<b>71</b>
3.3.1	Einfluss des Alkalisplittings bei 175°C .....	72
3.3.2	Einfluss des Alkalisplittings bei 170°C .....	81
3.3.3	Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge .....	84
3.3.4	Zeitlicher Verlauf des ASA-Aufschlusses von Fichtenholz .....	86
3.3.5	Einfluss des Anthrachinons.....	92
3.3.6	Einfluss der Aufschlusstemperatur .....	93
3.3.7	Einfluss der Gesamtchemikalienmenge .....	96
3.3.8	Restalkalibestimmung und Ablaugenuntersuchung.....	98
<b>3.4</b>	<b>Topochemische Delignifizierung im ASA-Aufschluss von Fichtenholz .....</b>	<b>101</b>
<b>3.5</b>	<b>ASA-Aufschlüsse von Buchenholz.....</b>	<b>106</b>
3.5.1	Voruntersuchungen bei 170°C und 175°C.....	106
3.5.2	Einsatz von Natriumcarbonat als Alkaliquelle.....	109
3.5.3	Optimierung der ASA-Aufschlüsse von Buchenholz .....	110
3.5.3.1	Einfluss der Aufschlusstemperatur und des Chemikalienverhältnisses.....	110
3.5.3.2	Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge auf 25% .....	113
3.5.3.3	Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge auf 22,5-20% .....	116
3.5.3.4	Einfluss des Flottenverhältnisses .....	117
3.5.4	Einfluss des Alkalisplittings beim ASA-Aufschluss von Buchenholz .....	119
3.5.5	Zeitlicher Verlauf des ASA-Aufschlusses von Buchenholz .....	124
<b>3.6</b>	<b>ASA-Aufschlüsse von Eukalyptusholz .....</b>	<b>128</b>
<b>3.7</b>	<b>Vergleichskochungen nach dem Kraftverfahren .....</b>	<b>132</b>
<b>3.8</b>	<b>Bleiche von ASA-Zellstoffen .....</b>	<b>134</b>
3.8.1	Bleiche von ASA-Fichtenzellstoffen .....	134
3.8.1.1	Optimierung der Bleichbedingungen in der O-Bleichstufe .....	134
3.8.1.2	Optimierung der Bleichbedingungen in der OP-Bleichstufe .....	136
3.8.1.3	Optimierung der Bleichbedingungen in der P-Bleichstufe .....	140
3.8.2	Bleiche von ASA-Buchenzellstoffen .....	142
3.8.2.1	Optimierung der Bleichbedingungen in der O-Bleichstufe .....	142
3.8.2.2	Optimierung der Bleichbedingungen in der OP- und P-Bleichstufe.....	145
3.8.3	Bleiche von ASA-Eukalyptuszellstoffen .....	148
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil - Material und Methoden.....</b>	<b>151</b>
<b>4.1</b>	<b>Untersuchungen am Rohstoff .....</b>	<b>151</b>
<b>4.2</b>	<b>Durchführung der Kochungen .....</b>	<b>152</b>
<b>4.3</b>	<b>Untersuchungen am Zellstoff.....</b>	<b>153</b>
<b>4.4</b>	<b>Analyse der Ablauge .....</b>	<b>155</b>

---

4.5	Durchführung der Bleiche .....	155
4.6	UV-spektroskopische Untersuchungen .....	156
5	Zusammenfassung.....	158
6	Literaturverzeichnis.....	163
7	Anhang.....	187

## Abkürzungen

AHQ	Anthrahydrochinon
AQ	Anthrachinon
AS	Alkalischer Sulfitaufschluss
AS/AQ	Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon
ASA	Modifizierter Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon
ASAM	Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol
BLI	Black Liquor Impregnation
CBC	Continuous Batch Cooking
cN	Zentinewton
CTMP	Chemo-thermo-mechanical Pulp
DP	Degree of Polymerisation
DTPM	Diethylentriaminpentaessigsäure
DTPMPA	Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure
ECF	Elemental Chlorine Free
EMCC	Extended Modified Continuous Cooking
h	Stunde
ITC	Isothermal Cooking
km	Kilometer
MCC	Modified Continuous Cooking
min	Minute
NS/AQ	Neutral-Sulfitaufschluss mit Anthrachinon
NSSC	Neutral Sulfite Semichemical Pulp
O	Sauerstoffstufe
OP	Peroxid verstärkte Sauerstoffstufe
P	Peroxidstufe
pH <sub>A</sub>	Anfangs-pH
pH <sub>E</sub>	End-pH
Q	Komplexbildnerstufe
RDH	Rapid Displacement Heating
SR	Schopper-Riegler
TCF	Total Chlorine Free
THAQ	Tetrahydro-Anthrachinon
T <sub>max</sub>	Maximale Aufschlusstemperatur

## 1 Einleitung

Die Zellstoffherstellung in Deutschland erfolgt primär nach dem sauren Sulfitverfahren. Eine Ausnahme hiervon stellt das Zellstoffwerk Rosenthal in Blankenstein/Thüringen dar. Dieses Zellstoffwerk wurde im Jahr 2000 vom sauren Magnesiumbisulfit- auf das Kraftverfahren umgestellt. Die Nachteile des sauren Sulfitverfahrens gegenüber dem Kraftverfahren sind die geringeren Zellstofffestigkeiten sowie das eingeschränkte Holzartenspektrum (SIXTA 1998). Die Rohstoffbeschränkung führt dazu, dass in Deutschland nahezu ausschließlich Fichten- und Buchenholz zur Zellstoffherstellung eingesetzt wird (PATT und KORDSACHIA 2000, KORDSACHIA 2001). Da die Zellstoffproduktion nach dem sauren Sulfitverfahren kostengünstiger ist als nach dem Sulfatverfahren und die Werke größtenteils integriert arbeiten, sind die deutschen Zellstoffwerke zur Zeit in der Lage profitabel zu arbeiten. Aufgrund der Überalterung der bestehenden Anlagen und der verstärkten Investitionen im Bereich des Kraftverfahrens (MERCER 2003) werden die Sulfitzellstoffwerke voraussichtlich nicht mehr lange konkurrenzfähig sein. Dies bedeutet, dass ein dringender Handlungsbedarf für die betroffenen Zellstoffwerke besteht. Als Alternative bietet sich die Umstellung auf ein neues und leistungsfähigeres Produktionsverfahren an.

Alkalische Verfahren, wie das Kraftverfahren und das industriereife ASAM-Verfahren (Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol), können alle in Deutschland vorkommenden Holzarten zu hochfesten Zellstoffen aufschließen (PATT und KORDSACHIA 1986, KORDSACHIA und PATT 1987, SCHUBERT et al. 1990, KORDSACHIA et al. 1989 und 1990). Die Umrüstung eines Sulfitzellstoffwerkes auf diese Verfahren ist jedoch mit erheblichen Investitionen verbunden. So betragen die Kosten der Umstellung des Zellstoffwerkes Rosenthal auf das Kraftverfahren ca. 300 Mio. Euro (APR 1998). Bei einer Umrüstung auf das Kraftverfahren besteht zudem die Gefahr, dass eine Geruchsbelästigung durch reduzierte Schwefelverbindungen auftreten könnte. Dies erschwert trotz der deutlich fortgeschrittenen Prozesstechnik die Umrüstung eines Sulfit-Zellstoffwerkes auf das Sulfatverfahren in dichtbesiedelten Gebieten. Die industrielle Umsetzung des ASAM-Verfahrens ist ebenfalls schwierig. Aufgrund des Methanoleinsatzes und der hohen Temperaturen entstehen sehr hohe Kocherdrücke von bis zu 14 bar. Zusätzlich müssen alle Anlagenteile, in denen Methanol eingesetzt wird, explosionsgeschützt ausgelegt sein (SCHUBERT et al. 1993).

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Aufschlussverfahrens, welches in der Lage ist, das in Deutschland vorliegende Holzartenspektrum zu nutzen, um Zellstoffe mit hervorragenden Eigenschaften zu erzeugen. Zusätzlich muss die Möglichkeit bestehen, das Aufschlussverfahren in die bestehenden Zellstoffwerke zu integrieren. Hierdurch kann die

wirtschaftliche Situation der deutschen Zellstoffindustrie erheblich verbessert werden. Alkalische Natriumsulfitverfahren sind in der Lage, hochfeste Zellstoffe bei hohen Ausbeuten zu erzeugen (INGRUBER et al. 1985). Die aus der Literatur bekannten Aufschlussvarianten weisen jedoch deutliche Nachteile gegenüber dem Kraftverfahren auf. Hierzu zählt primär die geringe Delignifizierungsleistung, die auch durch eine lange Aufschlussdauer und eine hohe Aufschlussstemperatur nicht wesentlich gesteigert werden kann. Dadurch sind herkömmliche alkalische Sulfitverfahren gegenüber dem Sulfatverfahren nicht konkurrenzfähig. Die Arbeiten von INGRUBER et al. (1985) deuten jedoch auf das hohe Potential des alkalischen Sulfitaufschlusses hin. Durch die Anhebung der Alkalinität der Aufschlusslauge kann die Delignifizierung deutlich gesteigert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die in der Kraftzellstoffindustrie weit verbreitete Technologie der *extended delignification* (HARTLER 1978, NORDEN und TEDER 1979, JOHANSSON et al. 1984, HERSCHMILLER 1997) im alkalischen Sulfitaufschluss zu nutzen, um die Selektivität des Aufschlusses zu steigern. Zusätzlich können die Erkenntnisse der TCF-Bleiche von ASAM-Zellstoffen genutzt werden, um die Zellstoffe aus dem alkalischen Sulfitaufschluss auf hohe Weißgrade zu bleichen. Der alkalische Sulfitaufschluss stellt somit die ideale Grundlage zur Entwicklung eines neuen Aufschlussverfahrens dar. Damit dieses Potential genutzt werden kann, muss jedoch die Wirkungsweise der Aufschlussparameter (Temperatur, Aufschlussdauer, Chemikalieneinsatzmenge und Chemikalienzusammensetzung) sowie der Einfluss der Prozessführung auf die Aufschlussresultate grundlegend untersucht werden. Dies ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## 2 Allgemeiner Teil

Die chemischen Hauptbestandteile des Holzes sind Cellulose, Hemicellulosen und Lignin. Im Verlauf der Biosynthese der Zellwand werden diese Gerüstsubstanzen polymerisiert und formen ein komplexes dreidimensionales Gefüge. In diesem Gefüge sind die Komponenten chemisch und physikalisch untereinander verbunden (TERASHIMA 1993). Neben diesen primären Holzbestandteilen liegen sekundäre Bestandteile in Form von organischen und anorganischen Verbindungen im Holz vor (FOSSUM et al. 1972). Die Verteilung der Holzbestandteile und ihre Zusammensetzung sind von der Holzart, der Holzstruktur und den Wuchsbedingungen des Baumes abhängig. Neben einer makroskopischen Verteilung der Gerüstsubstanzen (z. B. im Frühholz/Spätholz) liegt auch innerhalb der Zellwand eine unterschiedliche Verteilung der Gerüstsubstanzen vor (FENGEL 1969). Ziel eines Holzaufschlusses ist die Auflösung des Zellverbandes, so dass nach der Beendigung des Holzaufschlusses einzelne Strukturelemente vorliegen. Dazu wird das Lignin von der Cellulose und den Hemicellulosen getrennt, wobei der Kohlenhydratabbau minimiert werden muss. Das gelöste Lignin muss aus der Faser abtransportiert und mit der Ablauge aus dem Prozess ausgeschleust werden. Die Effektivität eines Holzaufschlusses hängt neben der Zugänglichkeit der Gerüstsubstanzen innerhalb der Zellwand von deren Reaktivität ab.

### 2.1 Reaktionsmechanismen im alkalischen Sulfitaufschluss

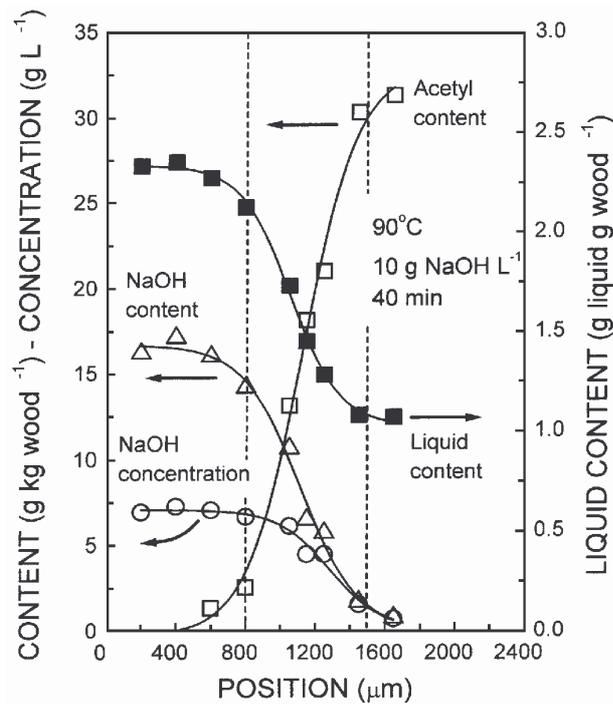
Im alkalischen Sulfitaufschluss werden Natriumhydroxid sowie Natriumsulfit als aktive Chemikalien eingesetzt. Als Katalysator fungiert Anthrachinon (AQ). Die Aufschlusschemikalien reagieren mit den einzelnen Komponenten der Holzmatrix in Abhängigkeit von Temperatur und Chemikalienkonzentration. Der verfahrenstechnische Ablauf des AS/AQ-Aufschlusses (alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon) gleicht dem des Standardkraftaufschlusses (siehe Abschnitt 2.2.4). Analog zum Kraftverfahren wird im AS/AQ-Aufschluss mit hohem NaOH-Anteil in der Aufschlusslauge gearbeitet. Dadurch ist es möglich, einen Teil der Reaktionsabläufe aus dem Kraftverfahren abzuleiten.

#### 2.1.1 Eindringvorgang der Aufschlusslauge in den Hackschnitzel

Der Eindringvorgang der Aufschlusslauge in die Hackschnitzel beginnt bereits während des Füllvorgangs des Kochers. Aufgrund des Eindringens der Hydroxid-Ionen in die Holzmatrix kommt es zu einer inter- und intrakristallinen Quellung der Cellulose verbunden mit einer partiellen Lösung der Hemicellulosen (CASEY 1980, SJÖSTRÖM 1993). Im weiteren

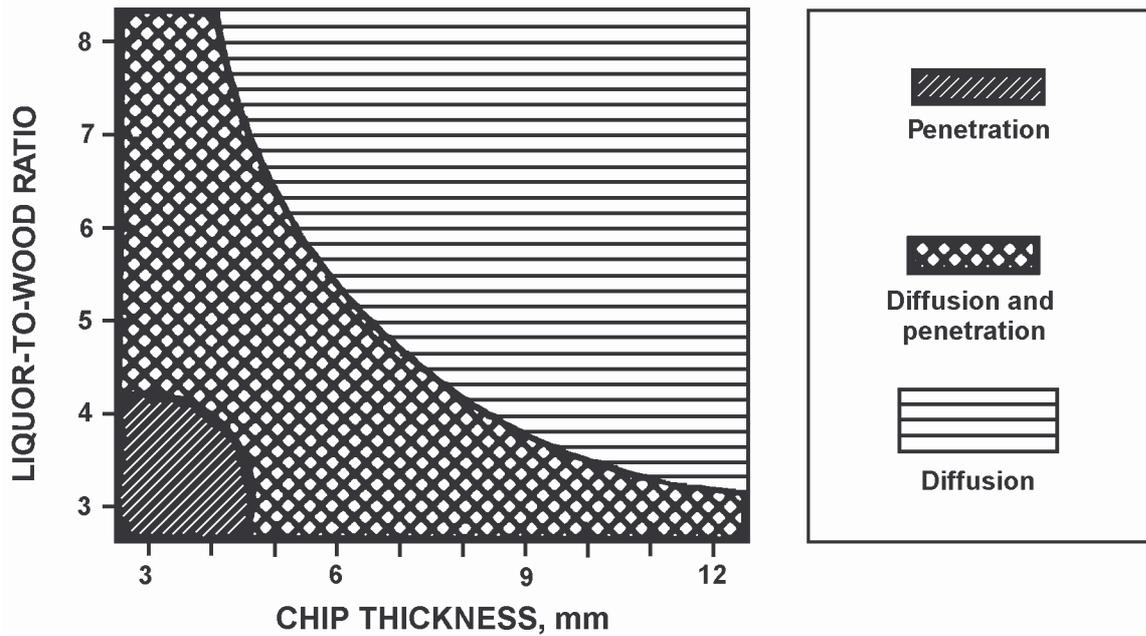
Verlauf des Aufschlusses wird die Porosität innerhalb der  $S_2$  durch die Lösungsvorgänge innerhalb der Holzmatrix erhöht (GUSTAFSON 1988). Dieses bewirkt eine Verbesserung des Laugentransportes sowie die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit (GORING 1981). Zusätzlich zu den Aufschlussbedingungen (Chemikalienkonzentration, Druck und Temperatur) ist der Eindringvorgang von den holzanatomischen Faktoren, der Hackschnitzeldicke und der Holzfeuchte abhängig (HARTLER und ONISKO 1962, AKHTARUZZAMAN und VIRKOLA 1979, TALTON und CORNELL 1987, GUSTAFSON et al. 1989, ROBERTSEN und LÖNNBERG 1991).

Die Chemikalien gelangen durch Penetration und Diffusion in den Hackschnitzel. Bei der Penetration dringt die Aufschlusslauge durch den steigenden Druckgradienten in das Aufschlussgut ein. Bei der Diffusion gelangen die gelösten Chemikalien aufgrund eines Konzentrationsgradienten in das Innere des Hackschnitzels (STONE und FÖRDERREUTHER 1956, AKHTARUZZAMAN und VIRKOLA 1979). Während des Aufschlusses überlagern sich beide Mechanismen. In Abhängigkeit vom Stadium des Holzaufschlusses und der Geometrie des Hackschnitzels unterteilen GUSTAFSON et al. (1989) den Eindringvorgang der Chemikalien in drei Abschnitte. Zu Beginn dringen die Hydroxid-Ionen direkt mit der Aufschlusslauge in die äußeren Bereiche des Hackschnitzels ein. Hierbei kommt es zur Quellung der Cellulosematrix und zu Reaktionen mit den Komponenten der Holzmatrix. Die intensiven Reaktionen der Aufschlusslauge mit den Hemicellulosen führt zu einem hohen Verbrauch der Hydroxid-Ionen (ZANUTTINI et al. 2000, ZANUTTINI und MARZOCCHI 2001). Da die Reaktionen bereits in der Aufheizphase sehr schnell ablaufen, ist der Verbrauch an Hydroxid-Ionen größer als die durch Diffusion transportierte Menge. Somit nimmt die NaOH-Konzentration in der Penetrationsfront kontinuierlich ab (Abbildung 1).



**Abbildung 1: NaOH- und Acetylgruppengehalt nach 40-minütiger Imprägnierung (10g/l NaOH-Lösung bei 90°C) von Pappelholz (ZANUTTINI et al. 2000)**

Im zweiten Abschnitt gelangen die Hydroxid-Ionen aufgrund des NaOH-Verbrauches zusätzlich zur Penetration durch Diffusion in die mittleren Bereiche des Hackschnittzels. Der Transport der Hydroxid-Ionen durch Diffusion verläuft deutlich langsamer als durch Penetration (STONE und FÖRDERREUTHER 1956). Im dritten Abschnitt sind die Hydroxid-Ionen in der Penetrationsfront vollends verbraucht, so dass sie ausschließlich durch Diffusion in das Hackschnitzelinnere gelangen. Die Gewichtung der einzelnen Abschnitte während des Aufschlusses hängt hierbei maßgeblich von der Hackschnitzeldicke und dem verwendeten Flottenverhältnis ab. In Abbildung 2 ist dieser Zusammenhang dargestellt.



**Abbildung 2:** Eindringmechanismus der Chemikalien in den Hackschnitzel in Abhängigkeit von der Hackschnitzeldicke und dem Flottenverhältnis (GUSTAFSON et al. 1989)

STONE (1957) konnte für Pappelholz (*Populus tremula*) eine direkte Abhängigkeit der Diffusion vom pH-Wert nachweisen. Unter alkalischen Bedingungen bewirkt die Quellung Zellwand die Angleichung der Diffusionsgeschwindigkeit in den drei anatomischen Hauptrichtungen. Ab einem pH-Wert von 13,5 sind die radiale und tangentielle Diffusion zu 80% an die longitudinale Diffusion angeglichen.

### 2.1.2 Reaktionen der Kohlenhydrate im alkalischen Sulfitaufschluss

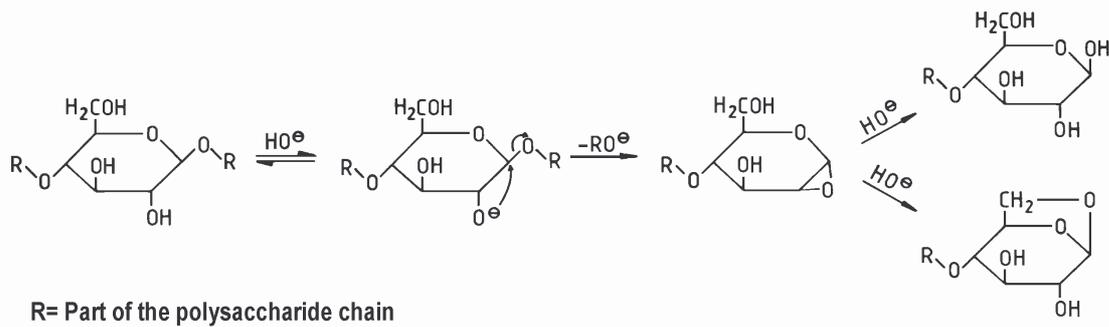
Die Kohlenhydrate der Zellwand setzen sich primär aus Cellulose und Hemicellulosen zusammen. Die Cellulose besteht aus  $\beta$ -D-Glucoseeinheiten, die linear über eine  $\beta$ -1,4-glykosidische Bindung miteinander verknüpft sind (FREUDENBERG 1928). In Abhängigkeit von der Holzart liegt der Cellulosegehalt der Gerüstsubstanz bei 40-50% (FENGEL und WEGENER 1989). Im Gegensatz zur Cellulose bestehen die Hemicellulosen aus kurzkettigen, teilweise verzweigten Polysacchariden. Der Gesamtanteil schwankt je nach Holzart zwischen 20 und 35% (ANNERGREN und RYDHOLM 1960, MEIER 1961, TIMELL 1964 und 1965, FENGEL 1983).

### 2.1.2.1 Reaktionen der Kohlenhydrate mit NaOH

Während des Aufheizvorganges erfolgt eine nahezu vollständige Durchdringung der Hackschnitzel mit der Aufschlusslauge. Die homogene Durchdringung der Hackschnitzel verringert den Splitteranteil und führt zu einer gleichmäßigen Zellstoffqualität (GUSTAFSSON et al. 1989, GULLICHSEN und SUNDQVIST 1995). Bereits während der Aufheizphase erfolgen Reaktionen zwischen der Aufschlusslauge und dem Holz. Das Hydroxid bewirkt die Quellung der Holzmatrix und die Lösung von niedermolekularen Kohlenhydraten (CASEY 1980, SJÖSTRÖM 1993). Im Gegensatz zur Cellulose werden die Hemicellulosen aufgrund der amorphen Struktur und des geringen Polymerisationsgrades von ca. 100-250 Einheiten relativ schnell fragmentiert und gelöst. Neben den Lösungsvorgängen kommt es zu Abbaureaktionen der Kohlenhydrate. Die Abbaugeschwindigkeit und der Abbaugrad sind zusätzlich zu den Prozessbedingungen von der Struktur der Kohlenhydrate abhängig (FENGEL und WEGENER 1989).

Während des Aufheizvorganges und des anschließenden Aufschlusses werden Cellulose und Hemicellulosen durch Peelingreaktionen abgebaut. Die Peelingreaktionen werden durch die Umlagerung der Aldose-Endgruppe zum alkalilabilen Ketose-Isomer initiiert (SJÖSTRÖM 1977). Das anschließend in der endständigen Glucoseeinheit gebildete 2,3-Endiol wird im Alkalischen über die  $\beta$ -Hydroxy-Eliminierung abgespalten. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis es zur Bildung einer alkalistabilen Carboxylgruppe kommt. Bei Kraftaufschlüssen werden so ca. 50-60 Einheiten durch das primäre Peeling abgespalten (CASEY 1980). Die Stabilisierungsreaktion durch Bildung von Metasaccharinsäure und anderen Aldonsäuren bietet einen Schutz vor einer weiteren Depolymerisation im alkalischen Milieu. Die abgespaltenen Glucoseeinheiten werden hauptsächlich zu Glucosaccharinsäure und zu 2,5-Dihydroxyvaleriansäure umgesetzt (SJÖSTRÖM 1977).

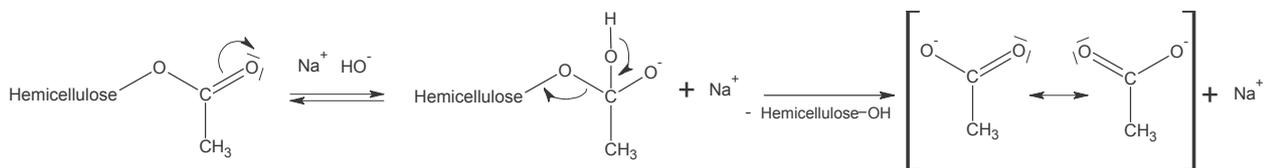
Mit weiterem Temperaturanstieg wird der Kohlenhydratabbau intensiviert. Ab einer Kochtemperatur von etwa 150°C (FENGEL und WEGENER 1989) bzw. 160°C - 180°C (CASEY 1980) setzt zusätzlich zum alkalischen Peeling die alkalische Hydrolyse der glycosidischen Bindungen ein. Die Spaltungsreaktion der alkalischen Hydrolyse (Abbildung 3) ist nicht auf einen reduzierenden Endbaustein der Cellulosekette beschränkt, sondern kann an jedem sterisch zugänglichen Punkt in der Cellulosekette ablaufen. Durch die Spaltung der Cellulosekette werden erneut reduzierende Endgruppen gebildet, an denen sekundäre Peelingreaktionen ablaufen können (SJÖSTRÖM 1993).



**Abbildung 3: Alkalische Hydrolyse von glycosidischen Bindungen (FENGEL und WEGENER 1989)**

Innerhalb der Gruppe der Hemicellulosen bestimmen zusätzlich strukturelle Unterschiede die Abbaugeschwindigkeit (HANSSON und HARTLER 1970). So weisen Xylane aufgrund einer speziellen Sequenz von vier verschiedenen Monosaccharid-Einheiten am reduzierenden Ende, sowie der 4-O-Methyl-Glucuronsäuren am C-2-Atom der Xylankette eine höhere Stabilität im Vergleich zu den Mannanen auf (JOHANNSSON und SAMUELSON 1977a, b, IVERSEN und LINDGREN 1983).

Neben der alkalischen Hydrolyse und den Peelingreaktionen erfolgen weitere Reaktionen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der jeweiligen Hemicellulosen. Hierbei werden die Substituenten abgespalten oder modifiziert. Zusätzlich können sich Teile der gelösten Hemicellulosen, insbesondere das Xylan, wieder auf der Faser anlagern (AXELSSON et al. 1962, HANSSON und HARTLER 1969, ENGSTRÖM et al. 1994b). Die Deacetylierung der Hemicellulosen im alkalischen Medium (Abbildung 4) erfolgt bereits während der Penetration der Aufschlusslauge in die Hackschnitzel und verläuft sehr schnell (ZANUTTINI et al. 1998, ZANUTTINI und MARZOCCHI 2001). Versuche an gemahlenem Pappelholz zeigten, dass unter milden Bedingungen das Holz bereits nach 15 Minuten nahezu vollständig deacetyliert war (ZANUTTINI et al. 1999).



**Abbildung 4: Abspaltung der Acetylgruppen der Hemicellulosen**

Während des alkalischen Aufschlusses werden Hexenuronsäuren durch die Demethoxylierung der 4-O-Methyl-Glucuronsäuren gebildet (EK et al. 2001). Der Hexenuronsäuregehalt ist hierbei von der Holzart und den Aufschlussbedingungen abhängig. Bei Nadelhölzern kommt

es in der Anfangsphase der Kochung zum raschen Anstieg des Hexenuronsäuregehaltes. Während des folgenden Aufschlusses nimmt der Hexenuronsäuregehalt wieder stetig ab (GUSTAVSSON und AL-DAJANI 2000). Bei Laubhölzern hingegen werden die Hexenuronsäuren auch während des Aufschlusses gebildet. Erst in der späten Endphase der Kochung nimmt der Hexenuronsäuregehalt der Zellstoffe durch den verstärkten Abbau der Xylankette wieder ab (CHAI et al. 2001, EK et al. 2001). Zusätzlich zur Reduzierung des Hexenuronsäuregehaltes durch den Abbau der Xylankette ist eine direkte Abspaltung der Hexenuronsäure von der Xylankette möglich (JOHANSSON und SAMUELSON 1977). Die Hexenuronsäuren haben neben den positiven Stabilisierungseigenschaften während des Aufschlusses jedoch negative Auswirkungen auf die anschließenden Prozessschritte. Sie bewirken eine Steigerung des Bleichchemikalienverbrauches und eine Verfälschung der Kappazahl (BUCHERT et al. 1995, SJÖSTRÖM 1998, VUORINEN et al. 1999).

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

Im alkalischen Sulfitaufschluss liegt die Schwefelkomponente in Form von Sulfit und Hydrogensulfit in der Aufschlusslauge vor. Während des Aufschlusses verringert sich der pH-Wert durch den stetigen Alkaliverbrauch. Mit fallendem pH-Wert nimmt der Anteil an Hydrogensulfit in der Aufschlusslauge zu. In Abbildung 5 ist die Konzentration der konjugierten Base des Sulfits in Abhängigkeit vom pH-Wert der Aufschlusslösung dargestellt.

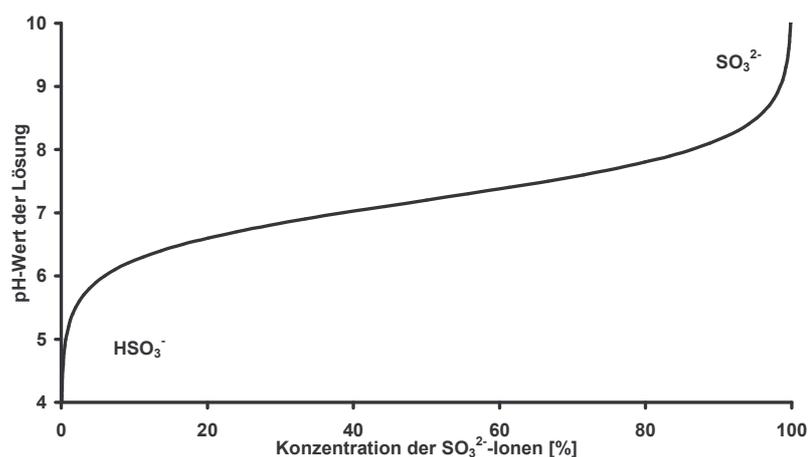


Abbildung 5: Konzentration der konjugierten Base des Sulfits

Die Sulfonierungsreaktionen an den Kohlenhydraten des Holzes erfolgen im alkalischen Aufschluss nur in sehr geringem Maße. YAMAZAKI und NAKANO (1972) konnten an Versuchen mit Holocellulose eine Abhängigkeit des Sulfonierungsgrades vom pH-Wert und von der Konzentration der Sulfitionen nachweisen. Ausgehend von pH 4 kam es zu einer

Abnahme der Sulfonierungsreaktionen bis zu einem pH-Wert von 6,5. Mit weiter steigendem pH-Wert der verwendeten Sulfitlösung nahm der Sulfonierungsgrad wieder zu. YAMAZAKI und NAKANO (1972) vermuten, dass durch die Quellung der Matrix eine verbesserte Zugänglichkeit der Holocellulose vorliegt, wodurch die Sulfonierung gesteigert wird. In der Aufschlusslauge erfolgen in geringem Maße Sulfonierungsreaktionen an den Zuckermonomeren. Nach HERRICK et al. (1975) entsteht durch die Addition eines Hydrogensulfit-Ions eine  $\alpha$ -Hydroxysulfonsäure. Eine Oxidation bei gleichzeitiger Reduktion von Hydrogensulfit zu Thiosulfat führt zur Bildung einer Aldonsäure. Untersuchungen von OHI et al. (1989) deuten darauf hin, dass durch eine Sulfitzugabe der oxidative Kohlenhydratabbau reduziert wird. Die Viskositäten von AS/THAQ-Zellstoffen lagen bei gleichem Aufschlussgrad über den Viskositäten von Soda-THAQ-Zellstoffen. Zusätzlich konnte der Viskositätsverlust in einer alkalischen Sauerstoffstufe durch die Zugabe von Sulfit reduziert werden.

### 2.1.3 Reaktionen des Lignins im alkalischen Sulfitaufschluss

Die Zusammensetzung sowie die Gesamtmenge des Lignins in der Zellwand hängen primär von der Holzart ab. So besitzen Laubhölzer 20-30% und Nadelhölzer 25-40% Lignin (FENGEL und WEGENER 1989). Innerhalb des Ligninmakropolymeren sind die Bausteine durch eine Vielzahl von Bindungen untereinander verknüpft. Der Hauptanteil der Bindungen kann nach ADLER (1977) in zehn Bindungstypen unterteilt werden. Die wichtigsten Bindungstypen beim Buchenholz sind die  $\alpha$ -O-4- und  $\beta$ -O-4-Bindungen mit ca. 65% sowie die  $\beta$ -1-Bindungen mit ca. 15%. Beim Fichtenholz liegt der  $\beta$ -O-4-Anteil bei 48% und der  $\alpha$ -O-4-Anteil bei 6-8%. Des Weiteren kommen 5-5-,  $\beta$ -5- und 4-O-5-Bindungen mit einem Anteil von insgesamt 10-12% vor. Eine Übersicht der Reaktionen des Lignins in Abhängigkeit von der Aufschlussart liefern GELLERSTEDT (1976), GIERER (1982a) und LUNDQUIST (2001).

#### 2.1.3.1 Reaktionen des Lignins mit NaOH

Aufgrund der im Prozess eingesetzten Chemikalien handelt es sich im Alkalischen um nucleophile Additions-, Ionisierungs- und Spaltungsreaktionen. Durch die Konzentration des Hydroxids wird die Art und der Ablauf der Reaktionen und somit die Aufschlussgeschwindigkeit maßgeblich bestimmt. In Abhängigkeit von der Hydroxid-Konzentration können die phenolischen und aliphatischen Hydroxylgruppen deprotoniert werden. Nucleophile Additionsreaktionen setzen Chinonmethid- oder Enol-Intermediäre voraus. Während des Aufschlusses können die am C $\alpha$  und C $\beta$  gebundenen Aryl-, Aroxy-

oder Alkyl-Substituenten abgespalten werden. Für den alkalischen Aufschluss lassen sich nach GELLERSTEDT (1976), GIERER (1980 und 1982a), LUNDQUIST (2001) folgende Reaktionen zusammenfassen:

#### **Spaltung der $\alpha$ -Aryl-Etherbindung bei freier phenolischer OH-Gruppe**

Im alkalischen Milieu wird die freie OH-Gruppe am C4 des Phenols deprotoniert. Die Abspaltung der Aroxysubstituenten erfolgt ausgehend von dem Phenolat-Ion über eine Chinonmethid-Zwischenstufe. Dieser Reaktionsablauf beginnt bereits in der Anfangsphase des Aufschlusses. Da in Abhängigkeit von der Holzart jedoch nur 6-8% der Bindungen im Lignin  $\alpha$ -Aryl-Etherbindungen sind, besitzt dieser Spaltungsmechanismus lediglich eine untergeordnete Rolle. Liegen keine weiteren C-C-Bindungen vor, wird das Lignin an dieser Stelle gespalten.

#### **Spaltung der $\alpha$ -Aryl-Etherbindung bei veretherter phenolischer OH-Gruppe**

Die  $\alpha$ -Aryl-Etherbindung ist bei nicht phenolischer OH-Gruppe im Alkalischen sehr stabil, da sich kein Chinonmethid-Intermediat ausbilden kann.

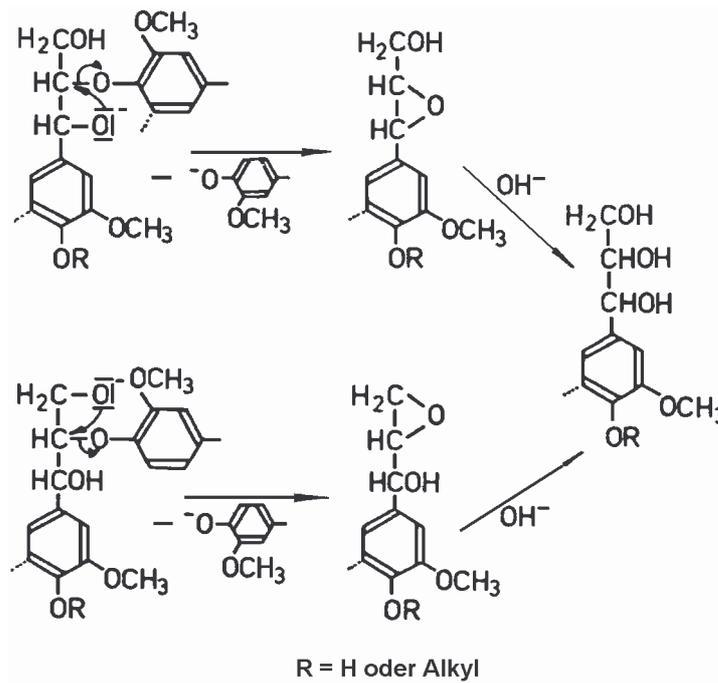
#### **Spaltung der $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei freier phenolischer OH-Gruppe**

**Homolytische Spaltung.** Unter schwach alkalischen Bedingungen kann es zu einer homolytischen Spaltung der  $\beta$ -Ether-Bindung über eine Chinonmethid-Zwischenstufe kommen. Syringylglycerol- $\beta$ -Ether-Bindungen werden unter stark alkalischen Bedingungen ebenfalls homolytisch gespalten (LUNDQUIST 2001).

**Spaltung der Bindung über Oxiran-Intermediat.** In Verbindung mit einer benachbarten Hydroxylgruppe an C $\alpha$  oder C $\gamma$  ist es möglich, dass die Bindung über die Ausbildung eines Oxiran-Intermediates gespalten wird. Diese Reaktion verläuft jedoch nur in sehr geringem Umfang ab, da es vornehmlich zur Abspaltung von Formaldehyd aus der endständigen Hydroxymethyl-Gruppe kommt.

#### **Spaltung der $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei veretherter phenolischer OH-Gruppe**

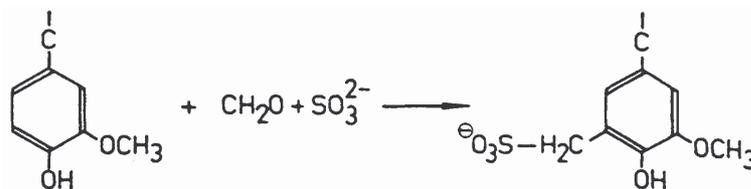
Die  $\beta$ -Aryl-Etherbindung ist mit 40-60% Anteil die primäre Bindungsart im Lignin. In der Anfangsphase des Aufschlusses stellt die Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung eine untergeordnete Reaktion dar. Mit steigender Temperatur und der damit verbundenen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist dieses jedoch die dominierende Reaktion in der Hauptphase des Aufschlusses. Voraussetzung für die Spaltung ist eine deprotonierte Hydroxylgruppe am C $\alpha$  oder C $\gamma$ . Durch die Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung kommt es zur Bildung einer Oxiran-Zwischenstufe, welche über die Addition eines Hydroxids eine  $\alpha$ -,  $\beta$ -Glycerolstruktur ausbildet (Abbildung 6). Nach SUCKLING (1989a) wird dieser Bindungstyp erst ab pH 13 in größerem Umfang gespalten, da die Konzentration der deprotonierten Hydroxylgruppen am  $\alpha$ -C-Atom oder am  $\gamma$ -C-Atom unterhalb pH 13 zu gering ist.



**Abbildung 6:** Alkalische Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei veretherter phenolischer OH-Gruppe (GIERER 1973)

### Abspaltung von Formaldehyd

Nach GIERER (1970) ist die Freisetzung von Formaldehyd eine wesentliche Reaktion im alkalischen Aufschluss. Voraussetzung für die Spaltung der C $\beta$ -C $\gamma$ -Bindung ist eine endständige Hydroxymethyl-Gruppe in Verbindung mit einer Aryl-, Aroxy- oder Alkylgruppe am  $\beta$ -C-Atom, sowie einer freien phenolischen OH-Gruppe. Das C $\gamma$  wird unter Ausbildung einer Chinonmethid-Zwischenstufe und der Deprotonierung der terminalen Hydroxylgruppe als Formaldehyd abgespalten. Nach GELLERSTEDT (1976) kann das abgespaltene Formaldehyd wiederum mit Sulfite eine Benzylsulfonsäure-Gruppe am Lignin ausbilden (Abbildung 7), wodurch die Ligninlöslichkeit gesteigert wird.



**Abbildung 7:** Ausbildung einer Benzylsulfonsäure-Gruppe am aromatischen Ring des Phenylpropans (GELLERSTEDT 1976)

### **Abspaltung von Methanol aus der Methoxygruppe des Phenylpropans**

Unter alkalischen Bedingungen wird Methanol durch die Spaltung der Methyl-Aryl-Etherbindung freigesetzt. Nach GIERER (1970) erfolgt diese Reaktion jedoch nur in geringem Umfang, da das Hydroxid-Ion für die Spaltung der Etherbindung eine zu geringe Nucleophilie aufweist.

### **Spaltung der C-C Bindungen**

Im alkalischen Aufschluss spielt die Spaltung von C-C-Bindungen eine untergeordnete Rolle. Es kann zur Spaltung der C $\alpha$ -C $\beta$ -Bindung und der C $\alpha$ -Aromatbindung kommen. Die Spaltung der C $\beta$ -C $\gamma$ -Bindung führt zur Freisetzung von Formaldehyd und nicht zur Fragmentierung des Lignins.

### **2.1.3.2 Reaktionen des Lignins mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**

In Abhängigkeit vom pH-Wert der Aufschlusslauge sind Sulfit- und Hydrogensulfit-Ionen an der Delignifizierung beteiligt (siehe Abschnitt 2.1.2.2). Während des Aufschlusses kommt es zur Addition des Sulfits, verbunden mit einer sulfitolytischen Spaltung der Aryl-Ether-Bindungen (BEATSON et al. 1984). So entstandene Sulfonsäuregruppen bewirken die sehr gute Löslichkeit der Ligninfragmente. Der Grad der Sulfonierung ist neben den Prozessbedingungen Temperatur, Sulfitgehalt und pH-Wert der Aufschlusslauge von der Holzart abhängig. Aufgrund der anteiligen Zusammensetzung der Ligninbausteine kann z.B. Fichtenlignin einen höheren Sulfonierungsgrad erreichen als Aspenlignin (BEATSON et al. 1985, BEATSON 1986).

### **Spaltung der $\alpha$ -Aryl-Etherbindung bei freier phenolischer OH-Gruppe**

Analog zur Spaltungsreaktion durch das Hydroxid trägt das Sulfit zur vollständigen Spaltung der  $\alpha$ -Aryl-Etherbindung bei. Hierbei wird eine Sulfonsäuregruppe durch die Addition des nucleophilen Sulfit-Anions am  $\alpha$ -C-Atom gebildet. Die Spaltungsreaktion wird durch die vom Phenolat-Ion ausgehende Chinonmethid-Zwischenstufe initiiert (Abbildung 8).

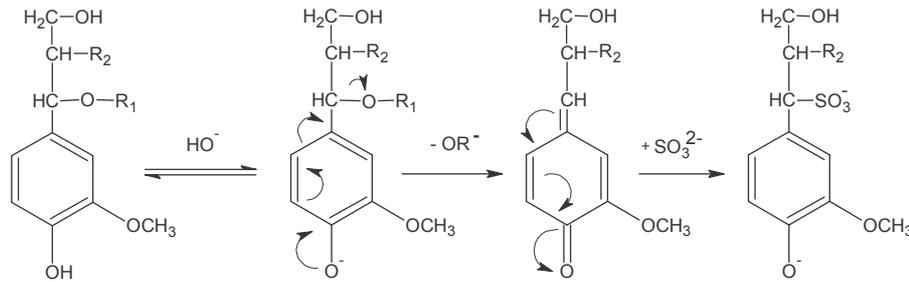


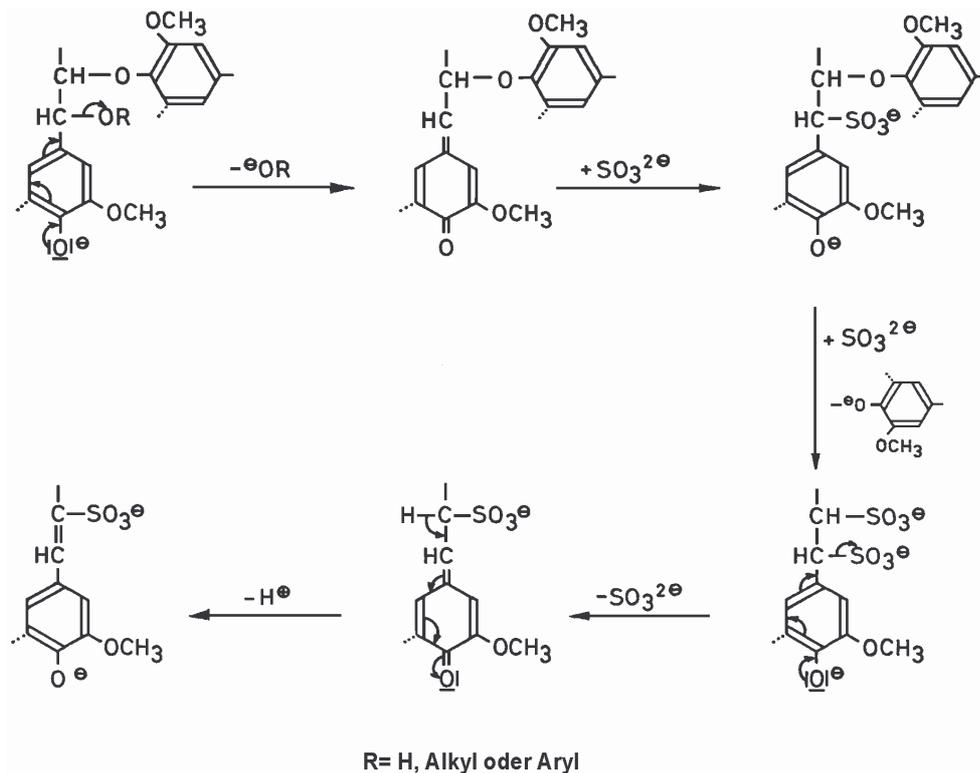
Abbildung 8: Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung durch Sulfit-Ionen

### Spaltung der $\alpha$ -Aryl-Etherbindung bei veretherter phenolischer OH-Gruppe

Da die phenolische Etherbindung die Ausbildung einer Chinonmethid-Zwischenstufe verhindert, ist dieser Bindungstyp auch gegenüber einem Angriff des Sulfits stabil und kann nicht gespalten werden.

### Spaltung der $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei freier phenolischer OH-Gruppe

Das Sulfit-Ion wirkt am  $\alpha$ -C-Atom über die Ausbildung eines Chinonmethid-Intermediates addiert. Aufgrund des starken (-)I-Effektes der Sulfonsäuregruppe wird die  $\beta$ -Aryl-Etherbindung sulfitylolytisch gespalten. Die Sulfonsäuregruppe am  $\alpha$ -C-Atom kann durch erneutes Ausbilden eines Chinonmethid-Intermediates abgespalten werden. Die Phenylpropaneinheit stabilisiert sich nach einer Deprotonierung am  $\beta$ -C-Atom zu einer Styren- $\beta$ -Sulfonsäure. Die Styren- $\beta$ -Sulfonsäurestruktur kann zur Polymerisation mit weiteren Ligninfragmenten führen. Die  $\alpha$ -Sulfonsäuregruppe wird nicht abgespalten, wenn der pH-Wert während des Aufschlusses in den neutralen Bereich absinkt, da sich keine Chinonmethidstruktur ausbilden kann. An dem Ligninbaustein verbleibt eine  $\alpha$ -,  $\beta$ -Disulfonsäure. In Abbildung 9 ist die Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei freier phenolischer OH-Gruppe durch Sulfit dargestellt.



**Abbildung 9: Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei freier phenolischer OH-Gruppe durch Sulfite (GIERER 1970)**

Nach OHI et al. (1994) besitzt das Sulfite nur eine untergeordnete Rolle in der Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung. Bei Untersuchungen an Ligninmodellsubstanzen wurden die  $\beta$ -Aryl-Etherbindungen nur in geringem Umfang unter alkalischen Bedingungen gespalten. Erst durch die Zugabe von AQ kam es zur deutlichen Steigerung der Spaltungsreaktion.

### Spaltung der $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei veretherter phenolischer OH-Gruppe

Im schwach alkalischen Milieu ist dieser Bindungstyp relativ stabil. CHEN et al. (1994a) konnten bei Untersuchungen von phenolischen OH-Gruppen im NS/AQ-Aufschluss zwei Phasen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit feststellen. In der ersten Phase erfolgte ein rascher Anstieg des phenolischen Hydroxygruppengehaltes im Lignin. Dieser Anstieg war mit einem deutlichen Abfall des pH-Wertes der Aufschlusslösung verbunden. Im weiteren Verlauf des Aufschlusses kam es nur noch zu einem geringen Anstieg der phenolischen Hydroxygruppen. Der pH-Wert lag hierbei zwischen 7,5 und 8,5. CHEN et al. (1994b) vermuten, dass die in diesem Abschnitt gebildeten phenolischen Hydroxygruppen durch die Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei veretherter phenolischer OH-Gruppe entstehen. Die Spaltung wird hierbei vermutlich durch die Demethylierung der Methoxygruppe (Abbildung 11) initiiert. Anschließend erfolgt die Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei veretherter phenolischer OH-Gruppe (Abbildung 10).

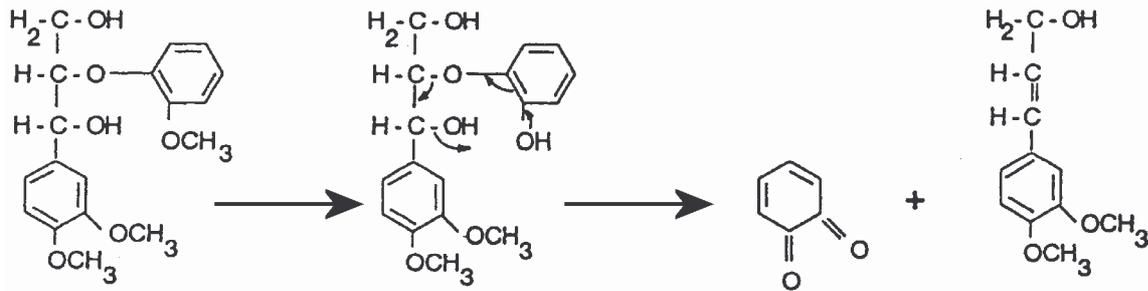


Abbildung 10: Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Etherbindung bei veretherter phenolischer OH-Gruppe  
(nach CHEN et al. 1994b)

### Bildung von Methylsulfonsäure aus der Methoxylgruppe des Phenylpropan

Ein wesentlicher Vorteil der alkalischen Sulfitaufschlüsse gegenüber den Kraftaufschlüssen ist die geringe Umweltbelastung durch Prozessgase (INGRUBER 1980, WONG et al. 1993). Während des Kraftaufschlusses entstehen Mercaptane durch die Abspaltung der Methoxylgruppe. Im Sulfitaufschluss wird durch die Demethylierung der Methoxylgruppe Methylsulfonsäure gebildet (Abbildung 11). Da das Sulfit eine höhere Nucleophilie als das Hydroxid besitzt, verläuft die Abspaltung der Methoxylgruppe in größerem Maße als die einfache Abspaltung von Methanol. Die entstandene Methylsulfonsäure führt im Gegensatz zum Mercaptan nicht zu einer Emissionsproblematik (GIERER 1970, INGRUBER 1980).

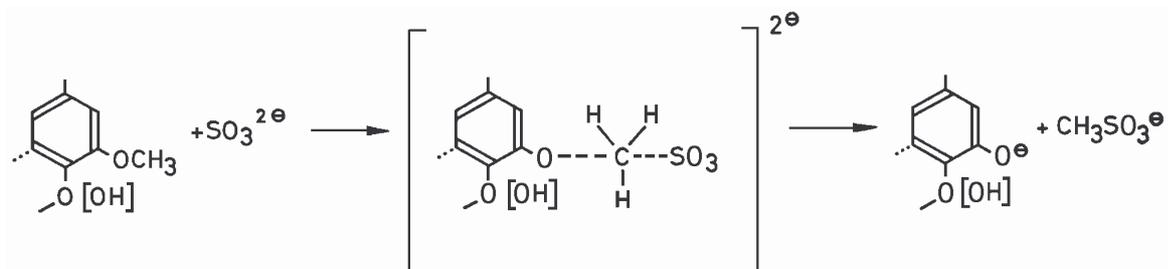


Abbildung 11: Bildung von Methylsulfonsäure aus der Methoxylgruppe des Phenylpropan  
(GIERER 1970)

Aufgrund der Sulfonierung im AS/AQ- und NS/AQ-Prozess treten Kondensationsreaktionen am Lignin und an den gelösten Ligninfragmenten in geringerem Maße als im Soda- oder Kraftaufschluss auf. Untersuchungen zum AS/AQ-Aufschluss von OHI und ISHIZU (1989) ergaben ein deutlich geringeres durchschnittliches Molekulargewicht der gelösten Ligninfragmente im Vergleich zum Soda/AQ- und Kraft/AQ-Aufschluss. OHI et al. (1994) sehen in der Reduzierung der Kondensationsreaktionen die primäre Reaktion des Sulfits im AS/AQ- und NS/AQ-Aufschluss.

### 2.1.4 Reaktionen des Anthrachinons im alkalischen Sulfitaufschluss

Der Zusatz von Anthrachinon zum alkalischen Sulfitaufschluss bewirkt einen deutlichen Anstieg der Ausbeute und der Delignifizierungsleistung (RAUBENHEIMER und EGGERS 1980, INGRUBER et al. 1985, CHEN et al. 1994a, VAALER und MOE 2001). Das AQ wird durch die Stabilisierung der reduzierenden Endgruppen der Kohlenhydrate zu Anthrahydrochinon (AHQ) reduziert. Das AHQ ist in der Lage mit dem Lignin zu reagieren. Hierbei werden primär die  $\beta$ -Aryl-Ether Bindungen gespalten und das AHQ zum AQ oxidiert (GIERER et al. 1979, HISE et al. 1983). Nach CHEN et al. (1994b) verläuft die Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Ether Bindungen durch AQ wesentlich effektiver als durch eine sulfitolytische Spaltung (siehe Abbildung 9). Nach SUCKLING (1989b) wird durch die Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Ether Bindungen die Sulfonierung des Lignins gesteigert (Abbildung 12).

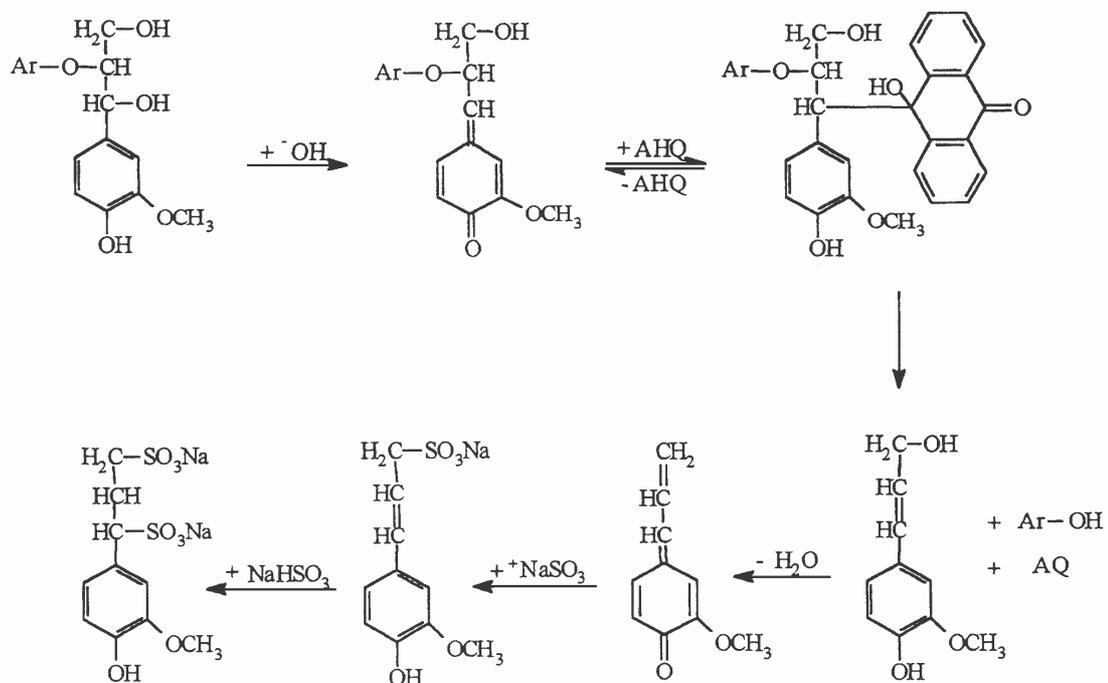


Abbildung 12: Spaltung von  $\beta$ -Aryl-Ether Bindungen bei freier phenolischer OH-Gruppe im alkalischen Sulfitaufschluss mit Anthrachinon (nach SUCKLING 1989b)

### 2.1.5 Einfluss der Prozessparameter auf den alkalischen Aufschluss

Über die gezielte Steuerung der Prozessparameter ist es möglich, den Aufschluss hinsichtlich der Aufschlussgeschwindigkeit und des Aufschlussresultates (Ausbeute und Beschaffenheit der Zellstoffe) zu steuern. Der Aufschlussprozess hängt neben der Wirtschaftlichkeit von den Anlagenspezifikationen des jeweiligen Standortes ab.

### 2.1.5.1 Einfluss der Chemikalienmenge

Durch die Variation der Menge und der Zusammensetzung der eingesetzten Chemikalien (das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) wird die Reaktionsschärfe und damit die Selektivität gesteuert. Unter der Selektivität ist das Verhältnis zwischen der Delignifizierung und dem Kohlenhydratabbau während des Aufschlusses zu verstehen. Durch die Erhöhung der Chemikalieneinsatzmenge wird die Delignifizierung im AS/AQ-Aufschluss gesteigert. Gleichzeitig wird die Selektivität des Aufschlusses jedoch verringert (OHI et al. 1992).

Für den ASAM-Aufschluss konnten PATT und KORDSACHIA (1986) einen direkten Zusammenhang zwischen der eingesetzten Chemikalienmenge und der Delignifizierung feststellen (Abbildung 13). Eine Erhöhung der Chemikalieneinsatzmenge führte zur deutlichen Steigerung der Delignifizierung, die jedoch mit einer Abnahme der Selektivität verbunden war. Eine Steigerung der Chemikalieneinsatzmenge über 25% hinaus bewirkte hierbei nur noch eine geringe Verbesserung der Delignifizierung.

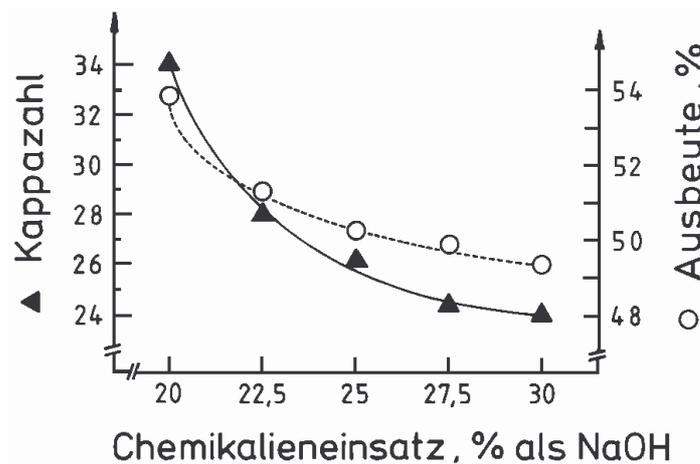


Abbildung 13: Einfluss der Chemikalieneinsatzmenge im Kiefern-ASAM-Aufschluss auf Kappazahl und Ausbeute (PATT und KORDSACHIA 1986)

### 2.1.5.2 Einfluss des pH-Wertes

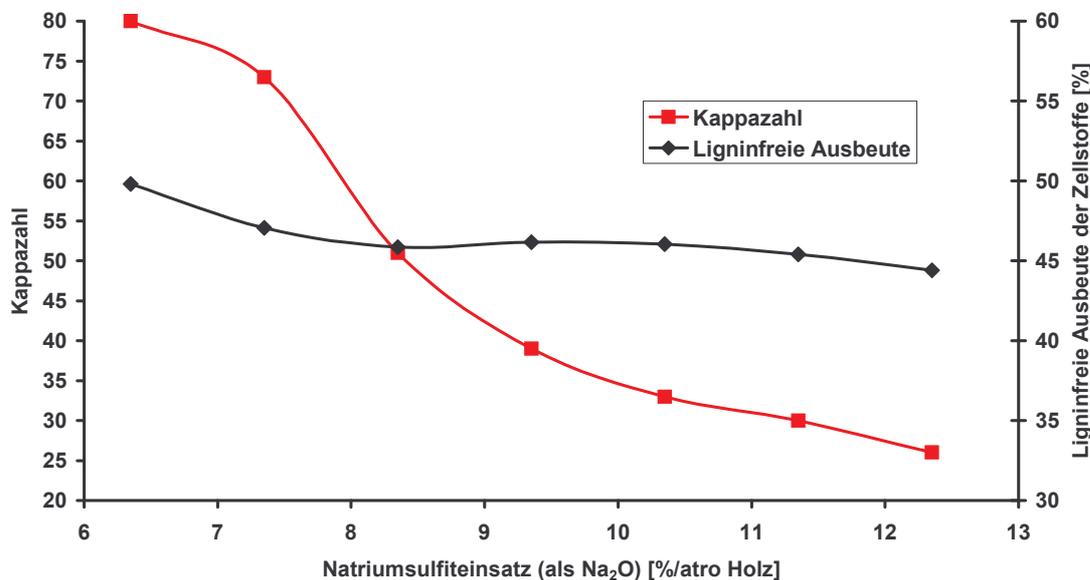
Der pH-Wert der Aufschlusslösung kann im Bereich von pH 7 bis pH 14 durch das Verhältnis der eingesetzten Chemikalien nahezu beliebig eingestellt werden. Durch eine Steigerung der Chemikalieneinsatzmenge, insbesondere der  $\text{NaOH}$ -Einsatzmenge in der Aufschlusslösung steigt der pH-Wert an. Ein hoher pH-Wert hat folgende Auswirkungen auf den Aufschluss:

- Beschleunigte Quellung des Holzes und Penetration der Aufschlusslauge in den Hackschnitzel (siehe Abschnitt 2.1.1).

- Aufgrund der homogeneren Durchdringung der Hackschnitzel und der gesteigerten Delignifizierungsleistung wird Splittermenge reduziert (GULLICHSEN und SUNDQVIST 1995). Die Splittermenge ist der Teil des Kochgutes, der nach der Beendigung des Aufschlusses nicht zu Zellstoff aufgearbeitet werden kann. In Untersuchungen zum ASAM-Aufschluss führte der Einsatz von NaOH anstelle von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur Reduzierung des Splittergehaltes bei gleichem Delignifizierungsgrad des Aufschlusses (PATT und KORDSACHIA 1986, SCHUBERT 1989, KNOBLAUCH 1989).
- Die Anhebung des pH-Wertes führt zur Steigerung der Peeling-Reaktion und der alkalischen Hydrolyse. OHI et al. (1992) konnten eine nahezu lineare Abnahme der Selektivität durch die Anhebung des pH-Wertes für den Soda-, Soda-AQ- und AS/AQ-Aufschluss nachweisen. Bei der Verwendung von NaOH als Alkaliquelle kommt es im ASAM-Prozess durch die Anhebung des pH-Wertes ebenfalls zu einem gesteigerten Abbau der Kohlenhydrate (KNOBLAUCH 1989).
- Über den pH-Wert der Aufschlusslösung wird die Reaktionsschärfe gesteuert. Der pH-Wert beeinflusst Delignifizierungsgeschwindigkeit und die maximale Delignifizierung. OHI et al. (1992) konnten durch die Anhebung des pH-Wertes neben der Delignifizierungsgeschwindigkeit auch die maximale Delignifizierung für den Soda-, Soda-AQ- und AS/AQ-Aufschluss steigern.
- Durch den pH-Wert der Aufschlusslösung werden die Reaktionsmechanismen in der Kochung gesteuert. Im neutralen und schwach alkalischen Bereich sind die Sulfonierungsreaktionen am Lignin die Delignifizierung bestimmenden Reaktionen. Die Sulfonierung führt durch die Spaltung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aryl-Etherbindung zur Fragmentierung und zur Lösung des Lignins. Durch die Anhebung des pH-Wertes sind die Reaktionen am Lignin nicht mehr auf die Sulfonierungsreaktionen beschränkt. Vielmehr werden die Sulfonierungsreaktionen von den Reaktionen der Hydroxid-Ionen überlagert. Unter alkalischen Bedingungen kommt es daher neben einer gesteigerten Ligninfragmentierung zu Kondensationsreaktionen. Nach GELLERSTEDT (1976) stellen die Kondensationsreaktionen im alkalischen Sulfitaufschluss aufgrund der Sulfonierung des Lignins jedoch eine untergeordnete Rolle im Vergleich zum Kraftaufschluss dar. Bei sehr hohen pH-Werten wird die Reaktivität des Sulfits verringert (INGRUBER et al. 1985).

### 2.1.5.3 Einfluss der Sulfitkonzentration

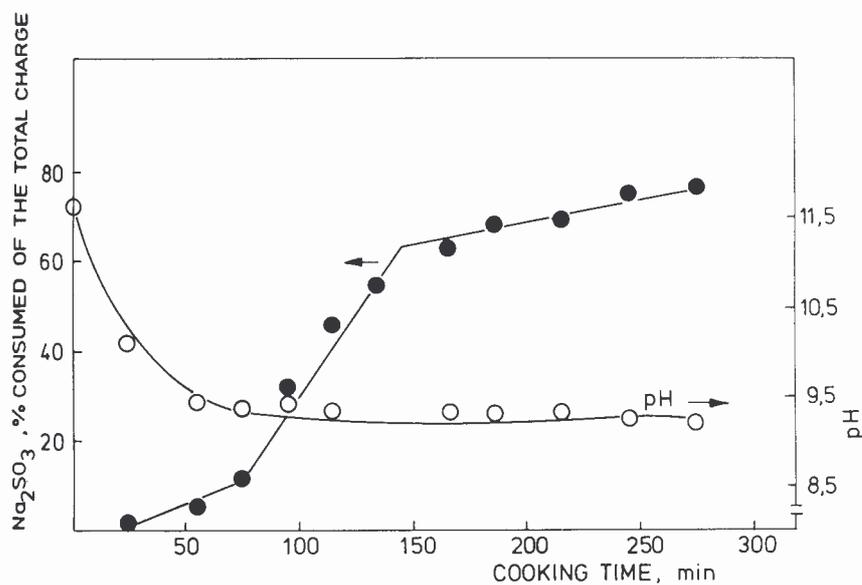
Eine hohe Sulfitkonzentration in der Aufschlusslauge steigert die Sulfonierung des Lignins während des Aufschlusses (BEATSON et al. 1985). Dadurch werden Kondensationsreaktionen unterdrückt und die Löslichkeit der Ligninfragmente erhöht. Im pH-Wertbereich von pH 7 bis 10 werden zusätzlich die Spaltungsreaktionen am Lignin durch die Sulfitolyse gesteigert. Bei höherem pH-Wert werden die sulfitolytischen Spaltungsreaktionen von den hydrolytischen Spaltungsreaktionen überlagert (GELLERSTEDT 1976). Für einen AS-Aufschluss von Einjahrespflanzen (*Sesbania aculeata*) konnte eine direkte Steigerung der Delignifizierung durch die Erhöhung des Sulfitgehaltes der Aufschlusslauge nachgewiesen werden (UPADHYAYA et al. 1991). In Abbildung 14 ist der Einfluss der Sulfitkonzentration auf die Delignifizierung und den Kohlenhydratabbau unter konstanten Aufschlussbedingungen dargestellt. Der pH-Wert der Ablauge lag in Abhängigkeit von der eingesetzten Sulfitmenge zwischen pH 9 und 10. Durch die Steigerung des Sulfiteinsatzes konnte die Kappazahl von 80 auf 26 gesenkt werden. Die um den Ligninanteil bereinigte Ausbeute wurde durch die Erhöhung des Sulfitanteils hingegen nur in geringem Umfang beeinflusst. Dieses zeigt, dass die Hydrogensulfit-Ionen nur einen geringen Einfluss auf den Kohlenhydratabbau besitzen.



**Abbildung 14:** Einfluss der Sulfitkonzentration auf die Delignifizierung und den Kohlenhydratabbau beim AS-Aufschluss von *Sesbania aculeata* (nach UPADHYAYA et al. 1991)

Für den NS/AQ-Aufschluss von Nadelhölzern wurde ein deutlicher Zusammenhang zwischen Aufschlussgrad und Sulfitverbrauch festgestellt (OJANEN et al. 1982). In Abbildung 15 ist

der Verlauf des pH-Wertes der Aufschlusslauge und des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauchs in Abhängigkeit von der Dauer eines NS/AQ-Aufschlusses dargestellt. Zu Beginn des Aufschlusses kommt es zur Imprägnierung der Hackschnitzel. Die Penetration des Hydroxids in die Hackschnitzel und die Reaktionen mit den Holzkomponenten führen zu einem raschen Abfall des pH-Wertes. In dieser Phase des Aufschlusses erfolgt nur ein geringer Verbrauch der Sulfite-Ionen. Mit dem Anstieg der Aufschlusstemperatur wird der Sulfitverbrauch deutlich gesteigert. In der Hauptphase des Aufschlusses steigt der Sulfitverbrauch ca. um den Faktor 3,4. Beim Übergang von der Hauptphase zur Endphase des Aufschlusses sind bereits 70% des Sulfits verbraucht. In der ausgedehnten Endphase des Aufschlusses liegt nur noch ein geringer Sulfitverbrauch vor.



**Abbildung 15: Verlauf des pH-Wertes der Aufschlusslauge und des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Verbrauches in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer eines NS/AQ-Aufschlusses von Kiefernholz (OJANEN et al. 1982)**

Bei Untersuchungen von ASAM-Ablaugen wurde von KNOBLAUCH (1989) ein nahezu identischer Verlauf des Sulfitverbrauches festgestellt. Bereits während des Aufheizvorganges kam es zur deutlichen Abnahme der Sulfitkonzentration in der Aufschlusslauge. Hierbei wurde nahezu ein Drittel des eingesetzten Sulfits während der Aufheizzeit von 110 auf 175°C verbraucht. Die Reduzierung erklärt sich zum einen durch den Eindringvorgang der Sulfite-Ionen in die Hackschnitzel und der beginnenden Sulfonierungsreaktionen am Lignin und zum anderen durch die Umsetzung der Sulfite-Ionen zu Sulfat und Thiosulfat (KNOBLAUCH 1989).

### 2.1.5.4 Einfluss der Temperatur

Durch die Anhebung der Temperatur wird die Delignifizierungsgeschwindigkeit in alkalischen Aufschlussystemen gesteigert. In Abbildung 16 ist der Einfluss der Temperatur auf die Delignifizierungsgeschwindigkeit im NS/AQ-Aufschluss von Kiefernholz (*Pinus taeda*) dargestellt. Durch die Temperatursteigerung von 161°C auf 180°C konnte die Delignifizierungsgeschwindigkeit nahezu verdoppelt werden. Aufgrund der milden Aufschlussbedingungen bei einem Anfangs-pH-Wert der Aufschlusslösung von pH 10 wurde die Selektivität des Aufschlusses durch die Temperaturanhebung jedoch nicht beeinträchtigt (EAGLE und MCDONOUGH 1988).

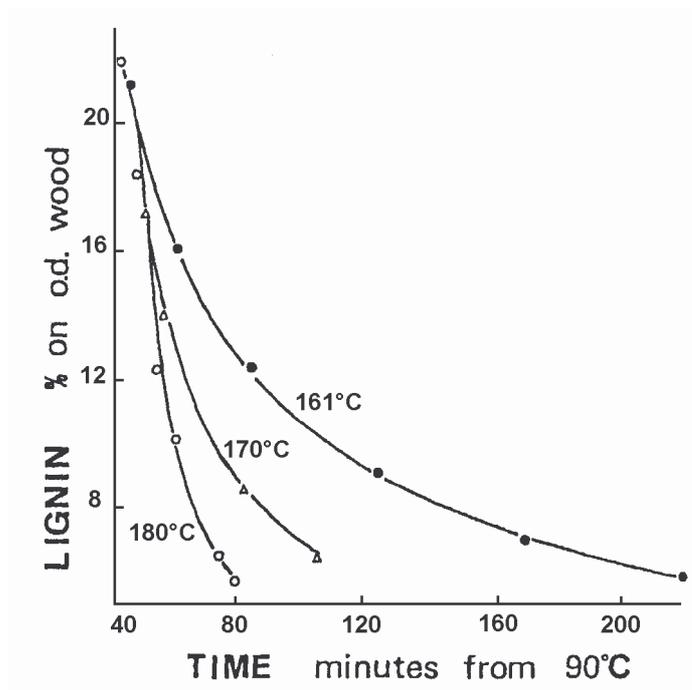


Abbildung 16: Einfluss der Temperatur auf die Delignifizierungsgeschwindigkeit im NS/AQ-Aufschluss von Kiefernholz (EAGLE und MCDONOUGH 1988)

Im ASAM-Aufschluss konnte durch die Anhebung der Temperatur ebenfalls eine Steigerung der Aufschlussgeschwindigkeit verzeichnet werden. Besonders die Delignifizierung in der Hauptphase des Aufschlusses wird hierbei forciert. Nach KNOBLAUCH (1989) verläuft die Delignifizierung in der Hauptphase des ASAM-Aufschlusses bei 175°C ca. viermal und bei 180°C ca. achtmal schneller als in der Endphase des Aufschlusses. Analog zum ASAM-Prozess wird im Kraftaufschluss die Delignifizierungsgeschwindigkeit durch die Steigerung der Temperatur von 150°C auf 180°C deutlich erhöht. Zusätzlich wird durch die Temperaturerhöhung der Übergangspunkt von der Aufschluss- zur Endphase zu einem niedrigeren Ligningehalt verschoben (KLEINERT 1966, LINDGREN und LINDSTRÖM 1996). Der auf null Minuten interpolierte Restligningehalt ist hingegen nicht von der Temperatur abhängig.

In Abbildung 17 ist der Einfluss der Temperatur auf die Delignifizierungsgeschwindigkeit dargestellt.

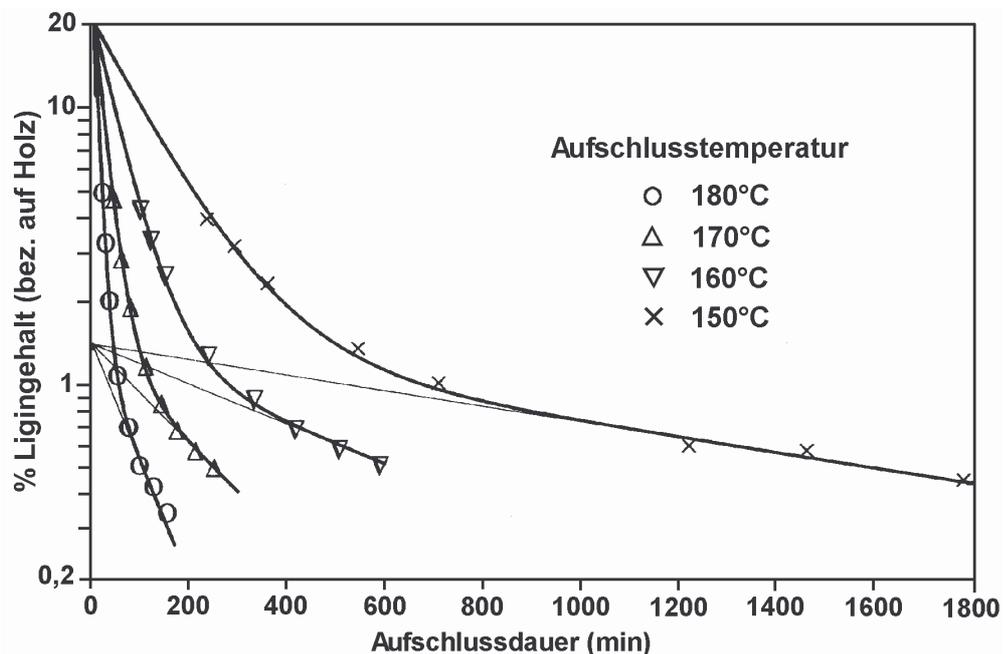


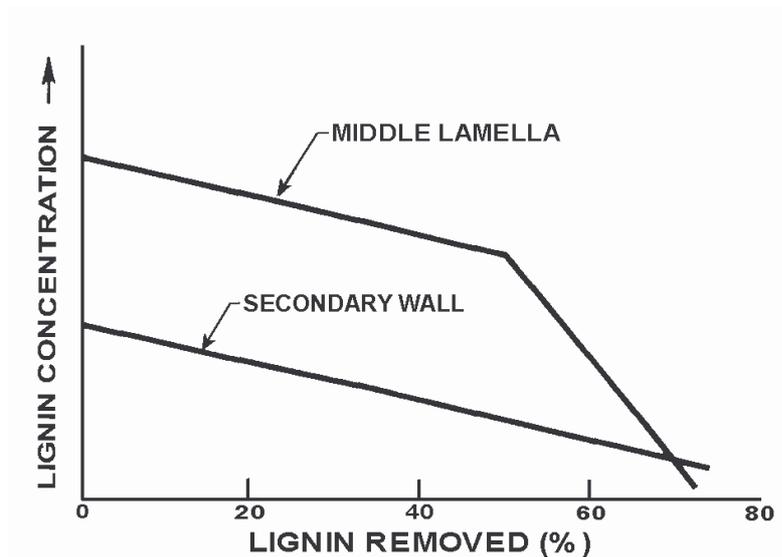
Abbildung 17: Einfluss der Temperatur auf die Delignifizierungsgeschwindigkeit im Kraftaufschluss (nach LINDGREN und LINDSTRÖM 1996)

Die Erhöhung der Delignifizierungsgeschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung erfolgt in stark alkalischen Aufschlussystemen jedoch auf Kosten der Selektivität. BÄCKSTRÖM et al. (1996) ermittelten bei einer Steigerung der Temperatur um 10°C eine Abnahme der Zellstoffviskosität im Kraftaufschluss um 80 ml/g und eine Verringerung der Ausbeute um 0,5%. HARKANSDOTTER und OLM (2001) konnten die Verringerung der Selektivität für den Soda-AQ-Aufschluss bestätigen.

### 2.1.6 Topochemische Delignifizierung im alkalischen Aufschluss

Die topochemische Delignifizierung kann mittels UV-Mikroskopie untersucht werden (JAYME und TORGERSEN 1967, PROCTER et al. 1967, GORING 1981, SCHMITT et al. 2000). Hierbei wird neben dem Delignifizierungsgrad der jeweiligen Zellwandbereiche, der zeitliche Verlauf der Delignifizierung anhand unterschiedlicher Aufschlussgrade ermittelt. Für den Nadelholzaufschluss nach dem Kraftverfahren wurde festgestellt, dass die Delignifizierung der S<sub>2</sub> bereits in der Anfangsphase des Aufschlusses sehr weit fortgeschritten ist. Der Ligningehalt der Mittellamelle-Primärwand ist in dieser Aufschlussphase hingegen nahezu unverändert. Nach POLCIN et al. (1967) und PROCTER et al. (1967) wird dieses Lignin jedoch im weiteren Verlauf der Kochung relativ schnell entfernt. In der Abbildung 18

ist die Abnahme der Ligninkonzentration in der Mittellamelle und der Sekundärwand von Fichtenfrühholz im Kraftaufschluss dargestellt. Ab einem Delignifizierungsgrad von ca. 50% kommt es zu einer deutlichen Beschleunigung der Delignifizierung im Bereich der Mittellamelle.



**Abbildung 18:** Abnahme der Ligninkonzentration in der Mittellamelle und Sekundärwand von Fichtenfrühholz im Kraftaufschluss (PROCTER et al. 1967)

GORING (1981) vermutet unterschiedliche Reaktivitäten zwischen den Ligninen der  $S_2$  und der Mittellamelle-Primärwand als Grund für die unterschiedliche Delignifizierungsgeschwindigkeit. Beim Aufschluss von zerkleinertem Fichtenholz, das bei 170°C unter Satttdampf refinert wurde, zeigten freigelegte Mittellamellen die gleiche Reaktivität wie Mittellamellen im Inneren von Zellbündeln. Nach TERASHIMA (1993) werden die p-Cumareinheiten (H-Typ) hauptsächlich im Anfangsstadium der Zellwandlignifizierung gebildet. Dadurch sind die p-Cumareinheiten maßgeblich auf die Regionen der Zellwandel und Mittellamelle-Primärwand begrenzt. Im weiteren Verlauf werden die Guajacyleinheiten parallel in die Gefäß- und Faserzellwände eingelagert. Aufgrund der relativ späten Bildung der Syringyleinheiten wird dieser Lignintyp hauptsächlich im Sekundärwandbereich eingelagert. Hierbei ist das in der Anfangsphase gebildete Lignin stets höher vernetzt als das in der abschließenden Phase gebildete (SAKA und THOMAS 1982).

Nach JAYME und TORGERSEN (1967) beginnt die Delignifizierung sowohl in der  $S_2$  als auch in der Mittellamelle-Primärwand. Hierbei erfolgt die Delignifizierung der  $S_2$  vom Zelllumen aus und die Delignifizierung der Mittellamelle-Primärwand durch den Transport der Aufschlusslauge durch die Tüpfelkanäle. JAYME und TORGERSEN (1967) fanden hierbei eine höhere Delignifizierung in den inneren und äußeren Abschnitten der  $S_2$  und eine schwächere Delignifizierung in den Mittelbereichen der  $S_2$ . Im weiteren Verlauf des

Aufschlusses glichen sich diese partiellen Unterschiede aus. PROCTER et al. (1967) konnten hingegen keinen Delignifizierungsgradienten innerhalb der S<sub>2</sub> zu Beginn des Aufschlusses feststellen. In jeder Phase der Kochung kam es zu einer gleichmäßigen Delignifizierung der S<sub>2</sub>. Nach Beendigung des Aufschlusses lag in allen Untersuchungen eine nahezu gleichmäßige Verteilung des Restlignins über den Faserquerschnitt vor (JAYME und VON KÖPPEN 1950, VON KÖPPEN 1964, PROCTER et al. 1967). In Abbildung 19 ist die Verteilung des Lignins in einer Fichtenholz-Zellwand vor und nach dem Sulfit- und Sulfataufschluss dargestellt. Die Fasern des Sulfatzellstoffes weisen eine nahezu homogene Ligninverteilung über den Zellquerschnitt auf. Die Fasern des Sulfitzellstoffes besitzen hingegen im Bereich der S<sub>1</sub> und der Primärwand eine erhöhte Ligninkonzentration.

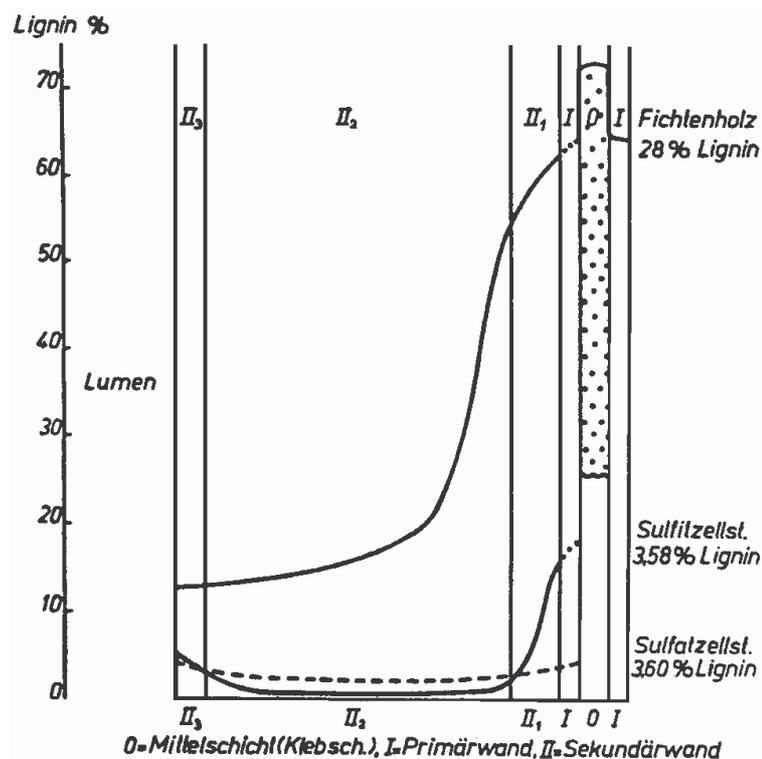
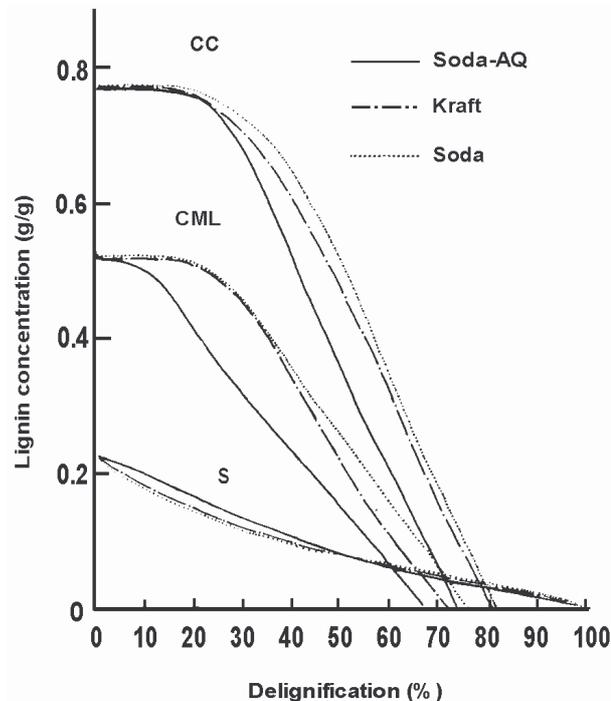


Abbildung 19: Verteilung des Lignins in der Zellwand von Fichtenholz vor und nach dem Sulfit- und Sulfataufschluss (JAYME und VON KÖPPEN 1950)

BRUNN et al. (1979) untersuchten den Delignifizierungsverlauf von Soda- und Soda-AQ-Aufschlüssen von Kiefernholz (*Pinus sylvestris*). Hierbei wurden keine unterschiedlichen Delignifizierungsgeschwindigkeiten der einzelnen Zellwandbereiche festgestellt. Die AQ-Zugabe führte zur Erhöhung der Aufschlussgeschwindigkeit und der Selektivität. Ein topochemischer Effekt des AQ konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Dementgegen konnten SAKA et al. (1982b) einen deutlichen Einfluss des Anthrachinons auf die topochemische Delignifizierung von Douglasie (*Pseudotsuga menziesii*) feststellen. In Abbildung 20 ist der Vergleich des topochemischen Delignifizierungsverlaufes des Soda-, Soda-AQ- und Kraftaufschlusses dargestellt. Durch die AQ-Zugabe beginnt die

Delignifizierung in den Bereichen der Zellwikel (CC) und Mittellamelle-Primärwand (CML) bereits in der Anfangsphase des Aufschlusses. Die parallel durchgeführten Kraft- und Sodaaufschlüsse zeigten erst ab ca. 25% Gesamtdelignifizierung einen Ligninabbau im Bereich der Zellwikel und Mittellamelle-Primärwand. Die Delignifizierung der Sekundärwandbereiche (S) ist im Soda-AQ-Aufschluss hingegen leicht verzögert.



**Abbildung 20: Vergleich des topochemischen Delignifizierungsverlaufes im Soda-, Soda-AQ- und Kraftaufschluss (SAKA et al. 1982b)**

Im Neutralsulfitaufschluss ist der topochemische Effekt wegen der geringen Delignifizierungsgeschwindigkeit sehr schwach ausgeprägt (GORING 1981). Beim Aufschluss von Fichtenholz (*Picea marina*) konnte eine Delignifizierung von 50% nicht unterschritten werden (PROCTER et al. 1967).

Die topochemischen Untersuchungen des Delignifizierungsverlaufes von ASAM-Aufschlüssen bestätigten die bereits sehr weitreichende Delignifizierung in der Anfangsphase der Kochung. Während des Aufschlusses kommt es zu einer homogenen Delignifizierung über die gesamte Zellwand (SCHUBERT 1989, PÖHLER 1995, SCHMITT et al. 2000). Eingehende Studien des Delignifizierungsverlaufes von Fichtenholz (*Picea abies*) während des Aufheiz- und Aufschlussvorgangs zeigten, dass die initiale Delignifizierung in der Sekundärwand  $S_2$  erfolgt. Im weiteren Verlauf des Aufschlusses geht die sehr rasche Delignifizierung von den Zellwicken in die Bereiche der Mittellamelle-Primärwand über (SCHUBERT 1989, PÖHLER 1995). Untersuchungen an schnellwachsendem Kiefern-Plantagenholz (*Pinus radiata*) zeigten, dass bereits in der Anfangsphase der Kochung eine

homogene Delignifizierung über die gesamte Zellwand erfolgt. SCHMITT et al. (2000) vermuten, dass die Laugenpenetration durch die hohe Anzahl der Frühholztracheiden in den breiten Jahrringen stark beschleunigt wird und es dadurch zur homogenen Delignifizierung kommt.

Unter sauren Aufschlussbedingungen beginnt die Delignifizierung hingegen in der Mittellamelle und schreitet von dort über Primärwand und  $S_1$  zur Sekundärwand  $S_2$  hin fort (JAYME und TORGERSEN 1967). Dabei werden die Kohlenhydrate in Primärwand und  $S_1$  relativ intensiv angegriffen, so dass eine weniger intakte Zellwand entsteht (JAYME und VON KÖPPEN 1950, BACHNER et al. 1993).

## **2.2 Technisch anwendbare alkalische Aufschlussverfahren**

### **2.2.1 Alkalischer Sulfitaufschluss**

Alkalische Sulfitprozesse auf Natriumbasis (AS-Prozesse) können einen pH-Bereich von pH 7 bis annähernd pH 14 abdecken. Der pH-Wert der Aufschlusslösung wird im AS-Prozess über das Chemikalienverhältnis, d.h. das Verhältnis von Natriumsulfit zu Natronlauge und Natriumcarbonat eingestellt. Über dieses Chemikalienverhältnis kann der Aufschluss in Bezug auf Reaktionsschärfe und Selektivität gesteuert werden (siehe Abschnitt 2.1.5). Unter Berücksichtigung der Holzart bzw. der chemischen Zusammensetzung des Holzes können Zellstoffe mit spezifischen technologischen Eigenschaften erzeugt werden (PATT und KORDSACHIA 1991). Die alkalischen Sulfitprozesse gliedern sich in Abhängigkeit vom pH-Wert in die NSSC-Verfahren (*neutral sulfite semi chemical*) und die AS- oder A/S-Verfahren (*alkaline sulfite*).

#### **NSSC-Verfahren**

Das NSSC-Verfahren arbeitet in einem pH-Bereich von pH 7 bis pH 10. In der ersten Stufe bewirkt der Aufschluss mit einer neutralen bis schwach alkalischen Aufschlusslösung einen partiellen Hemicellulosen- und Ligninabbau, der zur Schwächung der Faserbindungen führt. Durch den chemischen Aufschluss wird der Faserverbund jedoch nur unvollständig aufgelöst, so dass im zweiten Abschnitt eine mechanische Defibrillierung dem Aufschluss folgen muss. NSSC-Verfahren besitzen hohe Ausbeuten und erzeugen Halbzellstoffe mit einem hohen Restligningehalt. Halbzellstoffe werden primär in der Verpackungs- und Wellpappenproduktion eingesetzt (MASURA 1998). Zur Zellstofferzeugung nach dem NSSC-Verfahren werden hauptsächlich Laubhölzer und Einjahrespflanzen verwendet. Nadelhölzer ermöglichen ebenfalls die Produktion von Halbzellstoffen mit guten

Festigkeitseigenschaften, benötigen jedoch höhere Chemikalieneinsatzmengen und mehr Zerkleinerungsenergie. Beim Aufschluss von Laubhölzern werden 8-18% /atro Holz Natriumsulfit oder Ammoniumsulfit eingesetzt. Zusätzlich werden zwischen 2,5 und 5% /atro Holz Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid zur pH-Regulierung bzw. pH-Pufferung verwendet. Der Aufschluss bei ca. 170°C benötigt in Abhängigkeit vom eingesetzten Rohstoff 30 bis 180 Minuten. Die Aufschlussreaktionen verlaufen relativ langsam, so dass nur 25-50% des Lignins und 30-45% der Hemicellulosen gelöst werden. Somit werden bei Laubholzaufschlüssen zwischen 65-80% Ausbeute und bei Nadelholzaufschlüssen bis zu 85% Ausbeute erreicht (MASURA 1998).

### **AS-Verfahren**

Als mögliche Alternative zum Kraftverfahren wurde die Weiterentwicklung des alkalischen Sulfitaufschlusses zwischen 1960 und 1980 forciert (INGRUBER und ALLARD 1967, INGRUBER et al. 1985). Der AS-Aufschluss vereint hierbei die Charakteristika des NSSC-Verfahrens (einfache Zellstoffbleiche, Minimierung der belastenden Prozessgase) und des Kraftverfahrens (hochfeste Zellstoffe, keine Rohstoffbeschränkung). Als Aufschlusschemikalien werden im AS-Verfahren NaOH und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in einem pH-Bereich zwischen pH 10 und pH 13 eingesetzt. Im Gegensatz zum NSSC-Verfahren ist im AS-Aufschluss das NaOH die primäre Aufschlusschemikalie. Aufgrund der deutlich schärferen Aufschlussparameter ist es möglich, durch den alkalischen Sulfitaufschluss Vollzellstoffe herzustellen. Das AS-Verfahren benötigt hierfür jedoch sehr lange Aufschlusszeiten und hohe Chemikalieneinsatzmengen. Aufgrund der relativ geringen Selektivität werden die Aufschlüsse bei sehr hohen Restligningehalten von Kappazahl 90 bis 100 abgebrochen. Die Zellstoffe sind nur mit einer konventionellen Chlorbleiche auf hohe Weißgrade zu bleichen (INGRUBER 1980). Eine intensive Delignifizierung auf geringe Restligningehalte ist hierbei kaum möglich (PATT und KORDSACHIA 1991).

### **2.2.2 Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon (AS/AQ)**

Durch die Zugabe geringer Mengen an AQ zu einem alkalischen Aufschlussverfahren kommt es zu einer Stabilisierung der Kohlenhydrate verbunden mit einer deutlichen Verbesserung der Delignifizierung (CHEN et al. 1994a). Um den Redoxmechanismus des AQ/AHQ-Systems aufzuklären, wurden zuerst Versuche mit Soda-Aufschlüssen durchgeführt (HOLTON 1977, FLEMING et al. 1978, BRUUN et al. 1979). Beim Soda-Aufschluss handelt es sich um einen alkalischen Aufschluss, bei dem ausschließlich NaOH als Aufschlusschemikalie eingesetzt wird. Durch den Zusatz von AQ zum Soda-Aufschluss wurden die gleichen Verbesserungen wie im Kraft-AQ-Aufschluss beobachtet, wodurch man den positiven Effekt nicht der Oxidation des Sulfides zu Polysulfid, sondern einer vom Sulfid unabhängigen Reaktion

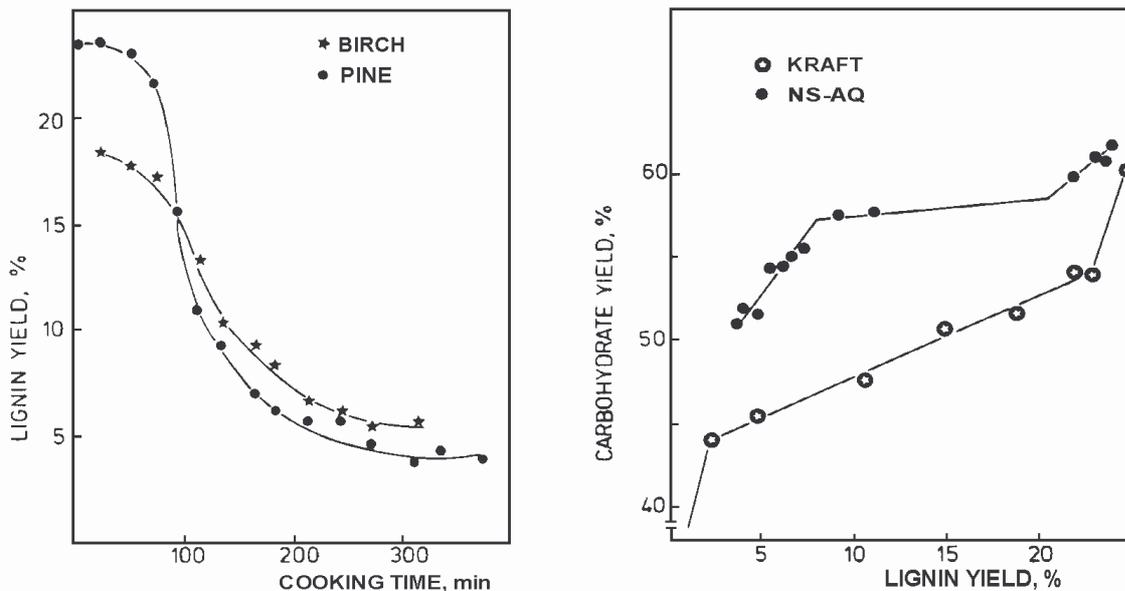
zuordnen konnte (LÖWENDAHL und SAMUELSON 1978). Der Soda-AQ-Prozess kann vom CMP-AQ-Aufschluss (SJÖHOLM 1982) bis zur Vollzellstoffherstellung (HAKANSDOTTER und OLM 2001) eingesetzt werden. Soda-AQ-Zellstoffe besitzen geringere Festigkeiten als Kraftzellstoffe und benötigen eine deutlich längere Aufschlussdauer sowie eine höhere Aufschlussstemperatur. Aufgrund der Nachteile gegenüber dem Kraftverfahren ist die Anwendung des Soda- oder Soda-AQ-Prozesses heutzutage im Wesentlichen auf den Aufschluss von Einjahrespflanzen beschränkt (PATT und KORDSACHIA 1991).

Durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zum Soda-AQ-Prozess kann das Aufschlussergebnis verbessert werden (HE und LAI 1986). Eine Zudosierung von 4%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (bezogen auf die eingesetzte Holzmenge) zum Soda-AQ-Aufschluss von Fichtenholz (*Picea abies*) bewirkte eine Verbesserung der Zellstofffestigkeiten, eine Verringerung der Splittermenge von ca. 30% auf 5,4% sowie die Reduzierung des Restligningehaltes von Kappa 84 auf Kappa 75. Wegen des hohen Restligningehaltes ist dieses Mischverfahren zwischen einem stark alkalischen AS/AQ-Verfahren und einem Soda-AQ-Verfahren ebenfalls nur für spezielle Einsatzgebiete anwendbar.

Der positive Effekt des Anthrachinons konnte auch in AS- und NSSC-Aufschlüssen nachgewiesen werden (OJANEN et al. 1982, WANDEL 1990). Durch die AQ-Zugabe wird die relativ geringe Delignifizierungsleistung dieser Verfahren deutlich verbessert. Für die NSSC-Verfahren konnte eine deutliche Verringerung der Mahlenergie, verbunden mit der Verbesserung der Festigkeitseigenschaften nachgewiesen werden (LAI et al. 1993). Aus der Literatur sind verschiedene Arbeiten zum alkalischen und „neutralen“ (halbalkalischen) Sulfitaufschluss mit Anthrachinoneinsatz (AS/AQ- bzw. NS/AQ-Verfahren) bekannt (KETTUNEN et al. 1979, RAUBENHEIMER und EGGERS 1980, CAMERON et al. 1981, OJANEN et al. 1982, MACLEOD und FLEMMING 1983, SANBORN und SCHWIEGER 1986). Die Untersuchungen konzentrierten sich primär auf den Einsatz von Aufschlusslösungen mit hohem Natriumsulfitanteil. Üblicherweise wurde ein Chemikalienverhältnis von 80/20 oder 70/30 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{NaOH}$ ) gewählt. Bei Einstellung eines derartigen Chemikalienverhältnisses wird eine hohe Aufschlussselektivität erreicht. Der Aufschlussgrad ist jedoch gering, insbesondere wenn statt Natronlauge Natriumcarbonat eingesetzt wird. Die erhaltenen Zellstoffe konnten wegen der hohen Kappazahl nicht zufriedenstellend chlorfrei gebleicht werden.

KETTUNEN et al. (1979) untersuchten das Potential von NS/AQ- und AS/AQ-Aufschlüssen von Kiefernholz (*Pinus sylvestris*). Im NS/AQ-Aufschluss wurde eine schwachalkalische Aufschlusslösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eingesetzt. Der optimale  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil lag zwischen 80 und 85% bei einer Gesamtchemikalieneinsatzmenge von ca. 23% (berechnet als  $\text{NaOH}$ ). Unter diesen Aufschlussbedingungen war die maximale Delignifizierung des NS/AQ-Prozesses auf einen Restligningehalt von Kappa 45 begrenzt. Eine Erhöhung der

Chemikalieneinsatzmenge auf 28% ermöglichte die Reduzierung der Kappazahl auf 36. Gegenüber den Vergleichskraftaufschlüssen konnte die Ausbeute um 8-10% gesteigert werden. Die Untersuchungen von OJANEN et al. (1982) bestätigen die Ergebnisse von KETTUNEN et al. (1979) für den NS/AQ-Aufschluss von Kiefernholz (*Pinus sylvestris*). Zusätzlich erzielten OJANEN et al. (1982) vergleichbare Ergebnisse für den NS/AQ-Aufschluss von Birkenholz (*Betula verrucosa*). In Abbildung 21 sind die Ergebnisse von OJANEN et al. (1982) dargestellt.



**Abbildung 21: Restligningehalt der NS/AQ-Zellstoffe von Birken- und Kiefernholz in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer sowie die Kohlenhydratausbeute (Kiefer) in Abhängigkeit vom Ligningehalt (OJANEN et al. 1982)**

Im AS/AQ-Aufschluss konnte durch den Einsatz von NaOH anstelle von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und der Änderung des Chemikalienverhältnisses auf 57/43 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu NaOH) bei einem Chemikalieneinsatz von 24,4% (berechnet als NaOH) eine Kappazahl von 33 erreicht werden. Damit wurde der gleiche Delignifizierungsgrad wie im Standardkraftaufschluss erzielt. Für den Aufschluss von Kiefernholz (*Pinus sylvestris*) wurde jedoch eine deutlich längere Aufschlussdauer im Vergleich zum Kraftaufschluss benötigt. Eine weitere Verschärfung der Aufschlussbedingungen durch Erhöhung der Chemikalieneinsatzmenge auf 28,5% ermöglichte es, den Restligningehalt bis auf Kappa 16 zu reduzieren. Diese drastischen Aufschlussbedingungen führten jedoch zu einer unakzeptablen Reduzierung der Ausbeute (KETTUNEN et al. 1979).

SANBORN und SCHWIEGER (1986) untersuchten NS/AQ-Aufschlüsse mit einem Chemikalienverhältnis von 80/20 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sowie AS/AQ-Aufschlüsse mit einem hohen Sulfitanteil von 70/30 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu NaOH). In Abhängigkeit von der Kappazahl besaßen

die NS/AQ-Aufschlüsse 5-10% höhere Ausbeuten als die Referenz-Kraftkochungen. Der Aufschluss auf niedrigere Kappazahlen war wegen der geringen Alkalinität jedoch mit einer deutlichen Verlängerung der Aufschlussdauer und einer hohen Chemikalieneinsatzmenge verbunden. Zusätzlich musste auch bei höherem Delignifizierungsgrad eine Refinerstufe dem chemischen Aufschluss folgen. Eine verlängerte Aufschlussdauer wirkte der hohen Selektivität der NS/AQ- und AS/AQ-Aufschlüsse entgegen. Im Vergleich zu konventionellen Kraftaufschlüssen konnte wegen der langen Aufschlussdauer nur eine geringe Steigerung der Ausbeute erzielt werden.

MACLEOD (1985) untersuchte die Delignifizierungseigenschaften eines halbalkalischen NS/AQ-Verfahrens an Pappelholz (*Populus tremuloides*). Es wurde ein Chemikalienverhältnis von 85/15 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) bei einem Gesamtchemikalieneinsatz von 27,9% (als NaOH) eingestellt. Durch die Anwendung des NS/AQ-Verfahrens wurde die Ausbeute gegenüber einem Kraftaufschluss um 10% gesteigert (Abbildung 22). Aufgrund des hohen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatzes lag der Ausgangsweißgrad mit 71% ISO sehr hoch. Die Festigkeiten der ungebleichten NS/AQ-Zellstoffe lagen unterhalb der Kraftzellstoffe. Durch die Bleiche konnten die Festigkeiten der NS/AQ-Zellstoffe verbessert werden, so dass sich die Zellstofffestigkeiten der beiden Aufschlussverfahren angleichen. Die Delignifizierung bei 180°C war auf einen Restligningehalt von Kappa 25 beschränkt. Eine weiterführende Delignifizierung führte zu drastischen Ausbeuteverlusten. Um das gleiche Kappazahlniveau wie im Standardkraftaufschluss zu erreichen, benötigte MACLEOD (1986) sehr hohe Temperaturen und eine lange Aufschlussdauer.

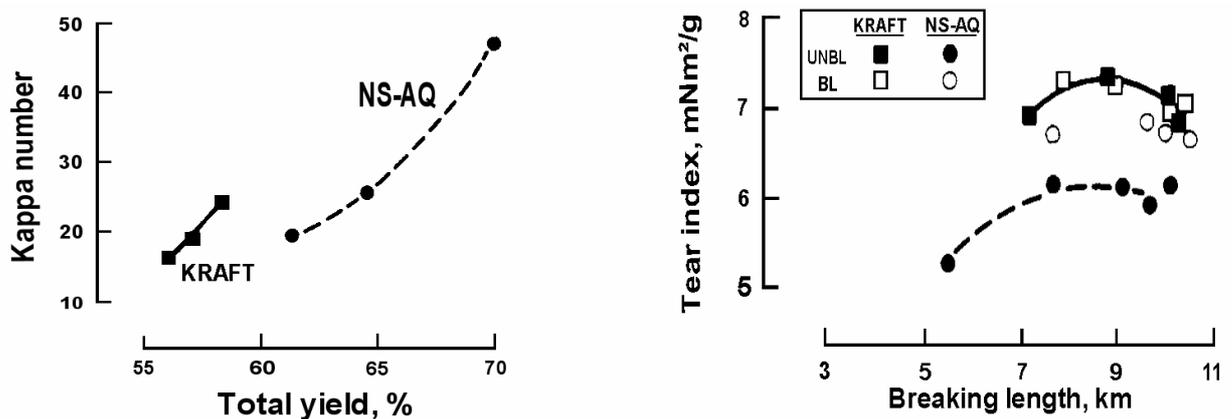


Abbildung 22: Vergleich der Ausbeute in Abhängigkeit von der Kappazahl sowie der Festigkeiten von NS/AQ- und Kraftzellstoffen aus Pappelholz (MACLEOD 1985)

### 2.2.3 Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol (ASAM)

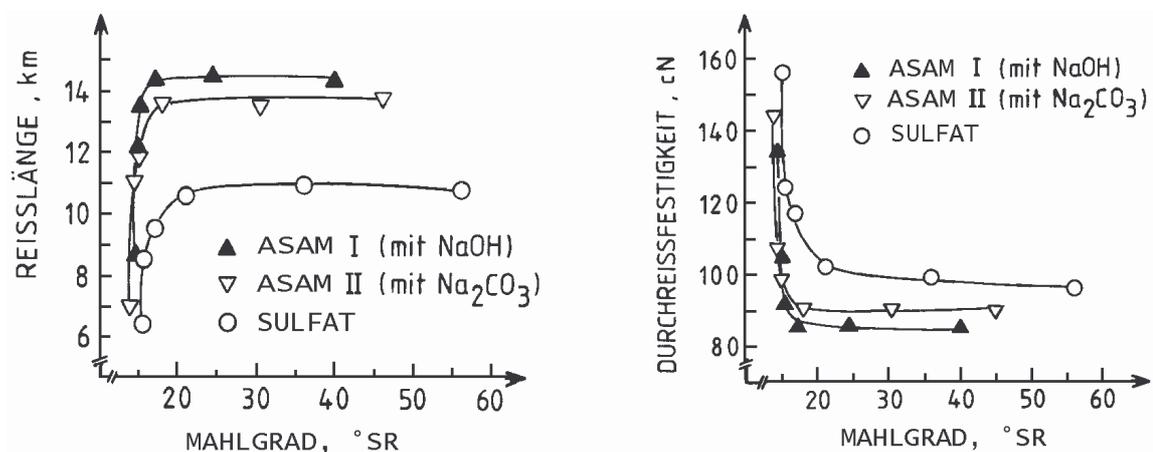
Durch den Zusatz von Methanol zum AS/AQ-Aufschluss wird die Delignifizierung deutlich verbessert, ohne dass es zu einem Selektivitätsverlust kommt. Der ASAM-Aufschluss ermöglicht die Herstellung von Zellstoffen mit hohen Ausbeuten, geringem Restligningehalt, sehr guten Festigkeitseigenschaften und guter Bleichbarkeit (PATT und KORDSACHIA 1991, SIXTA 1998).

Die im ASAM-Verfahren eingesetzte Aufschlusslauge besitzt einen hohen Sulfitanteil von 70-80%, bei einer Chemikalieneinsatzmenge von 20-25% (PATT et al. 1987, KORDSACHIA und PATT 1987). In Abhängigkeit von der Holzart werden in der Aufschlusslauge 15-35 Vol% Methanol bei einem Flottenverhältnis von 4:1 bis 5:1 verwendet (PATT und KORDSACHIA 1986, SCHUBERT et al. 1990, PATT et al. 1991a). Das eingesetzte Methanol verbessert durch die Verringerung der Oberflächenspannung den Eindringvorgang der Aufschlusslauge und der Chemikalien in die Hackschnitzel. Gleichzeitig wird die Dispergierung des Anthrachinons durch das Methanol stark erhöht, wodurch eine optimale Penetration des Anthrachinons in die Hackschnitzel erfolgt. Die verbesserte Penetration begünstigt die sehr rasche Delignifizierung in der Anfangsphase des Aufschlusses und die Stabilisierung der Kohlenhydrate. Zusätzlich begrenzt das Methanol die Bildung von Radikalen und minimiert die Ligninkondensationsreaktionen während des Aufschlusses (PATT et al. 1991a). Die optimale Aufschlusstemperatur liegt zwischen 175°C und 180°C. Eine Erhöhung der Aufschlusstemperatur auf 185°C führt zur Abnahme der Zellstoffqualitäten (PATT und KORDSACHIA 1986). Bei Kraftaufschlüssen ist der maximale Aufschlussgrad durch den stark ansteigenden Kohlenhydratabbau in der Endphase der Kochung begrenzt (KLEINERT 1966, OLM und TISTAD 1979, JIANG 1995, BLIXT und GUSTAVSSON 2001). Beim ASAM-Verfahren hingegen ist die nachlassende Delignifizierungsgeschwindigkeit die maßgebliche Größe, um den Endpunkt der Kochung festzulegen (KORDSACHIA und PATT 1987).

Als zusätzliche Alkaliquelle wird neben dem Natriumsulfit NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingesetzt. Je nach Zusammensetzung der Aufschlusslauge wird zwischen dem ASAM I- (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und NaOH), dem ASAM II- (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und dem ASAM III-Verfahren (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) unterschieden. Der Vorteil des Aufschlusses unter Verwendung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> liegt darin, dass in einer herkömmlichen Chemikalienrückgewinnung keine Kaustizierungsanlage verwendet werden muss (INGRUBER et al. 1982, KORDSACHIA et al. 1989). Die während der Chemikalienrückgewinnung entstehenden Natriumverluste werden in Form von Natronlauge als Make-up zugegeben (KORDSACHIA und PATT 1987). Zusätzlich besitzen nach dem ASAM II-Verfahren hergestellte Nadelholzzellstoffe einen sehr

hohen Ausgangsweißgrad von 50-60% ISO. Bei Laubholzzellstoffen ist sogar ein Ausgangsweißgrad von 70% ISO erreichbar (KORDSACHIA et al. 1990). Aufgrund der verringerten Alkalinität der Aufschlusslauge besitzt der ASAM II-Prozess eine geringere Delignifizierungsgeschwindigkeit als der ASAM I-Prozess. Um den gleichen Aufschlussgrad wie im ASAM I-Prozess zu erreichen, müssen höhere Temperaturen und längere Aufschlusszeiten verwendet werden (KORDSACHIA und PATT 1987).

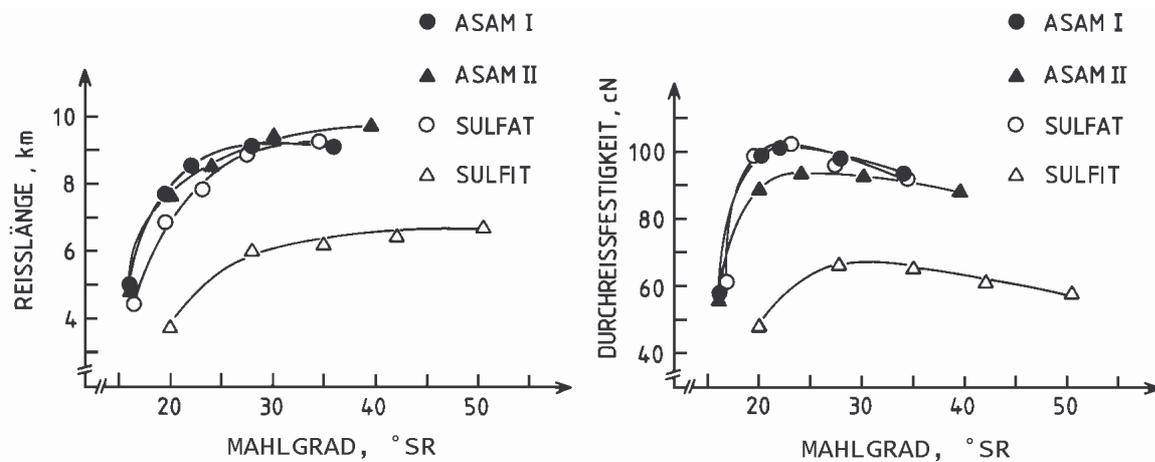
Der ASAM-Aufschluss zeichnet sich durch seine Anwendbarkeit auf ein breites Holzartenspektrum aus. Durch intensive Untersuchungen konnten für alle gängigen Laub- und Nadelhölzer hochdelignifizierte Zellstoffe mit sehr guten Festigkeitseigenschaften und guter Bleichbarkeit in Verbindung mit hohen Ausbeuten erzielt werden (PATT und KORDSACHIA 1986, KORDSACHIA und PATT 1987, ZIMMERMANN et al. 1991, KORDSACHIA et al. 1992). ASAM-Kiefernzellstoffe (*Pinus sylvestris*) zeichnen sich durch sehr hohe Reißlängen bis zu 14 km aus (Abbildung 23). Diese Reißlängen werden bereits bei Mahlgraden unterhalb 20° SR erreicht. Die Reißlängen der ASAM-Zellstoffe liegen hiermit 30% über den Reißlängen der Standardkraftzellstoffe. Die Durchreißfestigkeiten der ASAM-Zellstoffe liegen hingegen 20% unter dem Niveau der Standardkraftzellstoffe. Aufgrund der sehr schnellen Reißlängenentwicklung der ASAM-Zellstoffe besitzen die beiden Aufschlussverfahren bei der Betrachtung des Tear-Tensile-Index vergleichbare Festigkeitseigenschaften.



**Abbildung 23: Vergleich der Reißlängen und der Durchreißfestigkeiten von Kiefern-ASAM- und Kraftzellstoffen (PATT und KORDSACHIA 1986)**

Die Reißlängen von ASAM-Buchenzellstoffen (*Fagus sylvatica*) übertreffen ebenfalls die Reißlängen der Standardkraftzellstoffe (Abbildung 24). Hierbei können Reißlängen bis zu 10 km erreicht werden. Die Durchreißfestigkeiten der ASAM-Buchenzellstoffe liegen in der gleichen Größenordnung wie die Durchreißfestigkeiten der Standardkraftzellstoffe (KORDSACHIA und PATT 1987). Beim ASAM-Aufschluss von Buchenholz kann eine

Gutstoffausbeute von 52% bei einer Kappazahl von 11,5 und einem Ausgangsweißgrad von 59% ISO erzielt werden (SCHUBERT et al. 1998).



**Abbildung 24: Vergleich der Reißlängen und der Durchreißfestigkeiten von Buchen-ASAM-, Kraft- und Sulfitzellstoffen (KORDSACHIA und PATT 1987)**

In ASAM-Aufschlüssen von Pappelholz (*Populus spp.*) kann bei einem Chemikalieneinsatz von 25% eine Gutstoffausbeute von 58% bei einer Kappazahl von 8 und einem Weißgrad von 70% ISO erzielt werden (KORDSACHIA et al. 1989). Es wurde gezeigt, dass sich Pappelholz auch mit 20% Chemikalieneinsatz problemlos nach dem ASAM I- und ASAM II-Verfahren aufschließen lässt. Die Reißlängen und Durchreißfestigkeiten der Pappelzellstoffe übertreffen hierbei die Zellstofffestigkeiten der Kraftzellstoffe. Der ASAM-Aufschluss von Birkenholz (*Betula verrucosa*) besitzt ebenfalls bessere Delignifizierungseigenschaften verbunden mit höheren Ausbeuten und deutlich höheren Ausgangsweißgraden als der Kraftaufschluss. Die Zellstofffestigkeiten beider Aufschlussprozesse liegen für Birkenholz auf dem gleichen Niveau (KORDSACHIA et al. 1990). Untersuchungen an Fichte (*Picea abies*) (SCHUBERT et al. 1990), Douglasie (*Pseudotsuga menziesii*) (ZIMMERMANN et al. 1991), Southern Pine (*Pinus taeda + echinata*) (BORGARDS et al. 1993), *Eucalyptus camaldulensis* (PUTHSON et al. 1997) und *Eucalyptus globulus* (KORDSACHIA et al. 1992) konnten die Vorteile des ASAM-Verfahrens gegenüber dem Kraftaufschluss bestätigen.

Unter Anwendung des ASAM-Verfahrens hergestellte Laub- und Nadelholz Zellstoffe erwiesen sich als leicht bleichbar. Es wurde gezeigt, dass die Zellstoffe durch eine TCF-Bleiche auf sehr hohe Weißgrade gebleicht werden können (KORDSACHIA und PATT 1987, KORDSACHIA und PATT 1988, KORDSACHIA et al. 1989 und 1990, Patt et al. 1991b, ZIMMERMANN et al. 1991, BORGARDS et al. 1993, PUTHSON et al. 1997). Die Anwendung einer OZP-Bleiche ermöglicht es Fichtenzellstoffe auf einen Weißgrad von 88% ISO zu bleichen. Die Festigkeiten der TCF gebleichten ASAM-Zellstoffe entsprachen hierbei den Festigkeiten konventioneller Kraftzellstoffe (SCHUBERT et al. 1993).

Im Zeitraum von 1989 bis 1994 wurden Pilotanlagenversuche zum ASAM-Verfahren durchgeführt. In der Pilotanlage der *Kraftanlagen Heidelberg AG* in Baienfurt wurden bei Fichtenholzaufschlüssen Kappazahlen zwischen 16 und 20 mit Ausbeuten bis zu 53% erzielt (SCHUBERT et al. 1990, 1993). Der Splitteranteil betrug 2% bezogen auf die eingesetzte Holzmenge. Dem Prozess wurden 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 3%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  als Inertchemikalien zugesetzt, um den Betrieb mit geschlossener Chemikalienrückgewinnung zu simulieren. Die Inertchemikalienfracht hatte keine negativen Effekte auf den Aufschluss und das Ablaugenhandling, so dass sich die Prozessführung auf eine Großanlage übertragen lässt. Zudem wurde gezeigt, dass das Methanolrecycling ein technisch lösbares Problem ist. Während des Ablaugenstripings wird annähernd das gesamte Methanol mit den Brühdämpfen ausgetrieben und kann anschließend auf den gewünschten Reinheitsgrad rektifiziert werden. Dadurch wurde eine Methanol-Rückgewinnungsrate von 99,3% erzielt (SCHUBERT et al. 1993). Die industrielle Umsetzung des ASAM-Verfahrens ist jedoch erheblich erschwert. Aufgrund der hohen Temperaturen und des Methanoleinsatzes von 20-30 Vol% entstehen sehr hohe Kocherdrücke von bis zu 14 bar. Zusätzlich müssen alle Anlagenteile, in denen Methanol eingesetzt wird, explosionsgeschützt ausgelegt sein.

## 2.2.4 Das Kraftverfahren

Die Zellstoffherstellung nach dem Kraftverfahren besitzt eine lange Tradition. Bereits 1885 wurde in Schweden (Munksjö) das erste Kraftzellstoffwerk in Betrieb genommen. Heutzutage ist der Sulfat- oder Kraftaufschluss mit ca. 85% Marktanteil der weltweit am meisten eingesetzte Aufschlussprozess (MACLEOD 1993). Das konventionelle Kraftverfahren ist ein alkalischer Prozess, bei dem das Holz in einem pH-Bereich von pH 11-13 aufgeschlossen wird. Der pH-Wert der eingesetzten Weißlauge hängt von der Konzentration und der Zusammensetzung der Chemikalien ab. Die aktiven Komponenten im Aufschluss sind  $\text{OH}^-$  und  $\text{HS}^-$ , wobei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Make-up Chemikalie während der Chemikalienrückgewinnung zugegeben wird. Die Reaktionen des Hydroxids verlaufen analog zu den in Abschnitt 2.1.3.1 beschriebenen Reaktionen. Das Hydrogensulfid führt zusätzlich zur intensiven Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Ether-Bindungen über eine Episulfidstruktur (GIERER 1980, KO und LAI 2001). In Abhängigkeit vom angestrebten Endprodukt beträgt die Aufschlussdauer zwischen einer halben und drei Stunden, wobei eine Aufschlussstemperatur zwischen 160°C und 180°C gewählt wird (PATT und KORDSACHIA 1991). Die Qualität und die Beschaffenheit der erzeugten Zellstoffe sind von einer Vielzahl von Prozessparametern abhängig. Hierzu zählen die Alkalinität, die Sulfidität, das Flottenverhältnis, die Hackschnitzelqualität, die Aufschlussdauer sowie die Temperatur (HARTLER und ONSIKO 1962, RYDHOLM 1965).

### 2.2.4.1 Prozessablauf des Kraftaufschlusses

Zu Beginn des Aufschlusses wird meist eine Imprägnierung der Hackschnitzel bei 90°C bis 110°C durchgeführt. In Abhängigkeit von der Temperatur werden 45 bis 60 Minuten benötigt, bis der Ausgleich zwischen der Alkalikonzentration im Inneren der Hackschnitzel und der umgebenden Imprägnierlauge gegeben ist (HULTHOLM et al. 1997). Während der Imprägnierphase finden nur in geringem Umfang Reaktionen am Lignin statt (KLEINERT 1966). Analog zum alkalischen Sulfitaufschluss erfolgen in dieser frühen Phase des Aufschlusses bereits umfangreiche Reaktionen an den Hemicellulosen (siehe Abschnitt 2.1.2.1). Während der Imprägnierung wird neben dem Hydroxid auch das Hydrogensulfid aufgenommen. Die Aufnahme des Sulfides wird durch Anhebung der Sulfidkonzentration, der Temperatur und der Imprägnierdauer verbessert (OLM et al. 1994). Die Sulfidsorption in der Imprägnierphase und der anschließenden Aufheizphase ist ein maßgeblicher Faktor für die Delignifizierung im weiteren Verlauf des Aufschlusses (LEMON und TEDER 1973). Im Anschluss an die Imprägnierung erfolgt das Aufheizen auf die Aufschlusstemperatur und die eigentliche Delignifizierung.

#### Die Delignifizierungsphasen im Kraftaufschluss

Die Delignifizierung in der **Anfangsphase** (*initial phase*) verläuft äußerst schnell. In Abhängigkeit von der Holzart und den Prozessbedingungen werden bereits 20-25% des Lignins in dieser frühen Phase des Aufschlusses gelöst (OLM und TILSTADT 1979). Während der initialen Delignifizierung werden primär die phenolischen  $\alpha$ -Aryl-Ether Bindungen im Lignin gespalten. Bei dem gelösten Lignin aus der Anfangsphase des Aufschlusses handelt es sich hauptsächlich um niedermolekulare Ligninbruchstücke (ALÉN und VIKKULA 1989, BERTHOLD und GELLERSTEDT 1993).

In der Anfangsphase des Aufschlusses kommt es neben der Delignifizierung auch zu einer deutlichen Reduzierung des Kohlenhydratanteils (KONDO und SARKANEN 1984). Hierbei werden primär die Hemicellulosen abgebaut. Es handelt sich bei den Hemicellulosen um direkt alkalilösliche Xylan- und Glucomannan-Bestandteile sowie um Abbauprodukte der alkalischen Peelingreaktion. In Nadelholz-Kraftaufschlüssen werden somit bereits 70% des Glucomannans und 40% des Xylans in der Aufheizphase gelöst (GENCO et al. 1990).

In der **Hauptphase des Aufschlusses** (*bulk phase*) werden vornehmlich die nichtphenolischen  $\beta$ -O-4-Bindungen im Lignin gespalten. Die Aktivierungsenergie dieser Delignifizierungsphase wird mit 127 kJ/mol (LINDGREN und LINDSTRÖM 1996) bzw. 136 kJ/mol (BLIXT und GUSTAVSSON 2001) angegeben. Die Aufschlussphase zeichnet sich durch eine hohe Selektivität aus. KLEINERT (1966) errechnete ein Verhältnis von 1:0,6

zwischen Lignin- und Kohlenhydratabbau. Die hohe Selektivität begründet sich, neben der hohen Delignifizierungsgeschwindigkeit, auch durch den bereits weit fortgeschrittenen Abbau der Hemicellulosen in der Anfangsphase des Aufschlusses. Die Delignifizierungsgeschwindigkeit ist von der Hydroxidionen-Konzentration, der Sulfidionen-Konzentration und der Temperatur abhängig. Die Erhöhung der einzelnen Prozessparameter führt zu einer Anhebung der Delignifizierungsgeschwindigkeit.

Die Delignifizierung in der **Endphase der Kochung** (*residual phase*) verläuft im Vergleich zu den vorangegangenen Phasen sehr langsam. Die Aktivierungsenergie des Ligninabbaus wird mit 120 kJ/mol (TEDER und OLM 1981) bzw. 147 kJ/mol (LINDGREN und LINDSTRÖM 1996) angegeben. In dieser abschließenden Phase des Aufschlusses wird nur noch ein geringer Teil des Lignins gelöst, wobei die Geschwindigkeit maßgeblich von der Restalkalität und der Temperatur der Aufschlusslösung bestimmt wird. Die Konzentration der Hydrogensulfid-Ionen in der Aufschlusslauge besitzt hingegen keinen Einfluss auf die Delignifizierungsgeschwindigkeit in der Endphase der Kochung (KLEINERT 1966, LINDGREN und LINDSTRÖM 1996).

Aufgrund der langsamen Delignifizierung besitzt die Endphase des Aufschlusses eine deutlich geringere Selektivität als die Hauptphase. KLEINERT (1966) stellte einen Anstieg des Abbauverhältnisses von Lignin zu Kohlenhydraten von 1:0,6 (Hauptphase) auf 1:6,7 (Endphase) fest. Für Standardkraftaufschlüsse konnte JIANG (1995) ebenfalls deutliche Ausbeuteverluste bei Aufschlüssen auf eine Kappazahl unterhalb von 18 feststellen. Bei Steigerung der Delignifizierung um weitere 6-8 Kappazahlen verringert sich die Ausbeute um ca. 3%.

### 2.2.5 Modifizierte Kraftprozesse

Aufgrund der intensiven Forschung auf dem Gebiet der Kraftzellstofftechnologie wird der Aufschlussprozess stetig optimiert. Der Einfluss der Prozessparameter auf den Aufschluss wird hierfür intensiv untersucht. Durch eine modifizierte Prozessführung kann die Zellstoffausbeute und die Qualität verbessert sowie ein Großteil der Prozessenergie eingespart werden. Bei der Umsetzung dieser Optimierungsansätze ergeben sich vielfältige Möglichkeiten. Für eine Optimierung der Kraftaufschlüsse haben sich vier Prinzipien (*principles of extended delignification*) herauskristallisiert (HARTLER 1978, NORDEN und TEDER 1979, JOHANSSON et al. 1984, HERSCHMILLER 1997):

Die **Alkalikonzentration** der Aufschlusslauge sollte zu Beginn der Kochung gering sein und über den Kochverlauf auf relativ konstantem Niveau gehalten werden. Eine hohe Alkalikonzentration der Aufschlusslauge bewirkt bereits in der Anfangsphase des

Aufschlusses eine Intensivierung des Kohlenhydratabbaus (siehe Abschnitte 2.1.2.1 und 2.1.5.2). Durch die Reduzierung der initialen Alkalikonzentration werden die Reaktionen der Kohlenhydrate bei sehr hohem pH-Wert vermindert. Dadurch wird der Kohlenhydratabbau reduziert. Zusätzlich wirkt sich eine hohe Hydroxidkonzentration negativ auf die Sulfidsorption aus (OLM et al. 1994). Die Erhöhung des NaOH-Anteils zu einem späteren Zeitpunkt im Aufschluss wirkt sich hierbei nicht negativ auf die Delignifizierungsgeschwindigkeit aus (LINDGREN und LINDSTRÖM 1996).

Die **Sulfidkonzentration** der Aufschlusslauge sollte zu Beginn des Aufschlusses so hoch wie möglich sein. Die Sulfidsorption in der Imprägnierphase und der anschließenden Aufheizphase ist ein maßgeblicher Faktor für die Delignifizierung im weiteren Verlauf des Aufschlusses (LEMON und TEDER 1973). Durch die Anhebung der Sulfidkonzentration in der Aufschlusslösung wird die Sulfidsorption deutlich gesteigert (OLM et al. 1994). LOWNERTZ und HERSCHMILLER (1994) sowie CHIVUKULA et al. (1999) konnten eine deutliche Verbesserung der Delignifizierung während des Aufschlusses bei höherem Sulfidanteil in der Imprägnierphase feststellen. Bei gleichem Restligningehalt kann so eine Verbesserung der Selektivität erzielt werden. Im Gegensatz zur Delignifizierung in der Hauptphase des Aufschlusses besitzt die Sulfidität der Aufschlusslauge nur einen geringen Einfluss auf die Delignifizierung in der Anfangsphase.

KONDO und SARKANEN (1984) vermuten, dass bereits in der Anfangsphase neben den phenolischen  $\alpha$ -Aryl-Ether Bindungen ein Teil der phenolischen  $\beta$ -Aryl-Ether Bindungen durch die  $\text{HS}^-$ -Ionen gespalten werden und es dadurch zur Steigerung der Delignifizierung kommt. Obwohl Lignin unter milden Bedingungen mit Sulfid reagieren kann (ENKVIST 1957), wurden jedoch nur wenige sulfidierte Ligninfragmente in Ablaugen aus der Anfangsphase gefunden (BERTHOLD und GELLERSTEDT 1993). Eine weitere Steigerung der Sulfidität über 20% (ABUHASAN et al. 1992) bzw. 30% (KONDO und SARKANEN 1984) hinaus führt nur noch zur minimalen Verbesserung der Delignifizierung in der Anfangsphase des Aufschlusses.

Die **Ligninkonzentration** in der Aufschlusslauge sollte zum Ende der Kochung reduziert werden. Eine hohe Ligninkonzentration in der Aufschlusslauge hat negative Auswirkungen auf die Delignifizierung in der Haupt- und Endphase des Aufschlusses (SJÖBLOM et al. 1988). Der Grund hierfür liegt in der Erhöhung des Diffusionswiderstandes durch die steigende Ligninkonzentration in der Aufschlusslauge. Die abgespaltenen Ligninfragmente in der Faser können aufgrund des Diffusionsgradienten nicht ungehindert in die zirkulierende Aufschlusslauge gelangen. Zusätzlich wird mehr Alkali benötigt, um das Lignin in Lösung zu halten. Fällt der pH-Wert zu weit ab, kommt es zur Ausfällung des Lignins und zu Kondensationsreaktionen. Bei Aufschlüssen mit sehr geringer Ligninkonzentration in der

Aufschlusslauge konnte die Delignifizierung in der Endphase um 30% im Vergleich zum Standardaufschluss gesteigert werden (BLIXT und GUSTAVSSON 2001). VILPPONEN et al. (1993) stellten fest, dass durch die Auswaschung mit heißer Alkalilauge eine zusätzliche Delignifizierung des Zellstoffes möglich ist (Abbildung 25). Wird der Waschvorgang unter Aufschlussbedingungen bei 170°C durchgeführt, kann die Kappazahl um bis zu 10 Einheiten gesenkt werden. Eine Abhängigkeit von der Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wurde hierbei nicht festgestellt.

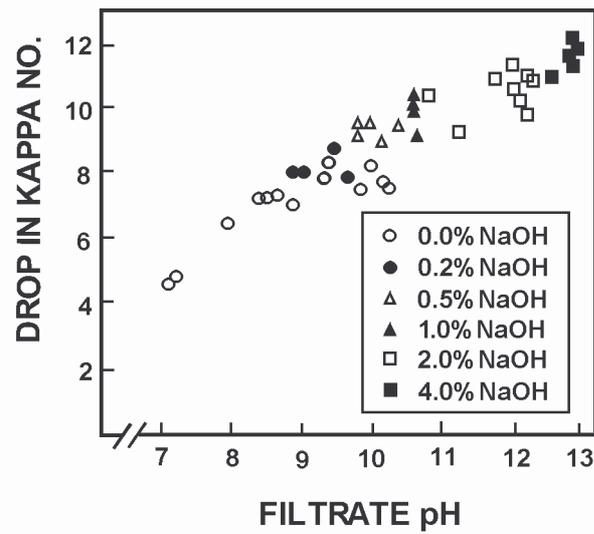


Abbildung 25: Delignifizierung in Abhängigkeit vom Waschfiltrat-pH bei 150°C und einer Ausgangskappazahl von ca. 30 (VILPPONEN et al. 1993)

Die **Aufschlussstemperatur** sollte zum Beginn und zum Ende des Aufschlusses niedrig gehalten werden. Eine Reduzierung der Aufschlussstemperatur in der Endphase der Kochung ist aufgrund der langsamen Delignifizierungsreaktionen jedoch mit einer deutlich verlängerten Aufschlussdauer verbunden. Dieses führt nur zu einer geringen Verbesserung der Ausbeute und der Viskosität. Durch eine Temperaturverringerung in der Endphase des Aufschlusses von 175°C auf 155°C erzielten BÄCKSTRÖM et al. (1996) eine Viskositätssteigerung um 40 ml/g bei Kappazahl 17. Gleichzeitig lieferte die Temperaturverringerung in der Endphase des Aufschlusses einen leichten Anstieg der Ausbeute um ca. 1%. Hierbei kam es zu einer Erhöhung des Xylangehaltes, wohingegen der Glucomannan- und Cellulosegehalt nahezu unverändert blieben.

In verschiedenen industriell angewandten Verfahren wird versucht, die Prinzipien der *extended delignification* in den Prozessablauf zu integrieren. Das Hauptproblem hierbei ist die verfahrenstechnische Umsetzung der Prozessoptimierung. Die Umsetzung kann sowohl für kontinuierliche als auch für Batch-Systeme erfolgen. Durch eine verfahrenstechnische Optimierung ist es möglich, die Aufschlussresultate zu beeinflussen, ohne dass der

Gesamtchemismus des Prozesses verändert wird. Eine Übertragung der technischen Prozessabläufe auf andere Aufschlussverfahren beinhaltet möglicherweise ein Optimierungspotential. Im Folgenden soll erörtert werden, welche technischen Prozessabläufe der *extended delignification* des Kraftaufschlusses auch im AS/AQ-Aufschluss vielversprechende Ansatzpunkte für eine Optimierung darstellen.

### 2.2.5.1 Kontinuierliche Prozesse

Bei der Umsetzung der *extended delignification* in kontinuierlichen Prozessen werden in der Industrie vornehmlich Kocher vom Kamyrtyp verwendet. Dieser Kochertyp ermöglicht einen einfachen Laugenaustausch sowie Gleichstrom- oder Gegenstromzirkulation der Aufschlusslauge (HARTLER 1978, NORDEN und TEDER 1979). Die erste Umsetzung im industriellen Betrieb erfolgte 1983 in Varkaus in Finnland (JOHANSSON et al. 1984). Es handelte sich hierbei um einen MCC-Prozess (*modified continuous cooking*).

#### **MCC (modified continuous cooking):**

Im MCC-Prozess wird die eingesetzte Weißblauge aufgeteilt und zu drei Zeitpunkten dem Aufschlussprozess zudosiert. Die Aufteilung der Weißblauge sowie der Dosierablauf sind von der jeweiligen Anlagenkonstruktion abhängig. Der Hauptanteil der Weißblauge wird während der Hackschnitzelimpregnierung zugegeben. Der zweite Anteil an Weißblauge wird in der UCC-Zone (*upper cooking circulation*) des Kochers zugepumpt. In der LCC-Zone (*lower cooking circulation*) des Kochers erfolgt ein Laugenabzug. Durch das Abpumpen der Lauge bildet sich in der MCC-Zone (*modified cooking circulation*) und in dem Übergangsbereich zwischen der Koch- und Waschzone eine zum Kochgut gegenläufige Laugenströmung aus. Die dritte Weißblaugencharge wird in der MCC-Zone zudosiert (WHITLEY et al. 1990). Für diesen Prozessablauf wurde eine optimale Weißblaugenaufteilung auf die drei Zudosierpunkte von 52, 10 und 38% ermittelt. Durch die Aufteilung der Weißblauge ist die Alkalikonzentration zu Beginn des Aufschlusses verringert und wird über die Kochung auf relativ konstantem Niveau gehalten (Abbildung 26). Die Aufstärkung in der letzten Kochphase bewirkt eine Verringerung der Ligninkonzentration und die Intensivierung des Waschvorgangs. Durch die Aufteilung der Weißblauge wird das erste und dritte Optimierungsprinzip der *extended delignification* umgesetzt. Die Sulfidkonzentration ist aufgrund der verringerten Einsatzmenge an Weißblauge in der Anfangsphase des Aufschlusses jedoch verringert (LOWNERTZ und HERSCHMILLER 1994), so dass das zweite Prinzip der *extended delignification* nicht erfüllt ist.

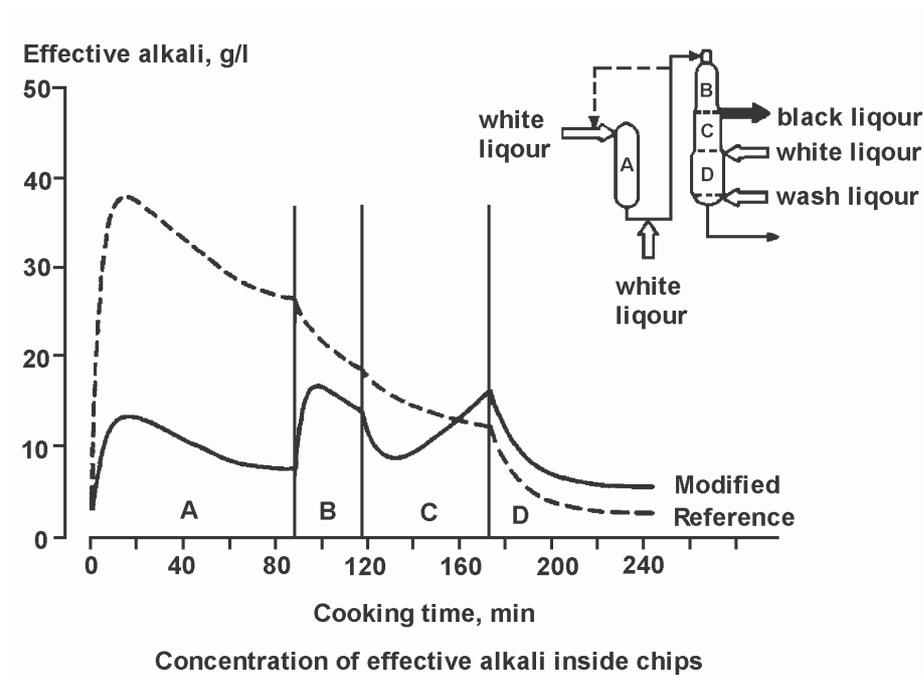


Abbildung 26: Alkalikonzentration innerhalb des Hackschnittzels im Verlauf des MCC-Prozesses (JOHANSSON et al. 1984)

Die industrielle Umsetzung führt bei ansonsten unveränderter Prozessführung zu einer Verbesserung der Viskosität um ca. 100 ml/g bei gleicher Kappazahl (Abbildung 27). Somit ist es möglich, die Kappazahl durch eine Verschärfung der Kochbedingungen oder durch die Verlängerung der Aufschlussdauer um 10 Einheiten zu senken, ohne dass es zu Viskositätsverlusten im Vergleich zum Standardaufschluss kommt. Durch eine Verringerung der Kappazahl können in erheblichem Umfang Bleichchemikalien eingespart werden (JOHANSSON et al. 1984).

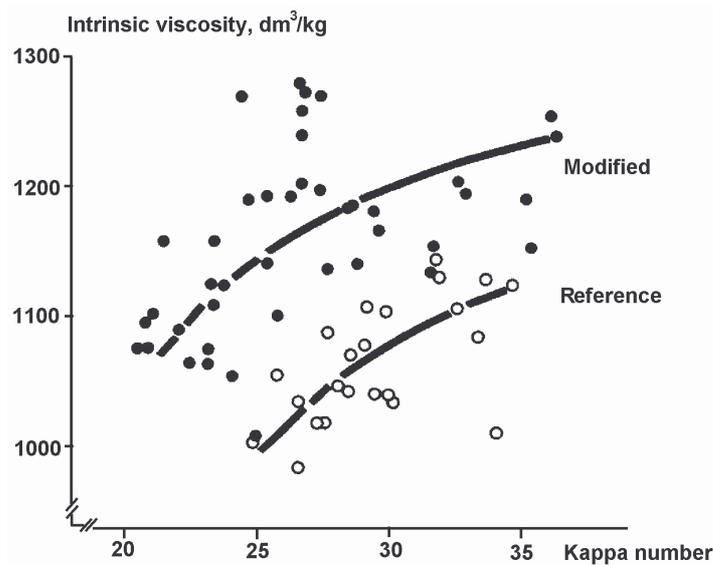


Abbildung 27: Zellstoffviskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl für Zellstoffe aus dem MCC-Prozess in Varkaus (JOHANSSON et al. 1984)

### EMCC (extended modified continuous cooking)

Der EMCC-Prozess ist eine Weiterentwicklung des MCC-Prozesses (JIANG et al. 1992). Die Weißblauge wird analog zum MCC-Prozess aufgeteilt und zu vier Zeitpunkten zudosiert. Hierbei werden 75-80% während des Aufschlusses eingesetzt und die restlichen 20-25% in der im Gegenstrom betriebenen Hochtemperaturwaschzone zudosiert (MACLEOD 1993). Durch die Zudosierung der Weißblauge in der Waschzone wird die Kochzone auf die Hochtemperaturwaschzone ausgedehnt und die Aufschlusstemperatur in dieser abschließenden Phase gezielt verringert. Die Temperaturabsenkung in der letzten Phase des Aufschlusses wird durch die Verlängerung der Gesamtaufschlussdauer kompensiert. Die Temperatur im EMCC-Prozess liegt bei 160-165°C in der Hauptaufschlussphase und ca. 150°C in der kombinierten Aufschluss- und Waschzone. Zusätzlich zur Verringerung der Anfangsalkalinität (erstes Prinzip) und der Reduzierung der Ligninkonzentration in der Endphase der Kochung (drittes Prinzip) wird durch die Temperaturabsenkung das vierte Prinzip der *extended delignification* umgesetzt.

### ITC (isothermal cooking)

Der ITC-Prozess baut auf den EMCC-Prozess auf. Die Temperatur im ITC-Prozess liegt im Vergleich zum EMCC-Aufschluss ca. 10°C niedriger. Die in der Waschzone zudosierte Weißblauge wird jedoch auf die gleiche Temperatur wie in der Aufschlussphase aufgeheizt. Dadurch wird die Temperatur auf einem konstanten Niveau von ca. 160°C gehalten. Die niedrigere Aufschlusstemperatur muss durch eine Verlängerung der Aufschlussdauer kompensiert werden. Hierdurch kommt es zu einem schonenden und homogenen Aufschluss. Nach JIANG et al. (1992) können bessere Ausbeuten und Zellstoffqualitäten als im MCC-Prozess erzielt werden.

### **Lo-Solids-Verfahren**

Das Lo-Solids-Verfahren ist eine weitere Modifizierung des Standardkraftaufschlusses und wurde 1993 von *Ahlstrom-Kamyr-Inc.* entwickelt (VOLK und YOUNG 1997). Die grundlegenden Prozessbedingungen sind an das MCC-Verfahren bzw. EMCC-Verfahren angelehnt. Dadurch ist es möglich, einen MCC-Aufschluss durch geringe Modifikationen in einen Lo-Solids-Aufschluss umzuwandeln (MARCOCCIA et al. 1996). Die Besonderheit des Lo-Solids-Verfahrens ist die gezielte Minimierung der gelösten organischen Bestandteile in der Haupt- und Endphase des Aufschlusses. Während der Anfangsphase des Aufschlusses werden bereits 20-25% des Lignins sowie ein Großteil der Hemicellulosen gelöst (OLM und TISTAD 1979). Diese gelösten organischen Bestandteile führen zu einem erhöhten Chemikalienverbrauch durch zusätzliche Reaktionen in der zirkulierenden Aufschlusslauge in der Haupt- und Endphase der Kochung. Eine Reduzierung der organischen und anorganischen Fracht in der Haupt- und Endphase der Kochung führt zu einer Erhöhung der Viskosität und der Zellstofffestigkeit sowie zur Erhöhung des Braunstoffweißgrades und zu verbesserten Bleicheigenschaften des Zellstoffes (MARCOCCIA et al. 1996, LLOYD et al. 1998).

Die Reduzierung der gelösten organischen und anorganischen Fracht wird durch einen kontinuierlichen Laugenaustausch in mehreren Kochzonen erreicht. Der Laugenabzug erfolgt hierbei in drei Stufen. Die abgepumpte Aufschlusslauge wird durch ein Gemisch aus frischer Weißlauge und Waschfiltrat ersetzt (MARCOCCIA et al. 1996). Dieses Gemisch besitzt eine deutlich geringere Konzentration an gelösten Holzbestandteilen als die verdrängte Aufschlusslauge. Die Laugenzirkulation in den Laugenabzugszonen wird im Gegenstrom betrieben, wodurch eine homogene Temperatur- und Chemikalienverteilung erreicht wird.

Nach MARCOCCIA et al. (1998) und JIANG et al. (2001) führt diese zusätzliche Modifikation zum Ausgleich des Temperatur- und Chemikaliengradienten und dadurch zu einer verbesserten Selektivität und Ausbeute des Prozesses. Die industrielle Umsetzung des Lo-Solids-Prozesses ermöglicht neben der einfachen Umstellung einer bereits modifizierten Prozessführung (MCC oder EMCC) die Umrüstung eines Standardkraftaufschlusses (MARCOCCIA et al. 1996, VOLK und YOUNG 1997).

### **BLI-Verfahren (black liquor impregnation)**

Das BLI-Verfahren ist eine Adaption der modifizierten Batch-Prozesse für den kontinuierlichen Betrieb. Hierbei erfolgt die Imprägnierung der Hackschnitzel mit Schwarzlauge aus der MCC-Zone des Kochers. Durch die Schwarzlaugenimprägnierung wird die Wärmeenergie sowie der Sulfid- und Hydroxidgehalt der Schwarzlauge ausgenutzt (siehe Abschnitt 2.2.5.2). Im Anschluss an die 40- bis 50-minütige Imprägnierung wird die Schwarzlauge abgezogen und der Eindampfanlage zugeführt. Die Umrüstung eines Standardaufschlusses zum BLI-Verfahren im Werk Kuusanniemi's (*Kymi Paper Mills*) bewirkte eine 10%ige Verbesserung der Reißlängen, verbunden mit einer Steigerung der

Berstfestigkeit und einer Verringerung der Mahlenergie (HÖGLUNG et al. 1994). Durch einen separaten Imprägnierautoklaven ist es möglich, eine zweistufige Schwarzlaugenimprägnierung analog dem SuperBatch-Verfahren durchzuführen. Hierbei wird die warme Schwarzlauge im Gleichstrom und die heiße Schwarzlauge im Gegenstrom zur Hackschnitzelfracht geführt.

### 2.2.5.2 Batch-Prozesse

Neben den kontinuierlichen Aufschlussverfahren wurden auch die Batch-Verfahren in Richtung *extended delignification* weiterentwickelt. Zur Zeit werden drei modifizierte Batch-Verfahren industriell angewandt: das RDH-Verfahren von Beloit, der SuperBatch-Prozess von Sunds Defibrator (PERALA und HILJANEN 1992) und der CBC-Prozess von Lenzing AG (WIZANI et al. 2000).

#### **RDH-Verfahren (rapid displacement heating)**

Beim RDH-Verfahren erfolgt die Imprägnierung der Hackschnitzel mit Schwarzlauge aus der vorangegangenen Kochung. Durch die Ausnutzung der Wärmeenergie der Schwarzlauge kann ein beträchtlicher Teil der Prozesswärme eingespart werden (SAINIEMI und HILJANEN 1987, SWIFT und DAYTON 1988). Neben der Wärmeenergie wird die überschüssige Chemikalienfracht der Schwarzlauge ausgenutzt. Aufgrund der Reaktionen mit den Hemicellulosen während der Imprägnierung kommt es zu einem hohen Alkaliverbrauch (ZANUTTINI et al. 2000, ZANUTTINI und MARZOCCHI 2001). Dieser Hydroxidverbrauch wird durch die Restalkalinität der Schwarzlauge gedeckt (TIKKA et al. 1988). Da die Anlagerung des Hydrogensulfids zum Großteil während der Imprägnierung erfolgt, wird gleichzeitig die Restsulfidität der Schwarzlauge ausgenutzt (ENGSTRÖM et al. 1994a). Somit können Gesamtalkalinität und Sulfidität des Prozesses erhöht werden, ohne dass zusätzlich Chemikalien eingesetzt werden müssen. Durch die Ausnutzung der Restchemikalien ist es andererseits auch möglich, die Chemikalieneinsatzmenge zu reduzieren, wenn ein weitergeführter Holzaufschluss nicht erwünscht ist (ABUHASSAN et al. 1992). Aufgrund der geringeren Alkalinität der Schwarzlauge im Vergleich zur Weißlauge erfolgt die Imprägnierung sehr schonend und führt zu einer homogenen Durchdringung der Hackschnitzel. Die gelösten organischen und anorganischen Bestandteile der Schwarzlauge haben nach OLM et al. (1994) keinen negativen Einfluss auf den späteren Aufschluss. Im Anschluss an die Imprägnierung wird die Schwarzlauge durch ein Gemisch aus frischer Weißlauge und heißer Schwarzlauge ersetzt und die Kochung begonnen. Während des Waschvorganges kann ebenfalls frische Weißlauge zugesetzt werden. Hierdurch wird die Ligninkonzentration in dieser Prozessstufe verringert und die Alkalinität erhöht. Dieses führt zu einem verbesserten Waschvorgang. Die Umrüstung eines Standardkraftaufschlusses auf das RDH-Verfahren führt neben der Einsparung der Prozesswärme zur Erhöhung der

Zellstofffestigkeit, zu geringerem Alkaliverbrauch und zur Verbesserung der Recoverybedingungen (SWIFT und DAYTON 1988, MERA und CHAMBERLIN 1988, TIKKA et al. 1988).

Untersuchungen von MATHEISON und GUSTAFSON (1996) an amerikanischen Laubhölzern ergaben eine Erhöhung der Delignifizierungsgeschwindigkeit, die jedoch mit einer leichten Verringerung der Selektivität verbunden war. Die Splitterausschussmengen beider Verfahren waren identisch. Es zeigte sich, dass die Selektivität des RDH-Verfahrens von der verwendeten Holzart abhängig ist.

### **SuperBatch**

Der SuperBatch-Prozess baut ebenfalls auf das konventionelle Batch-Verfahren auf. Im Unterschied zum RDH-Prozess erfolgt im Anschluss an die Schwarzlaugenimprägnierung eine Hochtemperaturimprägnierung mit einer weiteren Schwarzlaugencharge. Die warme Schwarzlauge wird hierbei durch ca. 160°C heiße Schwarzlauge verdrängt (MACLEOD 1993). Durch diesen Vorgang kommt es im Vergleich zum RDH-Prozess zu einer weiteren Einsparung der Wärmeenergie. Zu Beginn des Aufheizvorgangs wird die Schwarzlauge analog zum RDH-Prozess durch ein Gemisch aus frischer Weißlauge und heißer Schwarzlauge ersetzt und auf  $T_{\max}$  aufgeheizt. Nach Beendigung des Aufschlusses wird die Schwarzlauge durch Waschflüssigkeit verdrängt und das Kochgut auf ca. 100°C abgekühlt (PERALA und HILJANEN 1992). Die Abkühlung des Kochgutes führt zur Absenkung des Kocherdruckes, wodurch Faserschädigungen beim Entleeren des Kochers verhindert werden. Durch die Imprägnierung mit Schwarzlauge werden das erste und vierte Optimierungsprinzip der *extended delignification* umgesetzt. Diese Prozessführung spiegelt sich, analog zum RDH-Prozess, in der deutlichen Verbesserung des Aufschlussergebnisses wider (TIKKA und KOVASIN 1990, KOVASIN und TIKKA 1992). Bei der industriellen Umsetzung des SuperBatch-Prozesses können Nadelholzzellstoffe mit einem Restligningehalt von Kappa 20 und Laubholzzellstoffe im Kappazahlbereich von Kappa 15 produziert werden, ohne dass es zur Beeinträchtigung der Zellstofffestigkeit kommt (PURSIAINEN et al. 1990).

### **CBC (continuous batch cooking)**

Das CBC-Verfahren ist eine Weiterentwicklung des RDH-Verfahrens (WIZANI et al. 2000). Durch moderne Prozessführung ist es möglich, während des Aufschlusses die Alkalikonzentration und den Temperaturverlauf kontinuierlich zu steuern. Dadurch können die Vorteile des Batch-Systems (Unempfindlichkeit gegenüber Hackschnitzelqualität und Holzartenwechsel (PERALA und HILJANEN 1992)) und des kontinuierlichen Aufschlusses (kontinuierliche Prozesskontrolle und einfaches Handling (SWIFT und DAYTON 1988)) kombiniert werden. Die Hackschnitzel werden mit einer Mischung aus Schwarzlaugen-

Waschfiltrat und Weißlauge imprägniert bis eine vollständige Durchdringung erfolgt. Im Anschluss wird die Imprägnierlauge durch Aufschlusslauge verdrängt. Die eingesetzte Aufschlusslauge besitzt eine geringere Alkalinität als im RDH-Verfahren. Um den Chemikalienverbrauch während des Aufschlusses zu kompensieren, wird kontinuierlich frische Weißlauge zudosiert, wodurch ein sehr homogener Alkaliverlauf über die gesamte Kochung erreicht wird (WIZANI et al. 2000). Durch die Modifizierung ist es möglich, homogene Zellstoffe bei hohen Ausbeuten zu produzieren.

Die industrielle Umsetzung der Optimierungsansätze wird durch unterschiedliche Prozessabläufe erreicht. Die Übertragung dieser Prozessabläufe auf den AS/AQ-Aufschluss bietet folgende Möglichkeiten:

- **Aufteilung der Aufschlusslauge in mehrere Chargen** (MCC-, EMCC-, Lo-Solids-, ITC- und CBC-Prozess). Durch die Aufteilung der Aufschlusslauge wird das pH-Profil gesteuert. Der Nachteil dieser Modifikation liegt in der gleichzeitigen Reduzierung des Sulfidanteils in der Aufschlusslösung. Da im AS/AQ-Aufschluss die Anthrachinon-Dosierung nicht an die Recovery gekoppelt ist, könnte trotz einer Reduzierung des NaOH-Anteils mit der üblichen Dosiermenge des Katalysators aufgeschlossen werden. Die Sulfitmenge in der ersten Aufschlussphase wäre durch die Aufteilung der Aufschlusslauge reduziert.
- **Wiederverwertung der Schwarzlauge** (RDH-, SuperBatch- und BLI-Verfahren). Die Ausnutzung der Restenergie und der Restchemikalien der Schwarzlauge müssten im AS/AQ-Prozess eine analoge Verbesserung der Aufschlussresultate bewirken. Aufgrund des hohen Sulfitverbrauches im Aufschluss (OJANEN et al. 1982, KNOBLAUCH 1989) müsste wegen der hohen Restalkalinität der Schwarzlauge mit höherem Sulfitanteil aufgeschlossen werden.
- **Modifizierung des Temperaturprofils** (ITC-, EMCC-, CBC-Prozess). Da es sich hierbei um eine rein technische Modifikation handelt, ist eine Umsetzung im AS/AQ-Aufschluss leicht möglich.
- **Reduzierung der gelösten Ligninbestandteile in der Aufschlusslauge** (Lo-Solids-Verfahren). Aufgrund des hohen Sulfonierungsgrades der AS/AQ-Lignine sind die Kondensationsreaktionen im Aufschluss eine untergeordnete Prozessgröße (OHI et al. 1994). Zusätzlich weisen die sulfonierten Lignine in jedem pH-Wertbereich eine sehr hohe Löslichkeit auf. Die aufwendige Prozessführung des Lo-Solids-Verfahrens würde sich für den AS/AQ-Aufschluss wahrscheinlich nicht rentieren.

### 2.2.5.3 Modifizierung durch die Zugabe von Additiven

Weitere Modifikationsmöglichkeiten des Sulfatverfahrens bestehen durch die Zudosierung von Additiven wie Anthrachinon und Polysulfid (MINJA et al. 1996 u. 1997, OLDROYD und WADLEY 1997, VALLER und MOE 2001). Der Aufschluss auf sehr geringe Restligningehalte führt zu deutlichen Ausbeuteverlusten in der Endphase der Kochung (JIANG 1995). Aufgrund der hohen Temperaturen tritt neben dem alkalischen Peeling auch alkalische Hydrolyse auf. Die alkalische Hydrolyse initiiert dann sekundäre Peelingreaktionen. Bei Kraftaufschlüssen werden ca. 50-60 Einheiten durch das primäre Peeling abgespalten, bevor es durch eine Stoppreaktion zur Stabilisierung kommt (CASEY 1980). Durch den Einsatz von Additiven wie **Polysulfide** und **AQ** können die Stoppreaktionen beschleunigt und die Kohlenhydrate stabilisiert werden. Hierdurch wird die Selektivität des Aufschlusses gesteigert.

JIANG (1995) konnte bei Aufschlüssen von Southern Pine eine Steigerung der Ausbeute und der Viskosität durch die Zugabe von AQ und Polysulfid feststellen. Die Zudosierung von 0,1% AQ bei einer Kappazahl von 25 führte zu einer Erhöhung der Ausbeute um ca. 1%. Bei weiterer Delignifizierung wird der positive Effekt nahezu aufgehoben. Eine Zugabe von 2% Polysulfid führte zu einer Erhöhung der Ausbeute um ca. 1,5% im Kappazahlbereich von 8-12. Bei gleichzeitiger Zugabe von AQ und Polysulfid konnte die Ausbeute um 2,5% gesteigert werden. Dieses deutet auf einen synergetischen Effekt der Additive hin (Abbildung 28). LI et al. (2002) konnten bei gleichzeitiger Zugabe von AQ und Polysulfid ebenfalls die höchste Selektivität nachweisen und somit den synergetischen Effekt der Additive bestätigen. CHIVUKULA et al. (1999) stellten eine Abhängigkeit der Ausbeutesteigerung durch AQ-Zugabe von der Sulfidität der Aufschlusslauge fest. Eine Steigerung der Sulfidität führt zur Minderung des positiven Effektes der AQ-Zugabe. Grund hierfür ist die gleiche Wirkungsweise des AHQ und der HS<sup>-</sup>-Ionen im Aufschluss (GIERER et al. 1979).

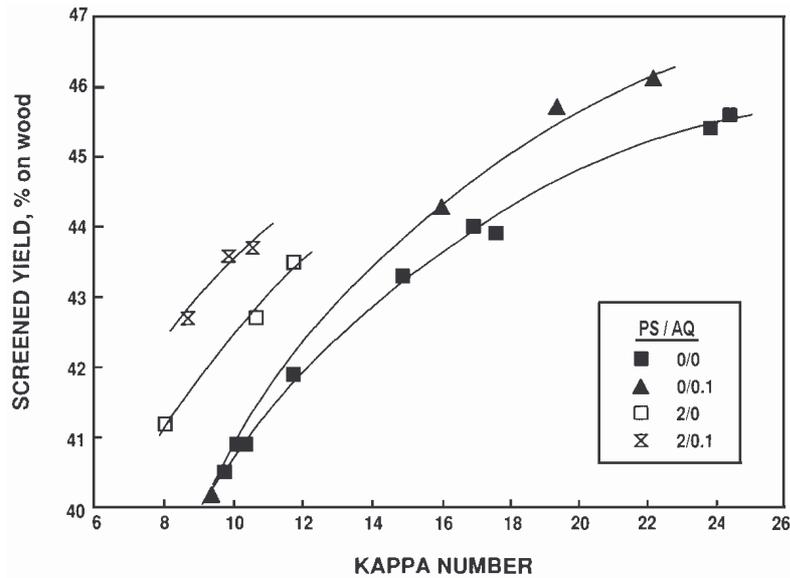


Abbildung 28: Einfluss von AQ- und Polysulfid-Zugabe auf die Zellstoffausbeute (JIANG 1995)

Die Zugabe von Sulfiden und Polysulfiden würde den Vorteil der nahezu geruchsfreien Zellstoffherstellung aufheben. Das Anthrachinon muss hingegen zum Aufschluss zugesetzt werden, da es für eine, dem Kraftaufschluss ebenbürtige Zellstoffproduktion unerlässlich ist (siehe Abschnitt 2.2.2).

## 3 Spezieller Teil - Ergebnisse und Diskussion eigener Untersuchungen

### 3.1 Charakterisierung der Rohstoffe

Als Untersuchungsmaterial für die Aufschlüsse wurden folgende Holzarten verwendet:

#### **Fichte** (*Picea abies*)

Die Fichtenholzcharge I wurde von Firma Ruser (Bornhöved) bezogen. Es handelte sich um Hackschnitzel in CTMP-Qualität. Mit der Charge I wurden die Versuche AS/AQ-1 bis 91, die UMSP-Versuche, die Versuche ASA-1 bis 7, die Versuchsreihen zum zeitlichen Verlauf des ASA-Aufschlusses bei 175°C Aufschlusstemperatur, sowie die Vergleichskochungen nach dem ASAM-Verfahren durchgeführt. Die Fichtenholzcharge II wurde vom Zellstoffwerk SCA Mannheim bereitgestellt. Mit der Charge II wurden die Versuche ASA-8 bis 60 und die Versuchsreihen zum zeitlichen Verlauf des ASA-Aufschlusses bei 170°C Aufschlusstemperatur durchgeführt.

#### **Kiefer** (*Pinus silvestris*)

Das Kiefernholz wurde ebenfalls von der Firma Ruser bezogen. Sämtliche Kiefernauflüsse wurden mit dieser Hackschnitzelcharge durchgeführt.

#### **Buche** (*Fagus silvatica*)

Es wurden Industriehackschnitzel der Firma Lenzing (Österreich) für die Untersuchungen zum ASA-Aufschluss eingesetzt.

#### **Eukalyptus** (*Eucalyptus grandis*)

Bei dem Eukalyptusholz handelte es sich um Industriehackschnitzel aus 8-jährigen Plantagenbäumen. Die Hackschnitzel wurden von der Firma Klabin Riocell aus Brasilien zur Verfügung gestellt.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Rohstoffanalysen zusammengefasst. Die Daten der Rohstoffanalyse stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten gut überein (WAGENFÜHR und SCHEIBER 1989, FENGEL und WEGENER 1989). Das Kiefernholz wies einen hohen Extraktstoffgehalt auf. Der hohe Extraktstoffgehalt spiegelt sich in den relativ geringen Ausbeuten der AS/AQ- und ASA-Aufschlüsse des Kiefernholzes wider (siehe Abschnitt 3.3).

Tabelle 1: Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe

Holzart:		Fichte	Fichte	Kiefer	Buche	Eukalyptus
Bezugsquelle		Fa. Ruser	SCA Mannheim	Fa. Ruser	Lenzing AG	Klabin Riocell
Stoffdichte	[%]	43-45	43-45	43-44	58-61	60
Asche 525°C	[%]	0,3	0,3	0,3	0,5	0,2
SiO <sub>2</sub> 700°C	[%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Extraktstoffgehalt:</b>						
Cyclohexan- Ethanol-Extr.	[%]	2,6	1,5	5,5	1,4	1,1
Heißwasserextrakt	[%]	2,3	1,7	2,1	2,8	0,2
<b>Ligningehalt:</b>						
Klason-Lignin	[%]	28,5	27,7	28,8	18,6	24,1
Säurelösliches Lignin	[%]	0,3	0,3	0,3	5,2	4,7
Gesamtlignin	[%]	28,9	28,0	29,1	23,8	28,8
<b>Kohlenhydrate :</b>						
4-O-Methyl- Glucuronensäure	[%]	0,7	0,2	0,5	0,8	0,9
Glucose	[%]	47,2	47,2	45,9	40,2	46,1
Xylose	[%]	5,1	4,6	4,6	18,4	12,8
Mannose	[%]	12,6	13,4	12,8	1,2	0,8
Galactose	[%]	1,8	1,2	1,8	0,6	0,4
Rhamnose	[%]	0,1	0,1	0,1	0,5	0,4
Arabinose	[%]	0,5	0,8	0,4	-	0,7
Rückstand	[%]	29,7	29,1	30,9	21,8	27,4

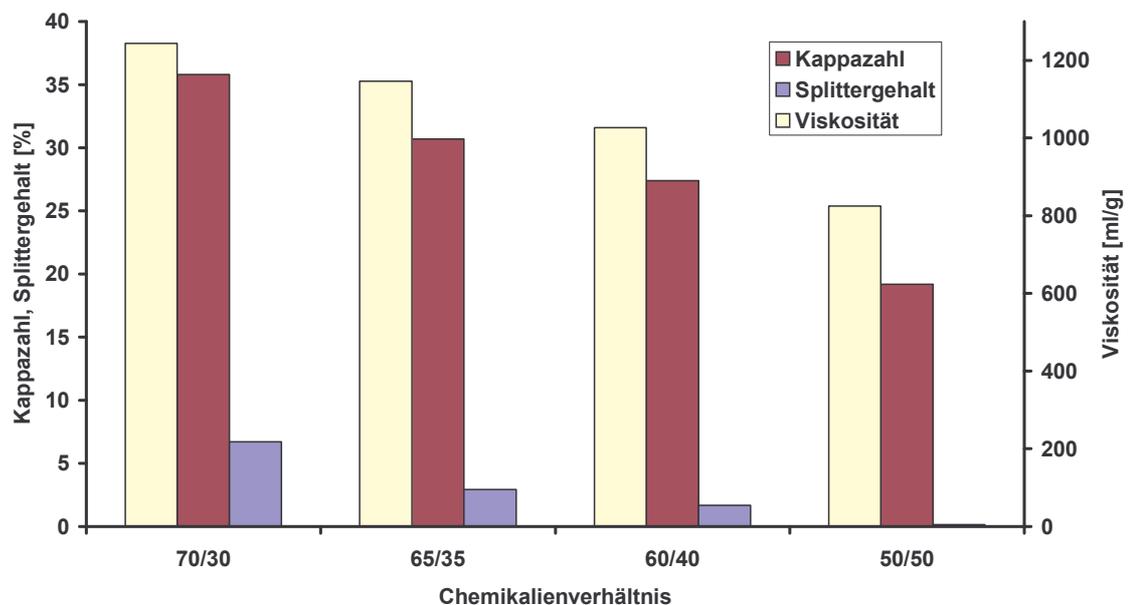
## 3.2 AS/AQ-Aufschlüsse von Fichtenholz

### 3.2.1 Einfluss des Chemikalienverhältnisses

Die herkömmlichen alkalischen Sulfitverfahren arbeiten mit einem hohen Sulfitanteil in der Aufschlusslauge (RAUBENHEIMER und EGGERS 1980, CAMERON et al. 1981, OJANEN et al. 1982, MACLEOD und FLEMMING 1983, INGRUBER et al. 1985, SANBORN und SCHWIEGER 1986). Der hohe Sulfitanteil führt zu guten Zellstofffestigkeiten bei hohen Ausbeuten. Die Delignifizierungsleistung der in der Literatur beschriebenen AS/AQ-Aufschlüsse ist jedoch begrenzt. Zusätzlich müssen hohe Temperaturen und lange Aufschlusszeiten angewandt werden. Durch Erhöhung des NaOH-Anteils kann die

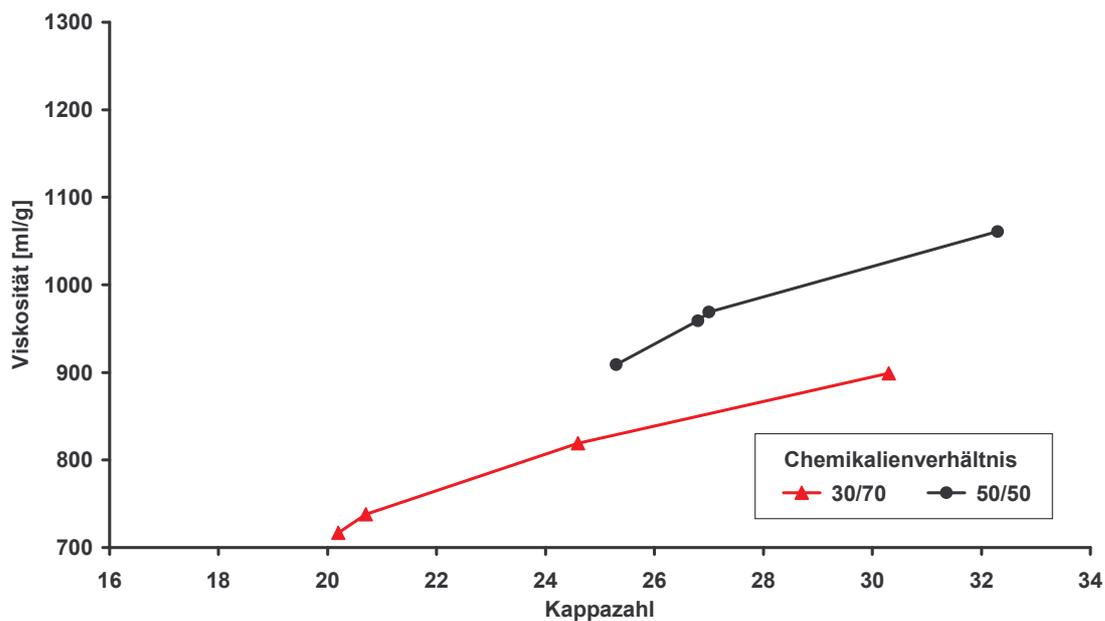
Delignifizierung erheblich gesteigert werden, so dass Zellstoffe mit niedriger Kappazahl erzeugt werden können (KETTUNEN et al. 1979). Die Selektivität des Aufschlusses nimmt jedoch mit steigendem Anteil an Natronlauge stetig ab (OHI et al. 1992). Um das Potential des alkalischen Natriumsulfitverfahrens zu bestimmen, wurde der Einfluss des Chemikalienverhältnisses auf die Delignifizierung und die Aufschlussselektivität untersucht. Hierbei wurde die Chemikalienzusammensetzung der Aufschlusslösung bei einer konstanten Chemikalieneinsatzmenge variiert. Das Chemikalienverhältnis beschreibt das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{NaOH}$  in der Aufschlusslauge. Die Variation des Chemikalienverhältnisses umfasste den Bereich von 70/30 bis 30/70. Die eingesetzte Chemikalienmenge bezieht sich auf die absolut trockene Holzsubstanz (atro Holz).

Mit der Erhöhung des  $\text{NaOH}$ -Einsatzes steigt der pH-Wert der Aufschlusslösung (siehe Abbildung 35, Seite 58). Der pH-Wert der Aufschlusslösung beeinflusst die Delignifizierungsgeschwindigkeit und die maximale Delignifizierung im Aufschluss (OHI et al. 1992). Die Anhebung des pH-Wertes führt jedoch auch zur Steigerung der Peeling-Reaktionen und der alkalischen Hydrolyse (siehe 2.1.5). Dieser Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Aufschlusslösung und der Delignifizierungsleistung konnte ebenfalls in den Untersuchungen zum AS/AQ-Aufschluss nachgewiesen werden. Bei gleicher Aufschlussdauer verringerte sich die Kappazahl und der Splittergehalt, die Viskosität des Zellstoffes nahm jedoch ebenfalls ab. In Abbildung 29 ist der Einfluss des Chemikalienverhältnisses bei konstanter Aufschlussdauer abgebildet.



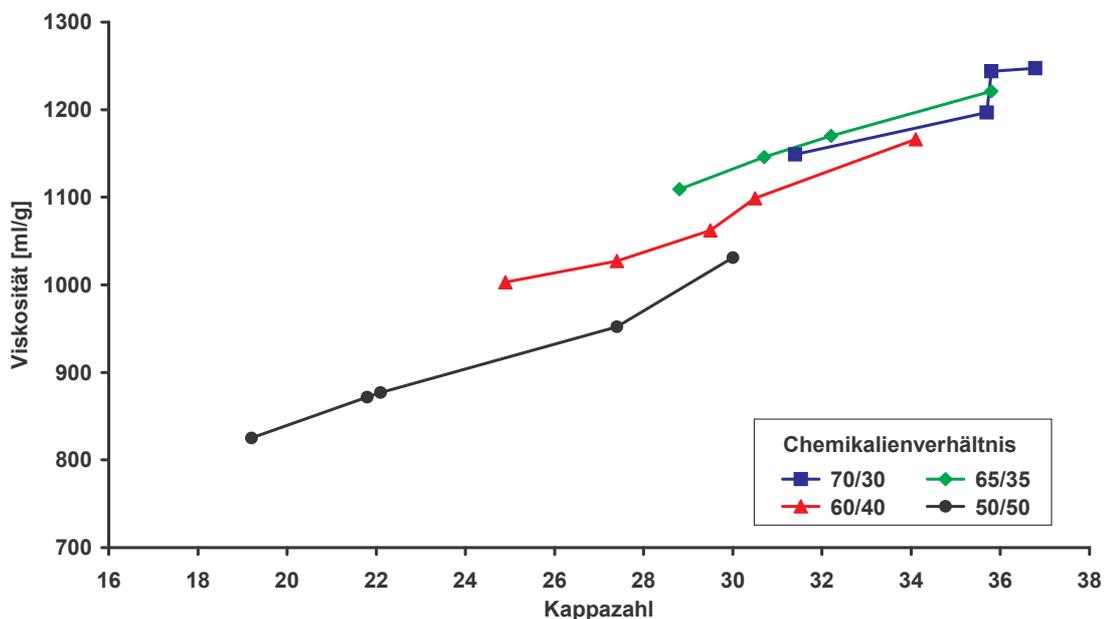
**Abbildung 29: Einfluss des Chemikalienverhältnisses im AS/AQ-Aufschluss. Kochungen mit 27,5% Chemikalieneinsatzmenge bei 180°C und 180 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$**

Die separate Betrachtung der Versuchsreihen mit einem Chemikalieneinsatz von 25, 27,5 und 30% verdeutlicht den Einfluss des Chemikalienverhältnisses auf die Delignifizierung und die Selektivität. Zunächst wird die Entwicklung der Zellstoffviskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl bei konstanter Chemikalieneinsatzmenge von 25% betrachtet. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Abbildung 30 dargestellt. Durch den hohen NaOH-Anteil in der Aufschlusslauge erfolgt eine intensive Delignifizierung. Bei einem Chemikalienverhältnis von 50/50 bis 30/70 werden Kappazahlen unter 30 erreicht. In der Versuchsreihe mit einem Chemikalienverhältnis von 30/70 kann der Restligningehalt der Zellstoffe sogar bis auf Kappa 20 reduziert werden. Der Ligninabbau bei einem hohen NaOH-Anteil in der Aufschlusslösung ist jedoch mit einer verstärkten Reduzierung der Viskosität verbunden. Die Viskosität sinkt hierbei unter 1000 ml/g. Bei überwiegendem NaOH-Anteil an der Aufschlusslösung liegen die Viskositäten der Zellstoffe somit unakzeptabel niedrig. Die Festigkeiten dieser Zellstoffe liegen ebenfalls auf einem niedrigen Niveau (siehe Abbildung 42, Seite 65). Diese geringen Viskositäten, respektive Zellstofffestigkeiten, sind vor allem deshalb nicht akzeptabel, weil davon ausgegangen werden muss, dass in der Bleiche der Zellstoffe ein weiterer DP-Abbau stattfindet (PATT et al. 1991, BORGARDS et al. 1993, PATT und KORDSACHIA 2001).



**Abbildung 30: Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl. Variation des Chemikalienverhältnisses bei konstanter Chemikalieneinsatzmenge von 25%**

In Abbildung 31 ist die Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl bei konstanter Einsatzmenge von 27,5% Gesamtchemikalien dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Selektivität des Aufschlusses durch die Erhöhung des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteils gesteigert wird. Die Viskosität der Zellstoffe steigt bei gleicher Kappazahl. Bei einem Chemikalienverhältnis von 70/30 bis 60/40 liegen die Viskositäten der Zellstoffe oberhalb von 1100 ml/g. Bei einer vorgegebenen Untergrenze für die Viskosität von 1000 ml/g ist es möglich, den Restligningehalt auf Kappa 25 zu reduzieren. Hierbei wird ein Chemikalienverhältnis von 60/40 verwendet. Durch die schrittweise Steigerung des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteils nimmt jedoch die maximale Delignifizierung des Aufschlusses ab.

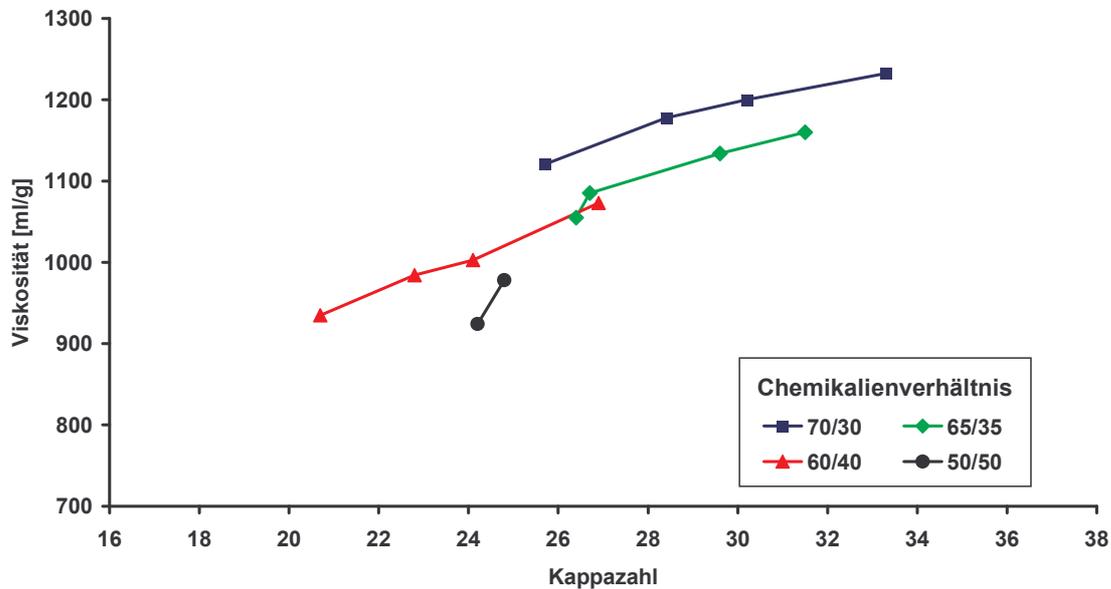


**Abbildung 31: Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl. Variation des Chemikalienverhältnisses bei konstanter Chemikalieneinsatzmenge von 27,5%**

In den Untersuchungen zum ASAM-Aufschluss von Kiefernholz (PATT und KORDSACHIA 1986) wurde ein entsprechender Einfluss des  $\text{NaOH}$ -Anteils auf die Delignifizierung nachgewiesen. Die Reduzierung des  $\text{NaOH}$ -Anteils bewirkte ebenfalls die Verringerung der Delignifizierung. Der Sulfitanteil wurde hierbei konstant gehalten.

In Abbildung 32 ist die Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl bei konstanter Einsatzmenge von 30% Gesamtchemikalien dargestellt. Analog zu den Versuchsreihen mit 25 und 27,5% Chemikalieneinsatz wird durch die schrittweise Erhöhung des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteils die Viskosität gesteigert. Durch den hohen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil bei einem Chemikalienverhältnis von 70/30 oder 65/35 werden Viskositäten über 1100 ml/g erreicht. Die Verschärfung des Aufschlusses durch Einstellung des Chemikalienverhältnisses auf 60/40 und 50/50 führt zur Steigerung der Delignifizierung. Dies erfolgt jedoch im starken Maße zu

Lasten der Viskosität, die unter 1000 ml/g sinkt. Der Ligninabbau bei einem Chemikalienverhältnis von 70/30 und 65/35 ist aufgrund der sehr hohen Chemikalieneinsatzmenge nahezu identisch, wobei die Versuchsreihe mit einem Chemikalienverhältnis von 70/30 höhere Zellstoffviskositäten liefert.



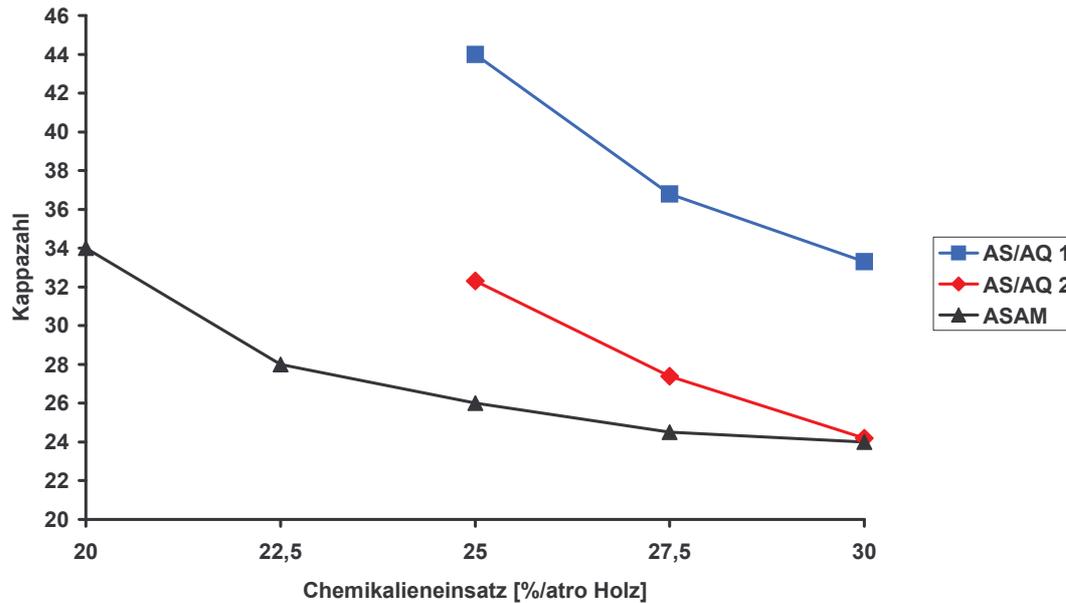
**Abbildung 32: Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl. Variation des Chemikalienverhältnisses bei konstanter Chemikalieneinsatzmenge von 30%**

Grundsätzlich gilt, dass eine hohe Alkalinität der Aufschlusslösung einerseits zur Quellung und zur Delignifizierung des Holzes führt und andererseits die Peeling-Reaktionen, die alkalische Hydrolyse sowie die Lösung von niedermolekularen Kohlenhydraten während des Aufschlusses steigert (RYDHOLM 1965, SJÖSTRÖM 1977 und 1993, INGRUBER et al. 1985, MOLIN und LENNHOLM 2001). Die Ergebnisse des AS/AQ-Aufschlusses bestätigen dieses eindeutig. Die Viskosität nimmt stetig ab, wenn der NaOH-Anteil an der Aufschlusslösung erhöht wird, die Kochung also zunehmend in Richtung eines Soda/AQ-Prozesses gelenkt wird. Hierbei wird die Delignifizierung gesteigert. Ein hoher Sulfitanteil ist für eine gute Selektivität des Aufschlusses jedoch unerlässlich. Der Sulfitanteil sollte unter diesem Gesichtspunkt möglichst hoch gewählt werden. Im ASAM-Aufschluss werden die besten Aufschlussresultate bei einem Chemikalienverhältnis im Bereich von 80/20 bis 70/30 erzielt (PATT und KORDSACHIA 1986, KORDSACHIA und PATT 1987). Im AS/AQ-Aufschluss ohne Methanolzusatz wird mit einem Chemikalienverhältnis in dieser Größenordnung ein zu geringer Aufschlussgrad erreicht. Aus diesem Grund muss ein höherer NaOH-Anteil an der Aufschlusslauge verwendet werden.

### 3.2.2 Einfluss der Chemikalieneinsatzmenge

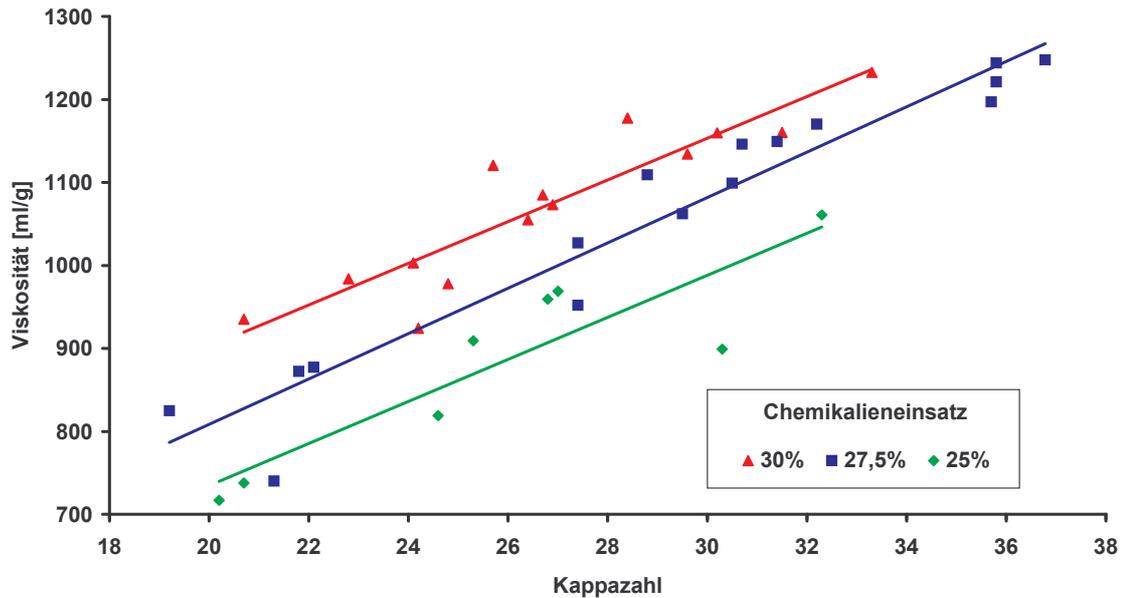
Im AS/AQ-Aufschluss wurde die Chemikalieneinsatzmenge zwischen 22,5 und 30% variiert. Der Chemikalieneinsatz wurde hierbei in Abhängigkeit vom Chemikalienverhältnis gewählt. Bei hohem Sulfitanteil (Chemikalienverhältnis 70/30 bis 60/40) wurden 27,5-30% Chemikalien eingesetzt, um eine ausreichende Delignifizierung zu erzielen. Mit steigendem NaOH-Anteil konnte die Chemikalieneinsatzmenge reduziert werden, da eine gesteigerte Delignifizierung erfolgte. So wurde bei einem Chemikalienverhältnis von 50/50 mit 25-27,5% Gesamtchemikalien aufgeschlossen, bei 30/70 lag die Obergrenze für die eingesetzten Aufschlusschemikalien bei 25%. Nach OHI et al. (1992) wird durch die Erhöhung der Chemikalieneinsatzmenge die Delignifizierung im AS/AQ-Aufschluss gesteigert. Gleichzeitig kommt es jedoch zur Abnahme der Selektivität. In den Untersuchungen von OHI et al. (1992) wurde jedoch die NaOH- und die Sulfiteinsatzmenge gleichmäßig erhöht.

In Abbildung 33 ist der Einfluss der Chemikalieneinsatzmenge auf die Kappazahl dargestellt. Die AS/AQ-Kochungen der Reihe 1 wurden bei einem Chemikalienverhältnis von 70/30 durchgeführt, die Kochungen der Reihe 2 bei einem Chemikalienverhältnis von 50/50. Zusätzlich sind die Ergebnisse von ASAM-Aufschlüssen von Kiefernholz mit einem hohen Sulfitanteil von 80/20 aufgeführt (PATT und KORDSACHIA 1986). Die Abbildung verdeutlicht die geringe Delignifizierungsleistung des AS/AQ-Aufschlusses bei hohem Sulfitanteil (AS/AQ 1). Bei einem Chemikalieneinsatz von 25% weist der Zellstoff nach 150 Minuten Aufschlussdauer eine Kappazahl von 44 auf. Durch die Erhöhung der Chemikalienmenge auf 30% wird die Kappazahl auf 33 reduziert. Somit führt die Steigerung der Chemikalieneinsatzmenge zur deutlichen Steigerung der Delignifizierung. Die Verschärfung der Aufschlussbedingungen durch die Erhöhung des NaOH-Anteils bewirkt ebenfalls eine deutliche Verbesserung der Delignifizierung (AS/AQ 2). Bereits nach 90 Minuten Aufschlussdauer wird bei einem Chemikalieneinsatz von 25% eine Kappazahl von 32 erreicht. Durch die Erhöhung des Chemikalieneinsatzes auf 30% wird die Kappazahl auf 24 reduziert. Der ASAM-Aufschluss weist hingegen eine wesentlich effektivere Delignifizierung bei einer geringeren Chemikalieneinsatzmenge auf. Die Steigerung der Chemikalieneinsatzmenge über 25% hinaus bewirkt entgegen der AS/AQ-Aufschlüsse nur noch eine geringe Verbesserung der Delignifizierung.



**Abbildung 33: Einfluss der Chemikalieneinsatzmenge auf die Kappzahl im ASAM- und AS/AQ-Aufschluss (ASAM: Chemikalienverhältnis 80/20, AS/AQ 1: Chemikalienverhältnis 70/30, AS/AQ 2: Chemikalienverhältnis 50/50)**

In Abbildung 34 sind die Viskositäten der Zellstoffe in Abhängigkeit von der Kappzahl dargestellt. Hierbei sind die Versuchsreihen mit gleichem Chemikalieneinsatz zu Trendlinien zusammengefasst (Abbildung 30 bis Abbildung 32). Die Trendlinien lassen eine deutliche Abhängigkeit der Zellstoffviskosität von der eingesetzten Chemikalienmenge erkennen. Durch die Erhöhung der Chemikalieneinsatzmenge wird die Selektivität des Aufschlusses verbessert. Dieses bedeutet, dass durch die Erhöhung der Chemikalienmenge die Viskosität bei gleicher Kappzahl gesteigert wird. Dieser Zusammenhang gilt über den gesamten Kappzahlbereich. Die Selektivitätssteigerung ergibt sich durch die verbesserte Delignifizierung (Abbildung 33) und der damit verbundenen Entschärfung der Bedingungen beim Aufschluss auf eine vorgegebene Kappzahl. Durch die gezielte Variation des Chemikalienverhältnisses bei der Steigerung des Chemikalieneinsatzes ist es entgegen OHI et al. (1992) möglich, die Selektivität des Aufschlusses zu steigern. Der AS/AQ-Aufschluss mit 25% Gesamtchemikalieneinsatz liefert jedoch unbefriedigende Aufschlussresultate.



**Abbildung 34:** Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl. Zu Trendlinien zusammengefasste AS/AQ-Auflösungsreihen mit einem Einsatz von 25-30% Gesamtchemikalien

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Selektivität des Aufschlusses gezielt gesteuert werden kann. Durch die Wahl der Chemikalieneinsatzmenge und des Chemikalienverhältnisses ist es möglich, Zellstoffe mit vorgegebenem Restligningehalt und definierter Viskosität zu erzeugen. Der Delignifizierungsgrad der Zellstoffe ist jedoch auch von der Aufschlussdauer abhängig.

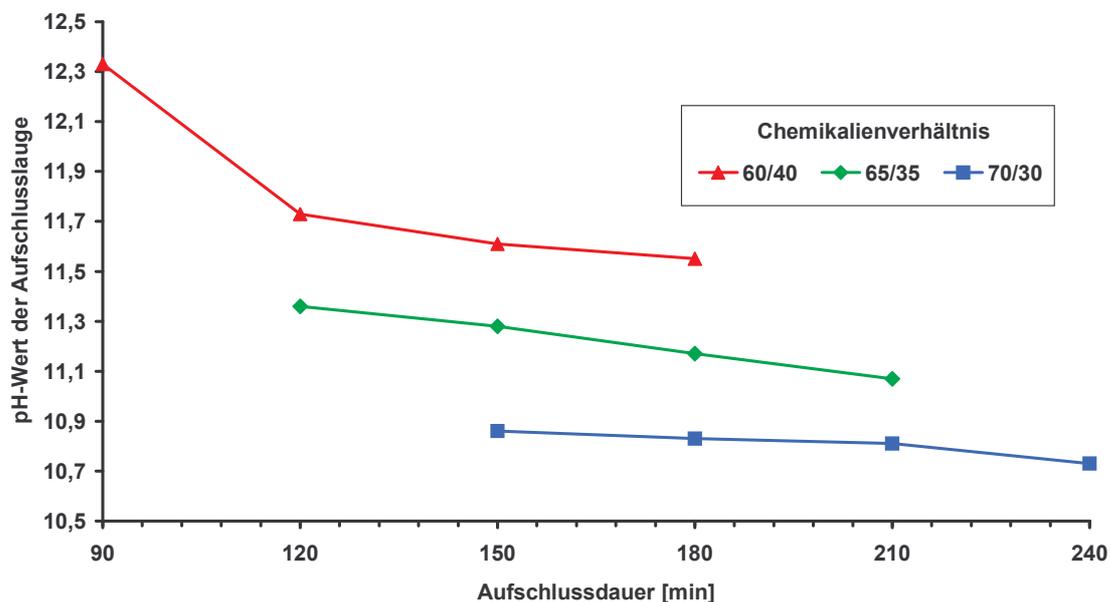
### 3.2.3 Einfluss der Aufschlussdauer

Um den Einfluss der Aufschlussdauer zu untersuchen, wurden die Aufschlussstemperatur (180°C) sowie die Dauer der Aufheizphase und der Abkühlphase des Kochers konstant gehalten. Die Aufschlussdauer bei Maximaltemperatur wurde zwischen 60-240 Minuten variiert. Mit Verlängerung des Aufschlusses nimmt der pH-Wert der Aufschlusslösung nur langsam ab. Im Mittel verringert sich der pH-Wert nur um 0,3 zwischen minimaler und maximaler Aufschlussdauer (Abbildung 35). Dies bedeutet, dass nahezu konstante Aufschlussbedingungen auch bei einer Verlängerung der Aufschlussdauer vorliegen. Somit ist der Delignifizierungsverlauf innerhalb einer Versuchsreihe nur von der Aufschlussdauer abhängig, da die übrigen Aufschlussparameter wie die Chemikalieneinsatzmenge und das Chemikalienverhältnis konstant sind. Der pH-Wert der Aufschlusslauge wird durch die Chemikalienmenge und das Chemikalienverhältnis von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{NaOH}$  vorgegeben (Tabelle 2). Beim Einsatz von 27,5% Chemikalien ergab sich im Mittel folgender pH-Wert während des Aufschlusses:

**Tabelle 2: Mittlerer pH-Wert während des Aufschlusses in Abhängigkeit vom Chemikalienverhältnis bei einer Chemikalieneinsatzmenge von 27,5%**

Chemikalienverhältnis Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / NaOH	Mittlerer pH-Wert während des Aufschlusses
70/30	10,8
35/65	11,4
60/40	11,6
50/50	12,4

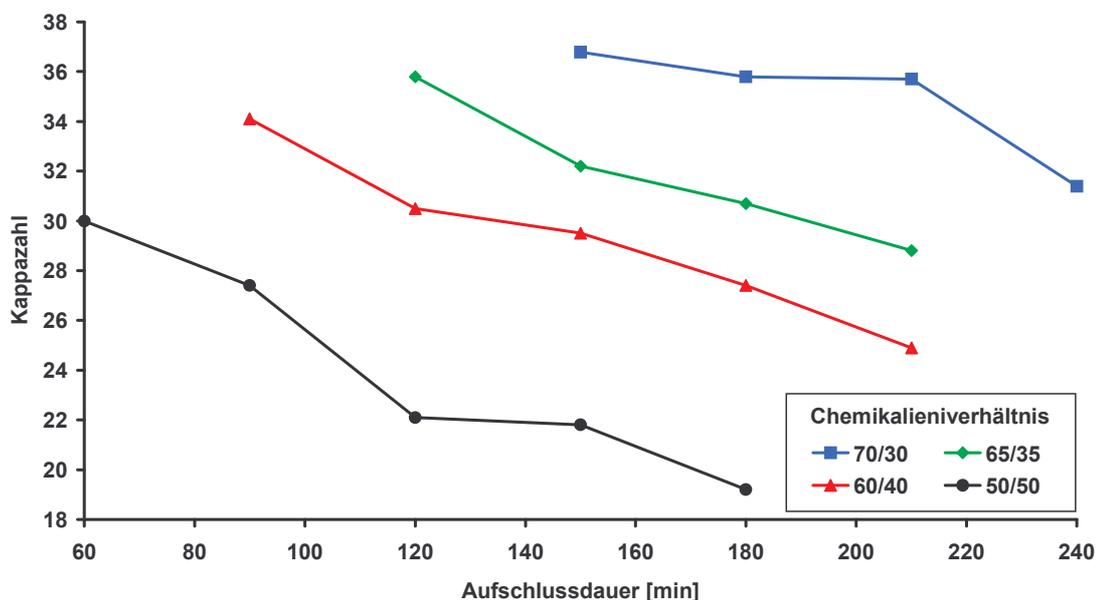
Ein starker Alkaliverbrauch tritt bereits in der Aufheizphase ein (siehe Abbildung 64, Seite 101). Der Alkaliverbrauch ist auf die Reaktion der Natronlauge mit den sauren Bestandteilen der Holzmatrix und auf die Abspaltung der Acetylgruppen zurückzuführen (SJÖSTRÖM 1977, FENGEL und WEGENER 1989, ZANUTTINI und MARZOCCHI 2001). In der Haupt- und Endphase des Aufschlusses findet hingegen nur noch ein geringer Alkaliverbrauch statt (Abbildung 35). Der Alkaliverbrauch setzt sich aus den langsameren Delignifizierungsreaktionen wie der Spaltung der  $\beta$ -ether-Bindung (GELLERSTEDT 1976, GIERER 1980 und 1982a, LUNDQUIST 2001) und der Oxidation der Zucker zu Zucker- und Aldonsäuren zusammen (SJÖSTRÖM 1977).



**Abbildung 35: Abhängigkeit des pH-Wertes von der Aufschlussdauer und dem verwendeten Chemikalienverhältnis bei einer Chemikalieneinsatzmenge von 27,5%**

In Abbildung 36 ist die Kappazahl in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer dargestellt. Die skizzierten Kurven ergeben sich aus der Variation des Chemikalienverhältnisses bei einer konstanten Einsatzmenge von 27,5% Chemikalien. Bei einem Chemikalienverhältnis von 70/30 beträgt die Mindestaufschlussdauer 150 Minuten. Unter diesen Bedingungen liegt die Kappazahl bei 36,9 verbunden mit einem Splittergehalt von 8,7%. Durch Verlängerung der Aufschlussdauer um 90 Minuten wird eine Kappazahl von 31,4 erreicht. Es ist somit nicht möglich, bei diesem hohen Chemikalienverhältnis eine Kappazahl unter 30 zu erzielen.

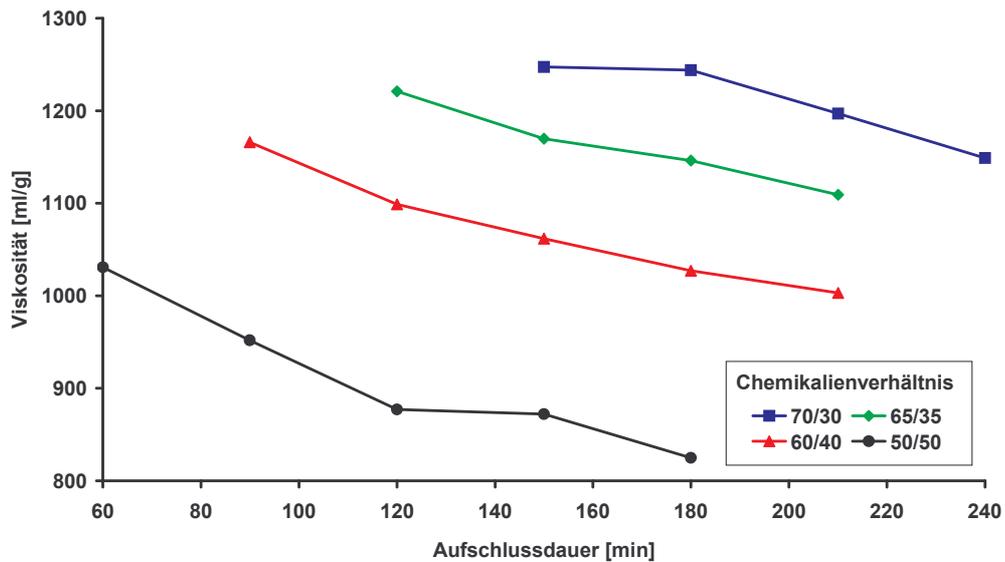
Ab einem Chemikalienverhältnis von 50/50 wird in allen Aufschlüssen ein Splittergehalt unter 2% erhalten. Ein hoher NaOH-Anteil bewirkt eine starke Quellung des Holzes und fördert somit die Imprägnierung der Hackschnitzel mit den Aufschlusschemikalien (ROBERTSEN und LÖNNBERG 1991). Zusätzlich wird die Delignifizierung durch eine höhere NaOH-Einsatzmenge stark beschleunigt. Bereits nach 60 Minuten Kochdauer wird eine Kappazahl von 30 erhalten, nach 150 Minuten beträgt die Kappazahl 22. Bei weiterer Verlängerung der Kochdauer mit einem Chemikalienverhältnis von 50/50 kann sogar eine Kappazahl unter 20 erreicht werden. Der hohe Alkalianteil fördert somit die Delignifizierung im AS/AQ-Aufschluss beträchtlich. Auffallend ist dabei, dass es auch noch bei langer Aufschlussdauer zu einer weiteren Abnahme der Kappazahl kommt. Im Kraftaufschluss ist die Aufschlussdauer hingegen durch die geringe Delignifizierungsleistung in der Endphase des Aufschlusses begrenzt (KLEINERT 1966, TEDER und OLM 1981).



**Abbildung 36: Entwicklung der Kappazahl in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer. Variation des Chemikalienverhältnisses bei konstanter Chemikalien-einsatzmenge von 27,5%**

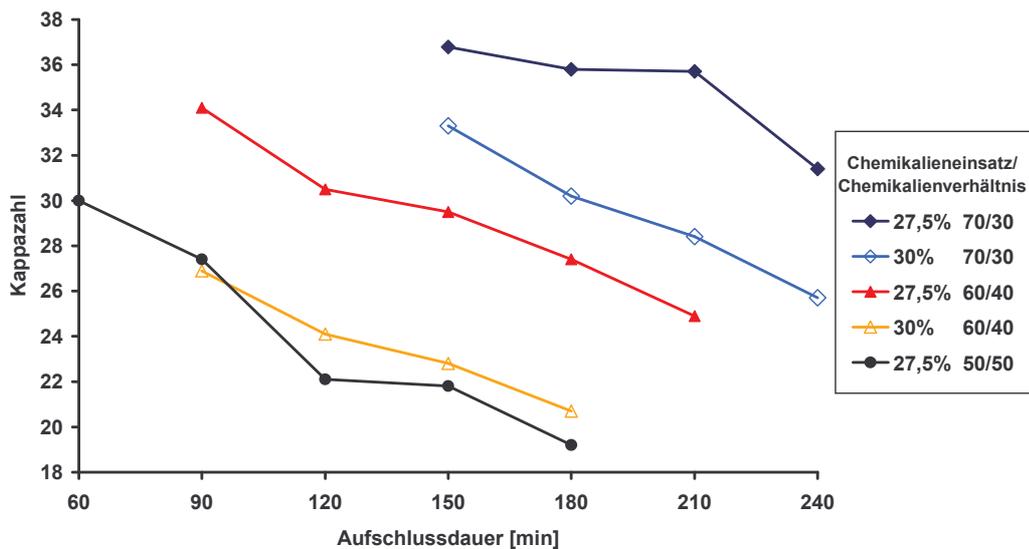
Um eine Bleiche auf einen ausreichend hohen Endweißgrad mit wirtschaftlich vertretbarem Chemikalieneinsatz durchführen zu können, sollte der Zellstoff eine Kappazahl unter 30 aufweisen (HEIMBURGER et al. 1988). Hierfür muss im AS/AQ-Aufschluss ein verhältnismäßig hoher NaOH-Anteil verwendet werden. Ein Chemikalienverhältnis von 70/30 oder gar 80/20, wie für den ASAM-Aufschluss (PATT und KORDSAICHA 1986), ist selbst bei hohem Gesamtchemikalieneinsatz und langer Aufschlussdauer nicht dazu geeignet, den angestrebten Aufschlussgrad im AS/AQ-Aufschluss zu erzielen.

Analog zur Reduzierung der Kappazahl verringert sich die Viskosität des Zellstoffes mit der Verlängerung der Kochdauer. Dies ist in Abbildung 37 dargestellt. Die einzelnen Kurven ergeben sich aus der Variation des Chemikalienverhältnisses bei konstanter Chemikalien-einsatzmenge von 27,5%. Die höchsten Viskositäten werden bei einem hohen Chemikalienverhältnis von 70/30 erhalten. Bei diesem Chemikalienverhältnis sinkt die Viskosität von 1250 ml/g nach einer Aufschlussdauer von 150 Minuten auf 1150 ml/g nach 240 Minuten. Somit verringert sich die Viskosität bei einer Verlängerung der Aufschlussdauer um 90 Minuten nur um 100 Einheiten. Dies zeigt, dass sich die Verlängerung der Aufschlussdauer bei hohem Sulfitanteil an der Aufschlusslösung nur in geringem Maße auf den Lignin- und Kohlenhydratabbau auswirkt. Dies kann auf den niedrigen pH-Wert der Aufschlusslösung in der Endphase der Kochung zurückgeführt werden (siehe Abbildung 35, Seite 58). Wird der NaOH-Anteil in der Aufschlusslösung erhöht, fällt die Viskosität bei einer Verlängerung der Aufschlussdauer stärker ab. So verringerte sich die Viskosität bei einem Chemikalienverhältnis von 50/50 von 950 ml/g (90 Minuten bei  $T_{\max}$ ) um 125 Einheiten auf 825 ml/g (180 Minuten bei  $T_{\max}$ ). Der Aufschluss mit hohem NaOH-Anteil bewirkt somit nicht nur eine wesentlich stärkere Delignifizierung, sondern erfolgt auch weniger selektiv. Für einen optimalen Aufschluss muss als Kompromiss ein Chemikalienverhältnis ermittelt werden, bei dem einerseits ein ausreichend starker Ligninabbau stattfindet, und andererseits der Celluloseabbau noch in akzeptablen Grenzen gehalten wird.



**Abbildung 37: Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer. Einfluss des Chemikalienverhältnisses bei einer Chemikalieneinsatzmenge von 27,5%**

In Abbildung 38 ist die Entwicklung der Kappazahl in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer dargestellt. Analog zu der Abbildung 36 ist in dieser Darstellung der Einfluss des Chemikalienverhältnisses im Bereich von 70/30 bis 50/50 zusammengefasst. Zusätzlich sind die Versuchsreihen mit 30% Chemikalieneinsatz für die Chemikalienverhältnisse von 70/30 bis 60/40 aufgeführt. Hierdurch wird Einfluss der Chemikalienmenge in Verbindung mit dem Chemikalienverhältnis auf den Aufschluss deutlich.



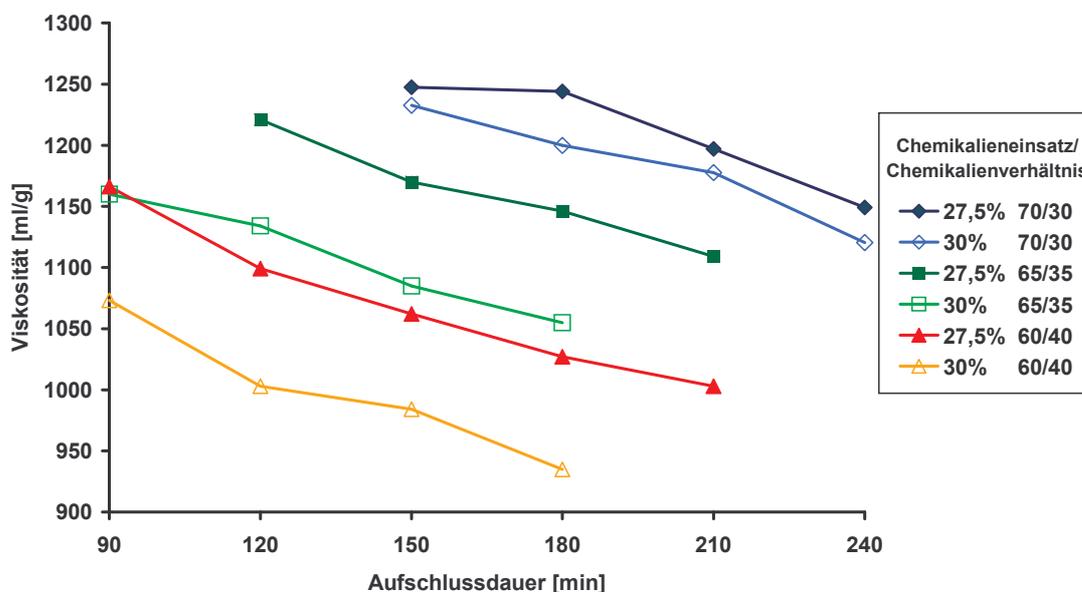
**Abbildung 38: Entwicklung der Kappazahl in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer. Einfluss des Chemikalienverhältnisses sowie der Chemikalieneinsatzmenge**

Werden die Kappazahlen der Zellstoffe nach 150 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$  miteinander verglichen, ergibt sich folgendes Bild: Bei einem Chemikalienverhältnis von 70/30 führt eine Steigerung der Chemikalienmenge von 27,5 auf 30% zu einer Abnahme der Kappazahl um 3,5 Einheiten. Bei einem Chemikalienverhältnis von 60/40 wird die Kappazahl durch die entsprechende Steigerung der Einsatzmenge um 6,7 Einheiten verringert (Tabelle 3). Somit wird der Aufschluss durch die Erhöhung des Chemikalieneinsatzes deutlich intensiviert. Bei einem hohen NaOH-Anteil wirkt sich die Erhöhung der Chemikalienmenge stärker auf die Delignifizierung aus als bei einem niedrigen NaOH-Anteil.

**Tabelle 3: Entwicklung der Kappazahl in Abhängigkeit vom Chemikalienverhältnis und der eingesetzten Chemikalienmenge bei 150 Minuten Aufschlussdauer**

Chemikalienverhältnis	70/30	65/35	60/40
Kappazahl (27,5% Chem.)	36,8	32,2	29,5
Kappazahl (30% Chem.)	33,3	26,7	22,8
Differenz	3,5	5,5	6,7

In der Abbildung 39 ist die Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer dargestellt. Analog zu Abbildung 38 sind die Aufschlüsse mit einem Chemikalienverhältnis von 70/30 bis 60/40 mit 27,5 und 30% Gesamtchemikalieneinsatz aufgeführt.



**Abbildung 39: Einfluss der Aufschlussdauer, des Chemikalienverhältnisses sowie der Chemikalieneinsatzmenge auf die Viskosität**

Durch Erhöhung des NaOH-Anteils in der Aufschlusslösung kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Viskosität im alkalischen Aufschluss. KNOBLAUCH (1989) konnte einen gesteigerten Kohlenhydratabbau durch die Anhebung des pH-Wertes im ASAM-Prozess aufzeigen. OHI et al. (1992) konnten zusätzlich eine Abnahme der Selektivität durch die Anhebung des pH-Wertes für den Soda-, Soda-AQ- und AS/AQ-Aufschluss nachweisen.

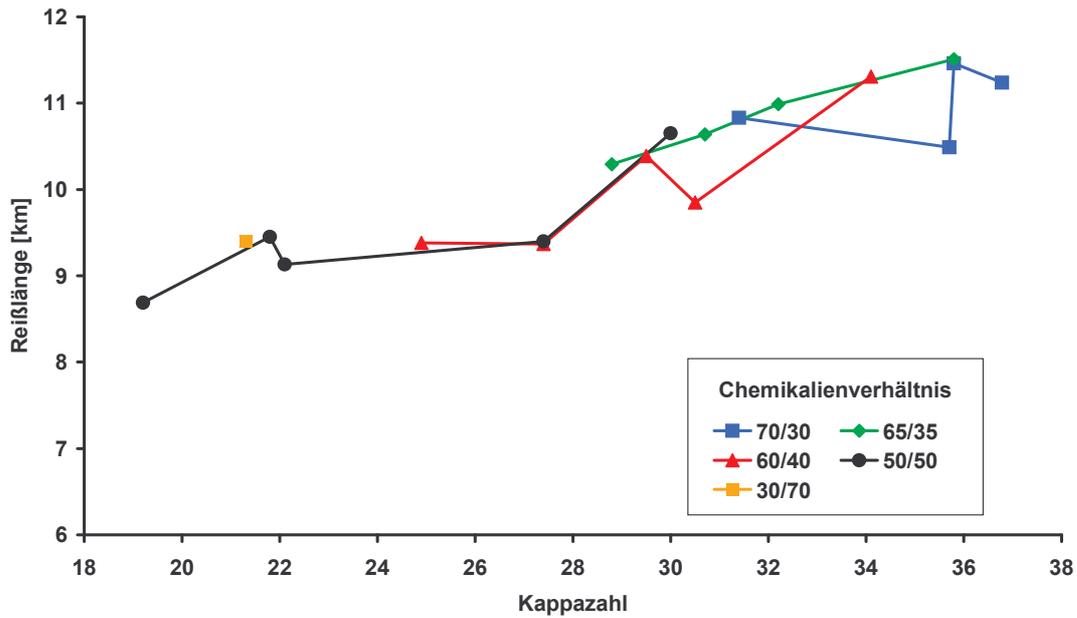
Im AS/AQ-Aufschluss bewirkt die Erhöhung der Chemikalienmenge einen stärkeren Abfall der Viskosität bei niedrigem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteil als bei Chemikalienverhältnissen mit hohem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteil (Tabelle 4).

**Tabelle 4: Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit vom Chemikalienverhältnis und der eingesetzten Chemikalienmenge bei 150 Minuten Aufschlussdauer**

Chemikalienverhältnis	70/30	65/35	60/40
Viskosität (ml/g) 27,5% Chem.	1247	1170	1062
Viskosität (ml/g) 30% Chem.	1232	1085	984
<i>Differenz</i>	<i>15</i>	<i>85</i>	<i>78</i>

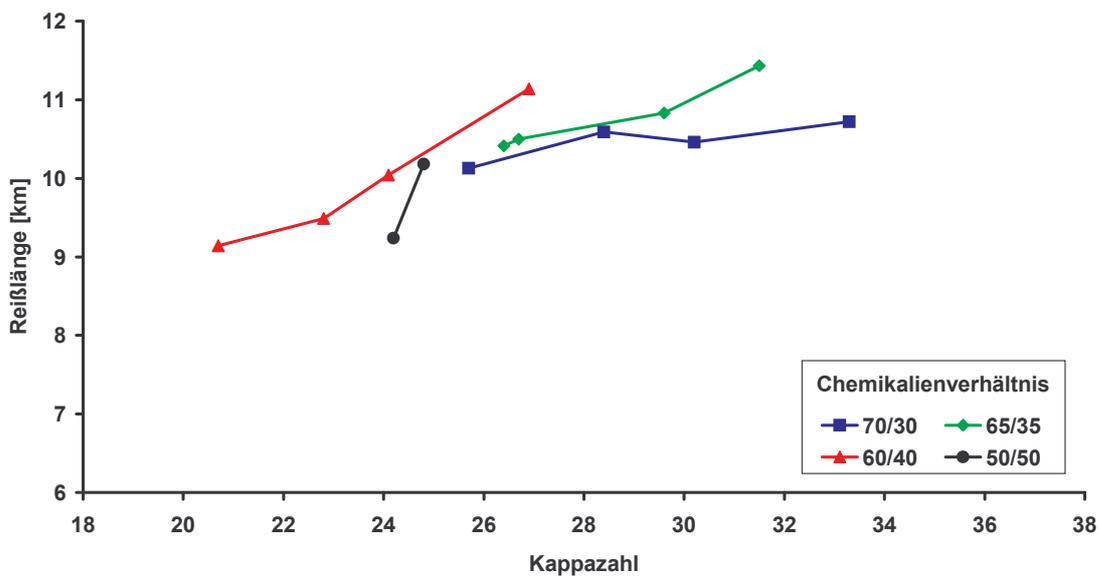
### 3.2.4 Einfluss der Aufschlussbedingungen auf die Zellstofffestigkeiten

Zwischen den Festigkeiten der erzeugten Zellstoffe und der chemisch-morphologischen Beschaffenheit, wie z.B. Kappazahl, Viskosität und Kohlenhydratzusammensetzung besteht in der Regel ein enger Zusammenhang (HOFFMANN und PATT 1978, FISEROVÁ et al. 1987, SETH und PAGE 1988, MOLIN und TEDER 2002). In Abbildung 40 ist die Entwicklung der Reißlänge in Abhängigkeit von der Kappazahl dargestellt. Die Reißlänge wurde hierfür auf einen Mahlgrad von 25°SR interpoliert. Der Bereich der erzielten Kappazahln reicht von 37 (70/30 bei 150 Minuten Aufschlussdauer) bis 19 (50/50 bei 180 Minuten Aufschlussdauer). Die Ergebnisse zeigen, dass sich eine Verschärfung der Aufschlussbedingungen auch auf die Festigkeitseigenschaften der AS/AQ-Zellstoffe auswirkt. Mit der Reduzierung der Kappazahl verringert sich die Reißlänge. Das Maximum der Reißlänge liegt bei 11,5 km und einer Kappazahl von 35,8. Das Minimum liegt bei 8,7 km bei Kappazahl von 19,2.

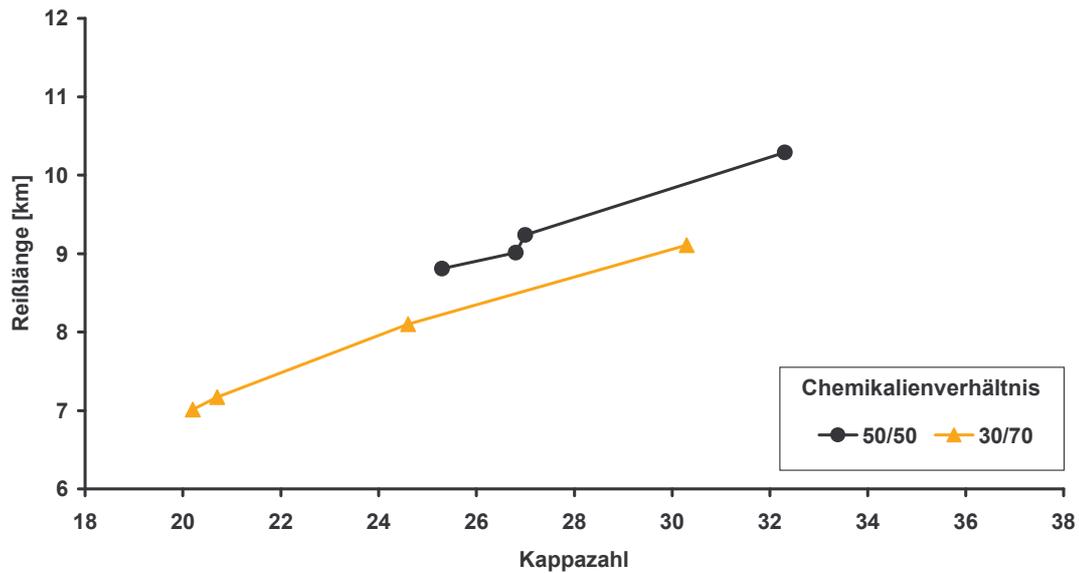


**Abbildung 40:** Entwicklung der Reißlänge in Abhängigkeit von der Kappazahl. Variation des Chemikalienverhältnisses bei einer konstanter Einsatzmenge von 27,5% Gesamtschemikalien

Für die Versuchsreihen mit 25 und 30% Chemikalieneinsatz ist ebenfalls eine kontinuierliche Abnahme der Reißlänge mit Abnahme der Kappazahl zu verzeichnen. Dieses wird in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt.

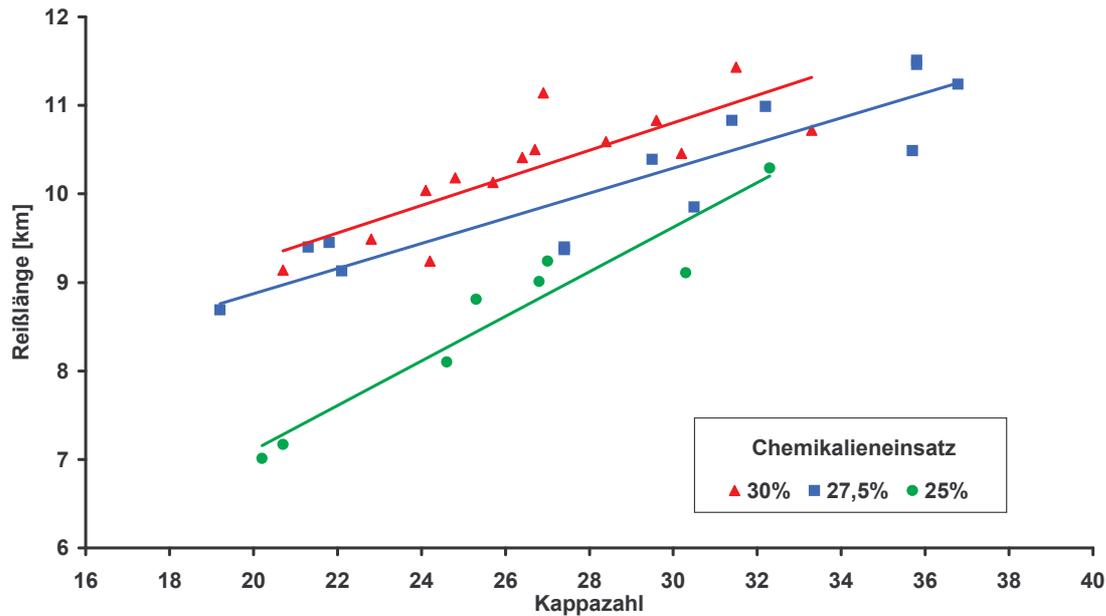


**Abbildung 41:** Entwicklung der Reißlänge in Abhängigkeit von der Kappazahl. Variation des Chemikalienverhältnisses bei einer konstanten Einsatzmenge von 30% Gesamtschemikalien



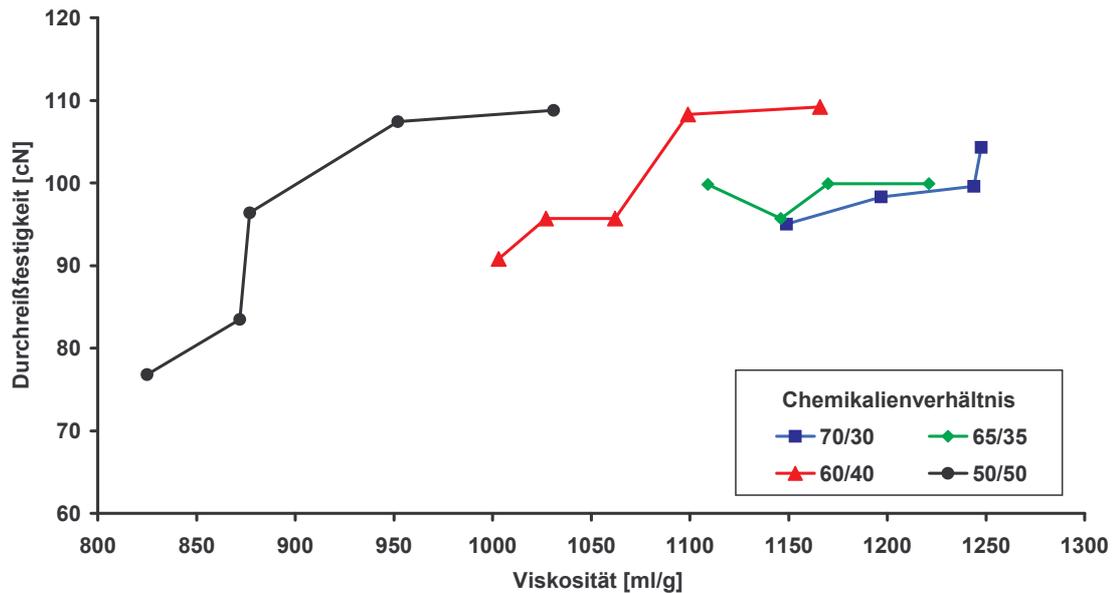
**Abbildung 42: Entwicklung der Reißlänge in Abhängigkeit von der Kappazahl. Variation des Chemikalienverhältnisses bei einer konstanter Einsatzmenge von 25% Gesamtschemikalien**

Durch die Gruppierung der Daten ist es möglich, einen Trend für die Abhängigkeit der Reißlänge von der Kappazahl aufzuzeigen. Hierbei wird die Reißlänge nur in Abhängigkeit von der Chemikalieneinsatzmenge gegen die Kappazahl abgetragen (Abbildung 43). Die skizzierten Trendlinien deuten darauf hin, dass die Reißlänge durch eine Erhöhung des Chemikalieneinsatzes positiv beeinflusst wird. Es ist offenbar möglich, die Reißlänge bei einer bestimmten Kappazahl durch Erhöhung des Chemikalieneinsatzes zu verbessern. Hierbei ist zu beachten, dass die Aufschlüsse mit hohem Chemikalieneinsatz überwiegend mit hohem Sulfitanteil durchgeführt werden. Bei geringerem Gesamtchemikalieneinsatz wird hingegen mit höherem NaOH-Anteil gearbeitet. Ein hoher NaOH-Anteil führt somit zu einem intensiveren Festigkeitsverlust bei der Delignifizierung auf geringe Restligningehalte. Dieses spiegelt sich in einer größeren Steigung der Trendlinien der Aufschlüsse mit 25% Chemikalieneinsatz wider (Abbildung 43). Dies bedeutet, dass sich eine verstärkte Delignifizierung bei höherem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil in der Aufschlusslauge positiv auf die Reißlänge auswirkt.



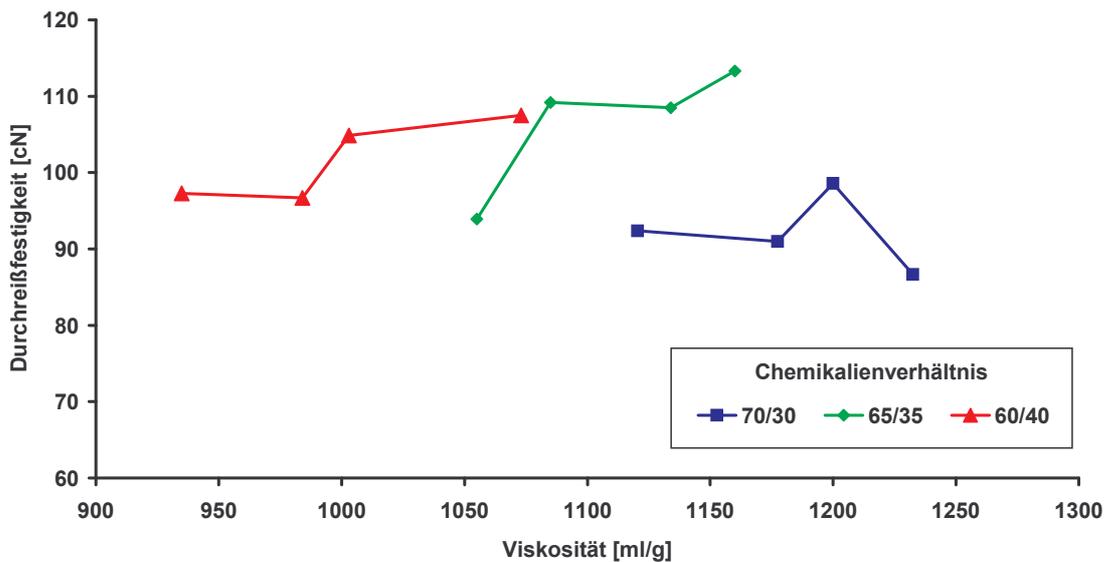
**Abbildung 43: Entwicklung der Reißlänge in Abhängigkeit von der Kappzahl. Die Chemikalienverhältnisse sind in Kurven mit konstanten Chemikalieneinsatzmengen von 25 bis 30% zusammengefasst**

In Abbildung 44 und Abbildung 45 sind die Durchreißfestigkeiten der Zellstoffe gegen die Viskositäten aufgetragen. Die Durchreißfestigkeiten wurden auf einen Mahlgrad von 25°SR interpoliert. Die Korrelation zwischen der Festigkeit und dem Aufschlussgrad ist für die Durchreißfestigkeit weniger stark ausgeprägt als für die Reißlänge. Die Entwicklung der Durchreißfestigkeit ist bei hohen Zellstoffviskositäten nahezu unabhängig vom Aufschlussgrad. Bei Zellstoffviskositäten unter 1000 ml/g ist der Abfall der Durchreißfestigkeit mit Verringerung der Viskosität dagegen sehr deutlich. Dies ist dadurch zu erklären, dass ein verstärkter Celluloseabbau bei hohem Aufschlussgrad die Einzelfaserfestigkeit reduziert (MOLIN und LENNHOLM 2001). Eine geringere Einzelfaserfestigkeit wirkt sich wiederum negativ auf die Durchreißfestigkeit aus (SETH und PAGE 1988).



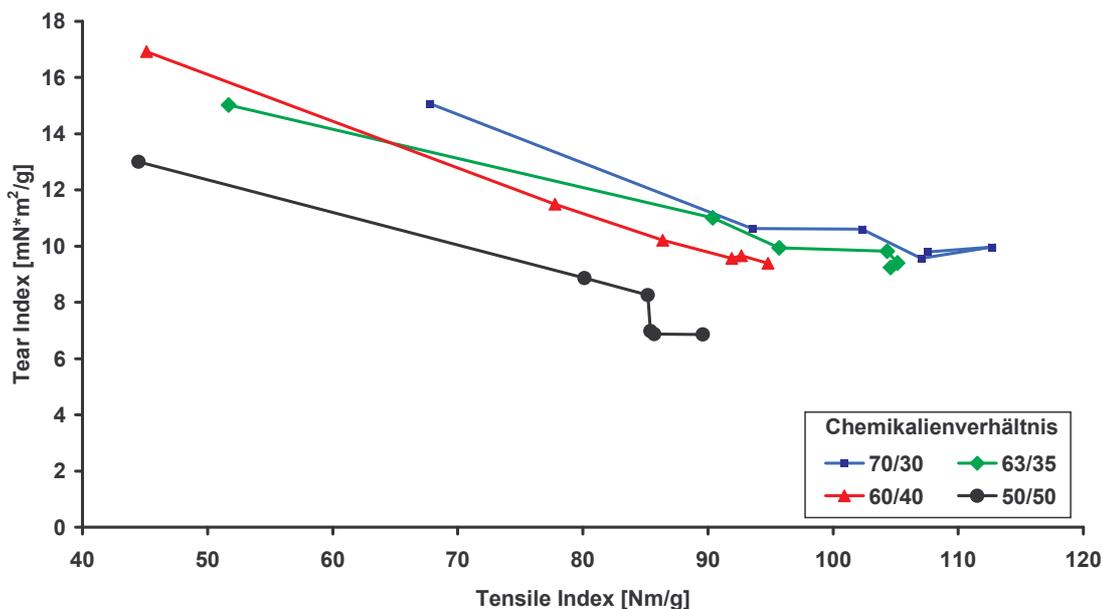
**Abbildung 44: Entwicklung der Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit von der Viskosität.  
Variation des Chemikalienverhältnisses bei konstanter Einsatzmenge von 27,5%  
Gesamtchemikalien**

Beim Aufschluss mit hoher Chemikalieneinsatzmenge und hohem Sulfitanteil weisen die Zellstoffe auffallend niedrige Durchreißfestigkeiten auf (siehe Abbildung 45). Dies kann mit dem hohen Hemicellulosegehalt der Zellstoffe erklärt werden, der sich über vermehrte Ausbildung von Zwischenfaserbindungen zwar positiv auf die Reißlänge, aber nachteilig auf die Durchreißfestigkeit auswirkt (ANNERGREN et al. 1963, SCHÖNBERG et al. 2001, MOLIN und TEDER 2002). FISEROVÁ et al. (1987) konnten eine Abnahme der Durchreißfestigkeit bei steigendem Hemicellulosegehalt von Pappelzellstoffen nachweisen. Die Bleiche derartiger hemicellulosenreicher Zellstoffe führt oftmals zu einem Anstieg der Durchreißfestigkeit, da ein Teil der Hemicellulosen im Bleichprozess aus dem Zellstoff herausgelöst werden (PATT et al. 1991). MACLEOD (1985) konnte eine deutliche Steigerung der Durchreißfestigkeit durch die Bleiche von NS/AQ-Pappelzellstoffen feststellen (siehe Abbildung 22, Seite 31).



**Abbildung 45: Entwicklung der Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit von der Viskosität. Einfluss des Chemikalienverhältnisses bei einer Chemikalieneinsatzmenge von 30%**

In Abbildung 46 ist die Entwicklung der Zellstofffestigkeiten in Abhängigkeit vom Chemikalienverhältnis dargestellt. Hierbei werden Aufschlüsse mit 180 Minuten Aufschlussdauer und 27,5% Chemikalieneinsatz verglichen. Die Durchreißfestigkeit ist gegen die Reißlänge im Tear-Tensile-Plot aufgetragen. Die Abbildung verdeutlicht, dass die Erhöhung des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteils die Zellstoffeigenschaften positiv beeinflusst. Die Zellstoffe aus den Aufschlüssen mit einem hohen Sulfitanteil von 70/30 und 65/35 besitzen vergleichbare Festigkeiten. Die Verschärfung der Aufschlussbedingungen bei einem Chemikalienverhältnis von 50/50 bewirkt eine Reduzierung der Zellstofffestigkeiten. Es ist jedoch zu beachten, dass hierbei eine wesentlich intensivere Delignifizierung erfolgt (siehe Abbildung 29, Seite 51).

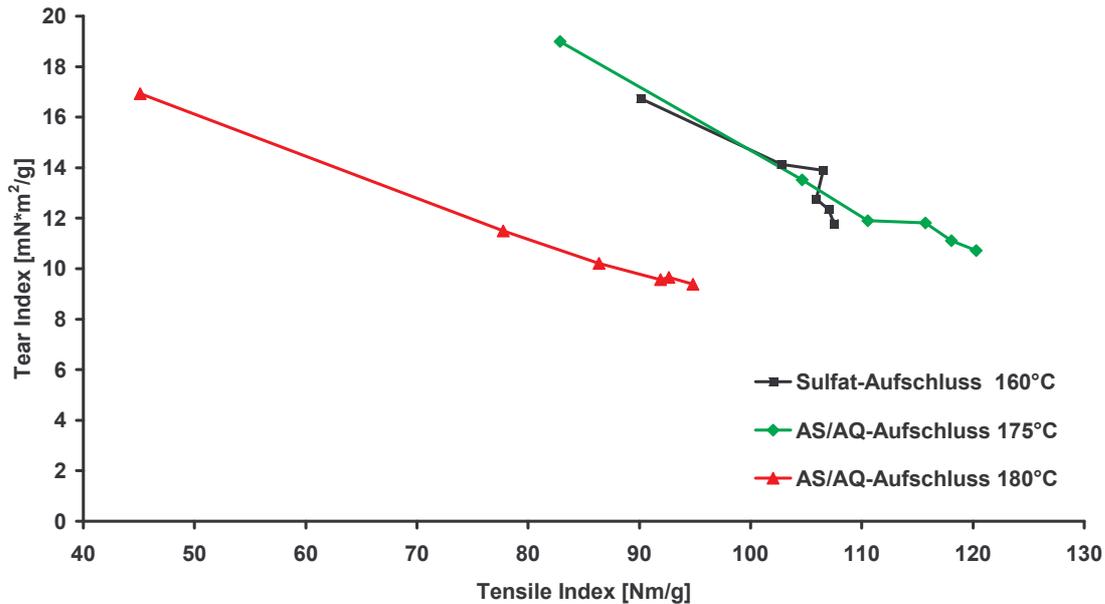


**Abbildung 46: Tear-Tensile-Plot von AS/AQ-Zellstoffen in Abhängigkeit vom Chemikalienverhältnis. 27,5% Gesamtchemikalien bei 180 Minuten Aufschlussdauer**

Insgesamt wiesen die bei einer Aufschlusstemperatur von 180°C erzeugten Zellstoffe geringere Durchreißfestigkeiten als die Vergleichsversuche nach dem Kraftverfahren auf. Durch die Reduzierung der Aufschlusstemperatur auf 175°C wurde die Durchreißfestigkeit der Zellstoffe gesteigert. Im Vergleich zum Kraftaufschluss konnten so nahezu identische Festigkeitseigenschaften erzielt werden (Abbildung 47). Die Aufschlussbedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefasst. Der schonendere Aufschluss bei 175°C führte zum Anstieg der Viskosität und der Festigkeiten. Die geringere Kappazahl der Zellstoffe ist vermutlich auf den Wechsel des Aufschlussystems zurückzuführen. Aufgrund der effektiveren Laugenumwälzung der M/K-Kocher wiesen diese Aufschlüsse eine leicht verbesserte Delignifizierung auf.

**Tabelle 5: Aufschlussbedingungen und Ergebnisse von Kraft- und AS/AQ-Aufschlüssen**

Kochung Nr.	Dauer [min]	Temp. [°C]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißf. [cN]	Weißgrad [% ISO]
Kraft 3	180	160	27,0	1079	10,81	126,8	21,8
AS/AQ 29	180	180	27,4	1027	9,4	95,7	26,4
AS/AQ 90	150	175	26,7	1125	11,8	118,1	25,1



**Abbildung 47: Tear-Tensile-Plot von AS/AQ- und Kraftzellstoffen in Abhängigkeit von der Aufschlussstemperatur**

Die Ergebnisse zeigen, dass das Chemikalienverhältnis ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{NaOH}$ ) und die Chemikalieneinsatzmenge die wesentlichen, den alkalischen Natriumsulfitaufschluss prägenden Einflussfaktoren sind. Eine hohe Chemikalieneinsatzmenge ermöglicht einen hohen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil bei ausreichender Alkalinität der Aufschlusslösung. Hierdurch werden Zellstoffe mit guten Eigenschaften erzeugt. Bei der Verringerung der Chemikalieneinsatzmenge muss der  $\text{NaOH}$ -Anteil an der Aufschlusslauge erhöht werden, damit die Alkalinität der Aufschlusslauge weiterhin ausreichend ist. Nur auf diese Weise kann der geforderte Delignifizierungsgrad erreicht werden. Dieses bedeute jedoch, dass der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil an der Aufschlusslösung gleichzeitig reduziert wird. Ein geringer  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil führt allerdings zur Reduzierung der Viskosität und der Zellstofffestigkeiten. Somit muss ein Optimum bei der Wahl der Chemikalieneinsatzmenge und des Chemikalienverhältnisses gefunden werden.

Beim Einsatz von 27,5% Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 60/40 wurde nach 210 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\text{max}}$  eine Kappazahl von 25 bei einer Zellstoffviskosität von 1000 ml/g erreicht. Die Erhöhung des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteils bewirkte den Anstieg der Viskosität auf über 1150 ml/g. Die Delignifizierung ist jedoch mit einer Kappazahl von 30 nicht ausreichend. Ein höherer  $\text{NaOH}$ -Anteil an der Aufschlusslösung steigert wiederum die Delignifizierung. Der Restligningehalt der Zellstoffe wird auf Kappa 20 reduziert. Hierbei fällt die Viskosität auf 850 ml/g. Die geringe Viskosität spiegelt sich in den geringen Zellstofffestigkeiten wider.

Modifizierte Kraftverfahren liefern Nadelholzzellstoffe mit einer Viskosität von ca. 1100ml/g bei einer Kappazahl von 23-25 (JOHANSSON et al. 1984). Um entsprechende Ergebnisse im AS/AQ-Aufschluss zu erzielen muss die Selektivität des Verfahrens gesteigert werden. Der vielversprechendste Ansatz, das Potential des AS/AQ-Aufschlusses weiter auszuschöpfen, ist ebenfalls die Modifikation der Prozessführung. Dieses wurde im zweiten Teilabschnitt der Arbeit untersucht. Als Grundlage für die weiteren Untersuchungen wurden die Aufschlussbedingungen ausgewählt, die das optimale Verhältnis zwischen Delignifizierung und Zellstoffviskosität ergaben. Dieses war ein Aufschluss mit einem Einsatz von 27,5% Gesamtchemikalien bei einem Chemikalienverhältnis von 60/40.

### **3.3 ASA-Aufschlüsse von Fichten- und Kiefernholz**

Das Ziel der weiteren Untersuchungen bestand darin, den AS/AQ-Aufschluss mit hohem NaOH-Anteil in seiner Selektivität zu verbessern. Im Bereich der Kraftzellstoffe ist es möglich, die Aufschlussresultate durch eine Modifizierung der Prozessabläufe deutlich zu verbessern. In Anlehnung an die vier Grundprinzipien der *extended delignification* wurden verschiedene Optimierungsansätze der Kraft-Aufschlüsse für den AS/AQ-Aufschluss adaptiert und die Rahmenbedingungen entsprechend modifiziert. Durch eine Reduzierung der Aufschlusstemperatur ist es möglich, die Ausbeuten und die Zellstoffeigenschaften zu verbessern (JIANG et al. 1992). Durch die gezielte Steuerung des Alkaliprofils und der Sulfidität im Kraftaufschluss kann eine deutliche Steigerung des Aufschlussgrades und der Zellstoffqualität erzielt werden (HERSCHMILLER 1997). Die Umsetzung des ersten, dritten und vierten Prinzips der *extended delignification* ist in den wichtigsten modifizierten Kraftverfahren industriell realisiert. Im Bereich der kontinuierlichen Prozesse sind dies die MCC-, EMCC-, Lo-Solids und BLI-Verfahren. Für die diskontinuierlichen Aufschlüsse sind dies die SuperBatch- und RDH-Prozesse (siehe 2.2.5). Anfang der sechziger Jahre wurde der Einfluss einer mehrstufigen Prozessführung auf die Zellstoffqualität und die Ausbeute untersucht (ANNERGREN und RYDHOLM 1959, RYDHOLM 1960, ANNERGREN et al. 1961, CROON und ENGSTRÖM 1962, CROON 1963, ERIKSSON et al 1963). Hierbei wurde die Wirkungsweise des pH-Wertes auf die Lösung, den Abbau sowie auf eine mögliche Stabilisierung der Hemicellulosen während des Aufschlusses untersucht. Für den AS/AQ-Prozess sollte geprüft werden, ob das Aufschlussresultat ebenfalls durch eine zwei- oder mehrstufige Prozessführung verbessert werden kann. Insbesondere sollte eine schrittweise NaOH-Dosierung während der Kochung erfolgen (Alkalisplitting), um dadurch möglicherweise die Aufschlussselektivität zu erhöhen.

### 3.3.1 Einfluss des Alkalisplittings bei 175°C

Bei der modifizierten Prozessführung wurden die Aufschlusschemikalien in mehrere Chargen aufgeteilt. Der Anteil des Natriumhydroxids, der in der Imprägnierlösung enthalten war, wurde hierbei stufenweise reduziert. Der restliche Anteil des Natriumhydroxids wurde anschließend durch eine Dosierpumpe direkt in den Aufschlussautoklaven injiziert. Die Aufteilung der NaOH-Einsatzmenge in mehrere Chargen wird im Folgenden als Alkalisplitting bezeichnet. Infolge der NaOH-Zudosierung erhöhte sich das Flottenverhältnis von 4:1 auf 5:1. Durch die Zugabe der Aufstärklauge (600 ml) kam es zu einer kurzzeitigen Verringerung der Kochertemperatur um ca. 10°C. Diese Regelabweichung wurde innerhalb von ca. 10 Minuten ausgeglichen. In Abgrenzung zum herkömmlichen AS/AQ-Prozess wird der modifizierte AS/AQ-Aufschluss mit Alkalisplitting im Folgenden als ASA-Prozess bezeichnet.

In Abbildung 48 ist der Temperaturverlauf eines ASA-Aufschlusses dargestellt. Die Temperatur der Aufschlusslauge wurde im unteren Laugenabzug des Kochers gemessen. Die rote Kurve ist der Istwert der Temperatur. Die grüne Kurve ist die Solltemperatur, die dem Regler durch das Kochprogramm vorgegeben wird. Die blaue Kurve entspricht der Regeldifferenz. Es ist zu beachten, dass bei der Regeldifferenz eine andere Skalierung als beim Sollwert und Istwert gewählt wurde.

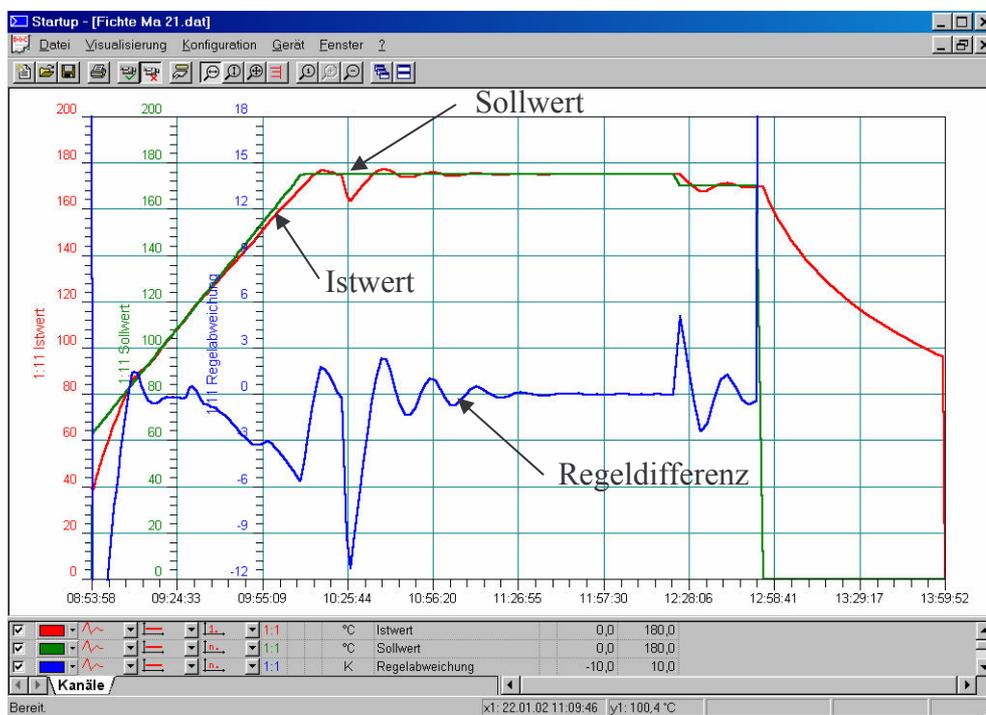
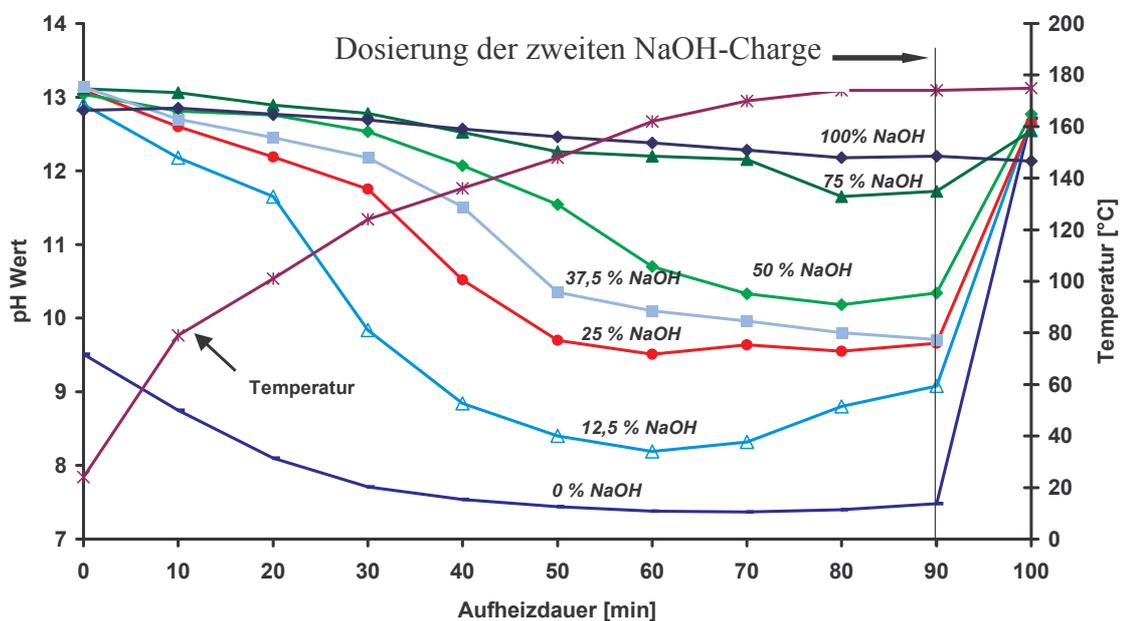


Abbildung 48: Temperaturverlauf eines ASA-Aufschlusses mit Alkalisplitting

In der ersten Versuchsreihe wurde die optimale Aufteilung der Natronlauge auf die Imprägnier- und die Aufstärklösung ermittelt. Die Versuchsreihe wurde mit 27,5% Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 60/40 durchgeführt. Die Einsatzmenge an Natronlauge in der Imprägnierlösung wurde ausgehend von 100% (entspricht dem einstufigen Referenzaufschluss) stufenweise über 75, 50, 37,5, 25, 12,5 bis auf 0% reduziert. Während der Aufheizphase wurden in einem Intervall von 10 Minuten Ablaugenproben gezogen. Nach sofortiger Abkühlung auf ca. 20°C wurden die pH-Werte der Ablaugenproben gemessen.

Wie aus der Abbildung 49 hervorgeht, wird der pH-Wert in der Aufheizphase des Aufschlusses durch die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung abgesenkt. Ein Anteil der Natronlauge dringt in das Holz ein und wird dadurch der Aufschlusslösung entzogen. Nach INGRUBER et al. (1985) kann die NaOH-Menge, die der Aufschlusslösung entzogen wird, bis zu 5% der eingesetzten Holzmasse betragen. Des Weiteren wird NaOH durch die Abspaltung der Acetylgruppen der Hemicellulosen (ZANUTTINI et al. 2000, ZANUTTINI und MARZOCCHI 2001) und durch die Oxidation der Zucker zu Zucker- und Aldonsäuren (SJÖSTRÖM 1977) verbraucht. Dieses führt zu einem stetigen Abfall des pH-Wertes während der Aufheizphase.



**Abbildung 49: Verlauf des pH-Wertes der Aufschlusslauge während der Aufheizphase einer ASA-Kochung in Abhängigkeit vom NaOH-Einsatz in der Imprägnierlösung**

Alle Imprägnierlösungen mit NaOH-Zusatz weisen einen Anfangs-pH-Wert von ca. 13 auf. Eine Aufschlusslösung mit 12,5% NaOH (bezogen auf die insgesamt zu dosierende Menge an NaOH) und einem Flottenverhältnis von 4:1 entspricht, unter Berücksichtigung des im Holz

vorliegenden Wassers, einer 0,13 molaren NaOH-Lösung. Diese Lösung hat rechnerisch einen pH-Wert von 13,1 (CHRISTEN 1976). Mit steigendem NaOH-Einsatz fällt der pH-Wert erst bei höherer Kochertemperatur und somit zu einem späteren Zeitpunkt. Zusätzlich ist der Abfall aufgrund der höheren NaOH-Konzentration schwächer ausgeprägt. Bei einer Einsatzmenge von 12,5 bis 25% des Gesamt-NaOH in der Imprägnierlösung ist ein Anstieg des pH-Wertes nach ca. 70 Minuten Aufheizdauer zu verzeichnen. OJANEN et al. (1982) sowie CHEN et al. (1994a, b) konnten beim NS/AQ-Aufschluss ebenfalls einen Anstieg des pH-Wertes feststellen. CHEN et al. (1994a, b) rechnen den pH-Wert-Anstieg dem Fortschreiten der Sulfonierungsreaktionen zu. Nach GIERER (1970) kann die Sulfonsäuregruppe am  $\alpha$ -C-Atom durch erneutes Ausbilden einer intermediären Chinomethidstruktur wieder abgespalten werden. Eine gesteigerte Sulfitkonzentration in der Aufschlusslösung führt zur Erhöhung des pH-Wertes im vorliegenden pH-Wertbereich von pH 7-9 (INGRUBER et al. 1985).

Durch die Aufteilung der NaOH-Einsatzmenge in zwei Chargen werden die Aufschlussbedingungen in der Aufheizphase hinsichtlich der absoluten NaOH-Menge und des relativen Verhältnisses von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu NaOH beeinflusst. Die gesamte  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Menge wird bereits in der ersten Stufe des Aufschlusses zugegeben. Dieses bedeutet, dass die Alkalieinwirkung auf die Holzkomponenten während des Aufheizvorganges aufgrund der geringeren NaOH-Konzentration der Aufschlusslösung wesentlich moderater ist.

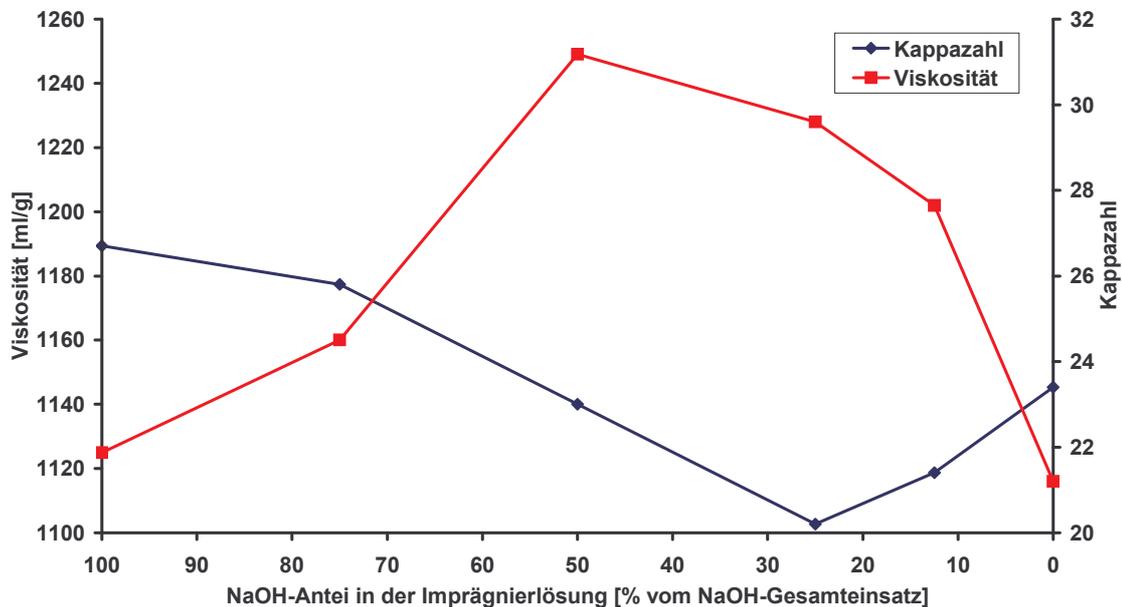
In Tabelle 6 ist der relative Anteil an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in der Aufschlusslauge bei einem Chemikalienverhältnis von 60/40 aufgeführt. Werden z. B. 25% der Gesamtmenge an NaOH zu Beginn des Aufschlusses zugesetzt, beträgt das  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ /NaOH-Verhältnis in der Aufschlusslauge 85,7/14,3. Die restlichen 75% des NaOH werden anschließend in der zweiten Stufe im Zuge der Laugenaufstärkung zugeführt. Dadurch liegt dann ein Chemikalienverhältnis von 60/40 zwischen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und NaOH vor.

**Tabelle 6:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil in der Aufschlusslauge bei Alkalisplitting mit unterschiedlich hohem NaOH-Anteil in der Imprägnierlösung (Chemikalienverhältnis nach NaOH-Aufstärkung = 60/40)**

NaOH Anteil in der Imprägnierlösung bezogen auf die Gesamtmenge an NaOH im Aufschluss.	0 %	12,5%	25%	37,5%	50%	75%	100%
Relativer Anteil $\text{Na}_2\text{SO}_3$ (berechnet als NaOH) in der Imprägnierlösung.	100%	92%	85,7%	80%	75%	66,7%	60%

In Abbildung 50 sind die Ergebnisse der ASA-Aufschlüsse von Fichtenholz mit einem Alkalisplitting dargestellt. Es handelt sich hierbei um einen ASA-Aufschluss mit 27,5% Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 60/40. Auf der Abszisse ist der

NaOH-Anteil, der zu Beginn zum Aufschluss zugegeben wird, in Abhängigkeit vom Gesamteinsatz an NaOH abgetragen. Auf den Ordinaten werden die Viskosität und die Kappazahl des erhaltenen Zellstoffes dargestellt.



**Abbildung 50: Einfluss des Alkalisplittings auf Kappazahl und Viskosität. ASA-Aufschluss von Fichtenholz bei 175°C, Chemikalienverhältnis 60/40 und 27,5% Gesamtchemikalien**

Die Reduzierung des initialen NaOH-Anteils bewirkt eine bemerkenswerte Viskositäts- und Kappazahlentwicklung der Zellstoffe. Die schrittweise Verringerung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung führt zunächst zum Anstieg der Viskosität. Bei Einsatz von 50% der gesamten NaOH-Menge zu Beginn des Aufschlusses ist der Maximalwert der Viskosität erreicht. Mit weiterer Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung fällt die Viskosität wieder ab.

Der Restligningehalt der Zellstoffe wird ebenfalls durch die NaOH-Dosierung beeinflusst. Durch die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung wird der Restligningehalt des Zellstoffes verringert. Die Kappazahl fällt von 26,7 bei 100% auf 23,0 bei 50% NaOH-Zusatz zu Kochungsbeginn. Die optimale Delignifizierung dieser Versuchsreihe wurde beim Einsatz von 25% des Gesamt-NaOH in der Imprägnierlauge erzielt. Hierbei wurde die Kappazahl auf 20,2 reduziert. Mit einer weiteren Reduzierung der initialen NaOH-Einsatzmenge steigt die Kappazahl wieder an. Diese gegenläufige Entwicklung von Kappazahl und Viskosität ist insbesondere deshalb bemerkenswert, da im ersten Teilabschnitt der Untersuchungen gezeigt wurde, dass die Kappazahl- und Viskositätsentwicklung bei einstufigen Aufschlüssen den gleichen Trend aufweisen (Abbildung 31, Seite 53). Eine Verschärfung der Aufschlussbedingungen durch die Variation der Temperatur oder der

Chemikalienzusammensetzung führte immer zu einer Abnahme der Kappazahl, verbunden mit einer Reduzierung der Viskosität. Durch die mehrstufige Prozessführung ist es hingegen möglich, die Kappazahl der Zellstoffe zu reduzieren und gleichzeitig die Viskosität zu steigern.

Die Ursache für die gegenläufige Viskositäts- und Kappazahlentwicklung liegt wahrscheinlich in der Wechselwirkung mehrerer Effekte, die durch die NaOH-Verteilung während des Aufschlusses verursacht werden. Der NaOH-Anteil der Aufschlusslauge führt einerseits zur Quellung und zur Delignifizierung des Holzes, andererseits zu einem Kohlenhydratabbau, der mit einer Faserschädigung verbunden ist (RYDHOLM 1965, SJÖSTRÖM 1977 und 1993, MOLIN und LENNHOLM 2001). Eine hohe Alkalinität der Aufschlusslösung führt zur Intensivierung der alkalischen Hydrolyse, der Peeling-Reaktionen und der Lösung von niedermolekularen Kohlenhydraten während des Aufschlusses. Durch die schrittweise Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung fällt der pH-Wert während des Aufheizvorgangs ab (siehe Abbildung 49, S. 73). Hierbei kann der pH-Wert bis auf pH 7,5 absinken. Die schonenderen Bedingungen in der Aufheizphase führen zu einem verminderten Kohlenhydratabbau (SAUCEDO und KRISHNAGOPALAN 2002). OLM et al. (2000) konnten für den Kraftaufschluss ebenfalls eine Abhängigkeit der Zellstoffviskosität von der NaOH-Konzentration in der Imprägnierlauge nachweisen. Die Reduzierung der NaOH-Konzentration führte zur Steigerung der Viskosität. Durch die Verringerung der NaOH-Dosierung in der Imprägnierlauge der Abbau der Kohlenhydrate bei pH-Werten über pH 12 vermindert. Für den AS/AQ-Aufschluss konnte gezeigt werden, dass die Aufschlussdauer bei hohen pH-Werten der Aufschlusslauge einen deutlichen Einfluss auf die Viskosität der Zellstoffe hat. Bei einem Chemikalienverhältnis von 60/40 kam es durch eine Verkürzung der Aufschlussdauer um 90 Minuten zum Anstieg der Viskosität um 60 Einheiten (Abbildung 37, Seite 61).

Ab einer NaOH-Einsatzmenge von 50% in der Imprägnierlösung nimmt die Viskosität der Zellstoffe wieder ab. Vermutlich bewirkt die geringe NaOH-Dosierung eine unvollständige Quellung des Holzes. Dadurch reagieren zuerst nur die äußeren Bereiche des Hackschnittzels mit der Aufschlusslauge. Die Zugabe der zweiten NaOH-Charge erfolgt in ein vollständig aufgeheiztes System. Dadurch sind die äußeren Bereiche des Hackschnittzels einer sehr hohen NaOH-Konzentration bei maximaler Aufschlusstemperatur ausgesetzt. Die Dauer einer homogenen Hackschnitzelimpregnierung ist von der Temperatur der Aufschlusslösung abhängig. Mit steigender Temperatur wird wegen der intensiven Reaktionen der Holzkomponenten mehr Zeit für eine vollständige NaOH-Imprägnierung des Hackschnittzels benötigt (HULTHOLM et al. 1997). Dieses bedeutet, dass in den äußeren Hackschnitzelbereichen intensive Peeling- und Spaltungsreaktionen der Kohlenhydrate durch die sehr hohe NaOH-Konzentration ablaufen. Dadurch tritt eine starke Schädigung der Fasern ein. Die inneren Bereiche des Hackschnittzels werden hingegen langsamer einer hohen

Alkalikonzentration ausgesetzt, da die Hydroxid-Ionen nur noch durch Diffusion ins Innere gelangen können. Dieses führt zu einer inhomogenen Zellstoffqualität (GUSTAFSON et al. 1989).

Durch die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung wird der Restligningehalt des Zellstoffes verringert. Nach INGRUBER et al. (1985) findet die Sulfonierung des Lignins über den gesamten pH-Wert-Bereich statt. In stark alkalischen Lösungen wird die Reaktivität des Sulfits hingegen verringert. Durch die Reduzierung des initialen NaOH-Anteils auf 25% in der Imprägnierlösung sinkt der pH-Wert während der Aufheizphase auf pH 9,5 ab. Dieses bedeutet, dass die Sulfonierungsreaktionen nicht durch einen hohen pH-Wert beeinträchtigt werden (INGRUBER et al. 1985) und somit eine intensivere Sulfonierung des Lignins ermöglicht wird. Ein hoher Sulfonierungsgrad führt zur verbesserten Löslichkeit des Lignins, wodurch dieses effektiver aus der Holzmatrix herausgelöst werden kann und somit die Delignifizierung gesteigert wird (CHEN et al. 1994a). Zusätzlich finden Ligninkondensationsreaktionen in geringerem Ausmaß statt (OHI und ISHIZU 1989). OHI et al. (1994) sehen in der Reduzierung der Kondensationsreaktionen die primäre Reaktion des Sulfits im AS/AQ- und NS/AQ-Aufschluss.

Für den Kraftaufschluss konnten OLM et al. (1994) die Abhängigkeit der Sulfidaufnahme von der Hydroxidkonzentration nachweisen. Durch die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlauge wird die Sulfidaufnahme gesteigert. Die optimale Sulfidsorption lag bei einem Verhältnis von Sulfid zu Hydroxid von 7-6:1 vor. Mit der erhöhten Sulfidaufnahme ist eine Steigerung der Selektivität verbunden. OLM et al. (1994) vermuten, dass die Selektivitätssteigerung sowohl durch die gesteigerte Sulfidaufnahme als auch durch die reduzierte NaOH-Konzentration in der Imprägnierlauge erfolgt. OLM und TILSTAD (1979) stellten fest, dass die Delignifizierung in der Aufheiz- und Anfangsphase des Aufschlusses nahezu unabhängig von der Alkalinität der Aufschlusslauge ist. Der Kohlenhydratabbau wird jedoch durch Anhebung der Alkalinität gesteigert. Dieses bedeutet, dass eine geringe Alkalinität in der ersten Phase des Aufschlusses zur Steigerung der Selektivität führt und hierbei keine negative Auswirkung auf die Gesamtdelignifizierung hat. LINDGREN und LINDSTRÖM (1996) konnten zusätzlich nachweisen, dass die Delignifizierung bei einer nachträglichen NaOH-Dosierung dieselbe Delignifizierungsgeschwindigkeit aufweist, wie die Delignifizierung bei einem hohen Hydroxidgehalt der Imprägnierlauge. LINDGREN und LINDSTRÖM (1996) vermuten, dass die Kondensationsreaktionen des Lignins aufgrund des geringen Hydroxidgehaltes reduziert werden.

Mit weiterer Verringerung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung verringert sich hingegen der Aufschlussgrad wieder. Nach GUSTAFSON et al. (1989) führt eine geringe Alkalikonzentration in der Aufschlusslauge zur Verlängerung der Hackschnitzelpenetration. Aufgrund des NaOH-Verbrauches in der Penetrationsfront gelangen die Hydroxid-Ionen

ausschließlich durch Diffusion in das Hackschnitzelinnere. Der Transport der Hydroxid-Ionen durch Diffusion verläuft hierbei deutlich langsamer als durch Penetration (STONE und FÖRDERREUTHER 1956). Somit gelangen die Hydroxid-Ionen der zweiten Charge nur noch durch Diffusion in das Hackschnitzelinnere, wodurch die Delignifizierungsleistung verringert wird.

Die besten Aufschlussergebnisse werden erhalten, wenn 25 bis 50% der Gesamteinsatzmenge an NaOH der Imprägnierlösung zugesetzt werden. Das Alkalisplitting hat somit einen zweifachen positiven Effekt auf den ASA-Aufschluss von Nadelhölzern, da der Abbau und die Lösung der Kohlenhydrate eingeschränkt und die Delignifizierung forciert wird.

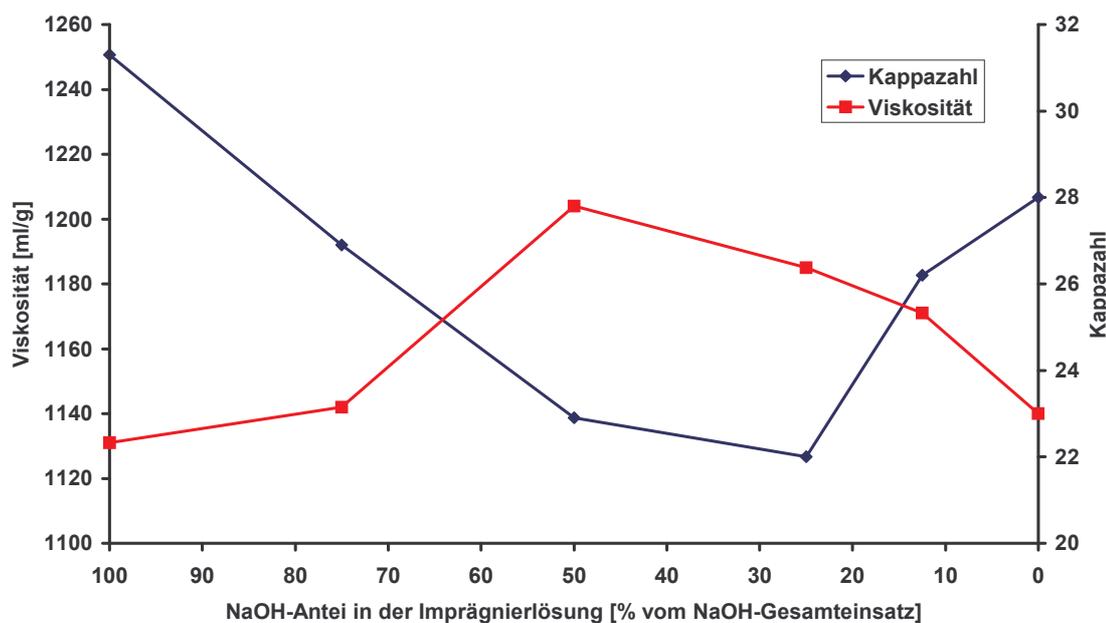
Die auf einen Mahlgrad von 25°SR interpolierten Zellstofffestigkeiten sind in der Tabelle 7 aufgeführt. Die Durchreißfestigkeit der Zellstoffe wird analog der Viskosität durch das Alkalisplitting verbessert. Es kommt zu einem Anstieg von 118 cN bei 100% auf 137 cN bei 25% NaOH-Einsatz in der Imprägnierlösung. Die Modifizierung des Aufschlusses hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Reißlänge. Nur der Aufschluss ohne NaOH-Zusatz in der Imprägnierlauge bewirkt eine Verringerung der Reißlänge auf 10 km.

**Tabelle 7: Einfluss des Alkalisplittings auf den ASA-Aufschluss von Fichtenholz bei 175°C (27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis = 60/40, 150 Minuten Aufschlussdauer)**

NaOH-Anteil zu Beginn	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]*	Durchreißfestigkeit [cN]*	End-pH [-]	Weißgrad [%ISO]
100%	45,7	2,1	26,7	1125	11,8	118,1	11,4	25,1
75%	45,6	2,8	25,8	1160	11,4	119,3	11,3	26,4
50%	45,7	2,7	23,0	1249	11,7	126,4	11,4	29,3
25%	45,4	2,3	20,2	1228	11,4	137,2	11,4	32,6
12,5%	45,5	2,3	21,4	1202	12,2	112,6	11,3	32,7
0%	45,7	2,0	23,4	1116	10,2	121,2	11,3	30,7

\* Die Festigkeitswerte werden in dieser Tabelle und nachfolgenden Tabellen als interpolierte Werte für einen Mahlgrad von 25°SR angegeben.

Beim ASA-Aufschluss von Kiefernholz wird ebenfalls eine positive Auswirkung durch das Alkalisplitting auf die Kappazahl und die Viskosität erzielt. Analog zum Aufschluss von Fichtenholz wird durch die Aufteilung der NaOH-Gesamteinsatzmenge in zwei Chargen eine Verringerung der Kappazahl bei gleichzeitiger Erhöhung der Viskosität erreicht (Abbildung 51 und Tabelle 8).



**Abbildung 51: Einfluss des Alkalisplittings im ASA-Aufschluss von Kiefernholz (27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis = 60/40, 150 Minuten Aufschlussdauer bei 175°C)**

Die Reduzierung des NaOH-Zusatzes zu Kochungsbeginn auf 50% bewirkt eine Viskositätssteigerung von 1131 auf 1204 ml/g. Deutlich stärker fällt die Erhöhung des Aufschlussgrades aus. Die Kappazahl fällt von 31,3 bei 100% auf 22,9 bei 50% NaOH-Anteil in der Imprägnierlösung. Das Optimum dieser Versuchsreihe hinsichtlich der Delignifizierung liegt wiederum bei 25% NaOH-Anteil in der Imprägnierlauge. Bei dieser Alkalidosierung wird die Kappazahl auf 22 reduziert. Somit bewirkt das Alkalisplitting eine Reduzierung der Kappazahl um nahezu 10 Einheiten, ohne dass es zu einer Reduzierung der Viskosität kommt.

**Tabelle 8: Einfluss des Alkalisplittings auf den ASA-Kiefernauflösung bei 175°C, einem Chemikalienverhältnis von 60/40 und 27,5% Gesamtchemikalien**

NaOH Anteil zu Beginn	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [cN]	End-pH [-]	Weißgrad [% ISO]
100%	42,9	4,0	31,3	1131	11,1	111,4	11,2	25,0
75%	42,7	5,3	28,4	1181	11,2	123,0	11,8	23,7
50%	42,2	3,7	22,9	1204	11,1	124,3	10,9	27,8
25%	42,5	3,7	22,0	1185	11,6	118,4	11,1	28,9
12,5%	43,8	3,1	26,2	1171	10,9	97,1	11,1	29,6
0%	44,6	3,8	28,0	1140	11,6	113,8	9,5	26,0

In Tabelle 9 sind die Nettoausbeuten (ligninfreie Ausbeuten) der Fichten- und Kiefernholzaufschlüsse gegenübergestellt. Bei der Nettoausbeute wird die Ausbeute um den Ligninanteil reduziert. Dadurch ist es möglich, die Kohlenhydratausbeuten von Zellstoffen

mit deutlich unterschiedlichem Ligningehalt zu vergleichen. Beim Aufschluss von Fichtenholz wird die Nettoausbeute durch das Splitting von 43,8% bei 100% auf 44,9% bei 50% NaOH-Einsatz in der Imprägnierlösung gesteigert. Bei dem Kiefernauflösung hingegen nimmt die Ausbeute durch das Alkalisplitting (50/50) um 1% ab, was mit der wesentlich intensiveren Delignifizierung beim Alkalisplitting erklärt werden kann. Die niedrigeren Ausbeuten beim Aufschluss von Kiefernholz erklären sich aus dem höheren Extraktstoffgehalt der Kiefer gegenüber der Fichte. Die Nettoausbeuten der Fichten-, Kiefern- und Buchenaufschlüsse in Abhängigkeit vom Alkalisplitting sind zusätzlich in Abbildung 79, Seite 123 zusammengefasst.

**Tabelle 9: Nettoausbeute der ASA-Aufschlüsse von Fichten- und Kiefernholz (27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis = 60/40, 150 min bei 175°C)**

NaOH-Anteil zu Beginn	Fichte			Kiefer		
	Ausbeute [%]	Kappzahl	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Kappzahl	Nettoausbeute [%]
100%	47,8	26,7	<b>43,8</b>	46,9	31,3	<b>44,2</b>
75%	48,3	25,8	<b>44,4</b>	46,7	26,9	<b>43,0</b>
50%	48,4	23,0	<b>44,9</b>	45,9	22,9	<b>42,9</b>
25%	47,7	20,2	<b>44,7</b>	46,2	22,0	<b>42,4</b>
12,5%	47,8	21,4	<b>44,6</b>	46,9	26,2	<b>42,7</b>
0%	47,6	23,4	<b>44,1</b>	48,4	28,0	<b>42,2</b>

Die Betrachtung der Festigkeiten von ungebleichten AS/AQ- und ASA-Zellstoffe von Fichtenholz in Tabelle 10 und Abbildung 52 verdeutlicht, dass trotz der intensiveren Delignifizierung bei der Anwendung des Alkalisplittings keine Einbußen der Festigkeitseigenschaften zu verzeichnen sind. Des Weiteren werden im Vergleich zum Kraftaufschluss nahezu identische Festigkeitseigenschaften erhalten. Somit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist durch die Modifizierung des alkalischen Sulfitaufschlusses Zellstoffe mit vergleichbaren Festigkeitseigenschaften wie beim Standard-Kraftaufschluss zu erzeugen. Zusätzlich werden höhere Zellstoffviskositäten bei geringeren Restligningehalten erzielt.

**Tabelle 10: Aufschlussbedingungen und Ergebnisse von Kraft-, AS/AQ- und ASA Aufschlüssen von Fichtenholz**

Kochung Nr.	Dauer [min]	Temp. [°C]	Kappzahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißf. [cN]	Weißgrad [% ISO]
Kraft 3	180	160	27,0	1079	10,81	126,8	21,8
AS/AQ 90	150	175	26,7	1125	11,8	118,1	25,1
ASA 1*	150	175	21,4	1210	10,8	135,9	30,1

\*Alkalisplitting mit 25% des Gesamt-NaOH in der Imprägnierlauge

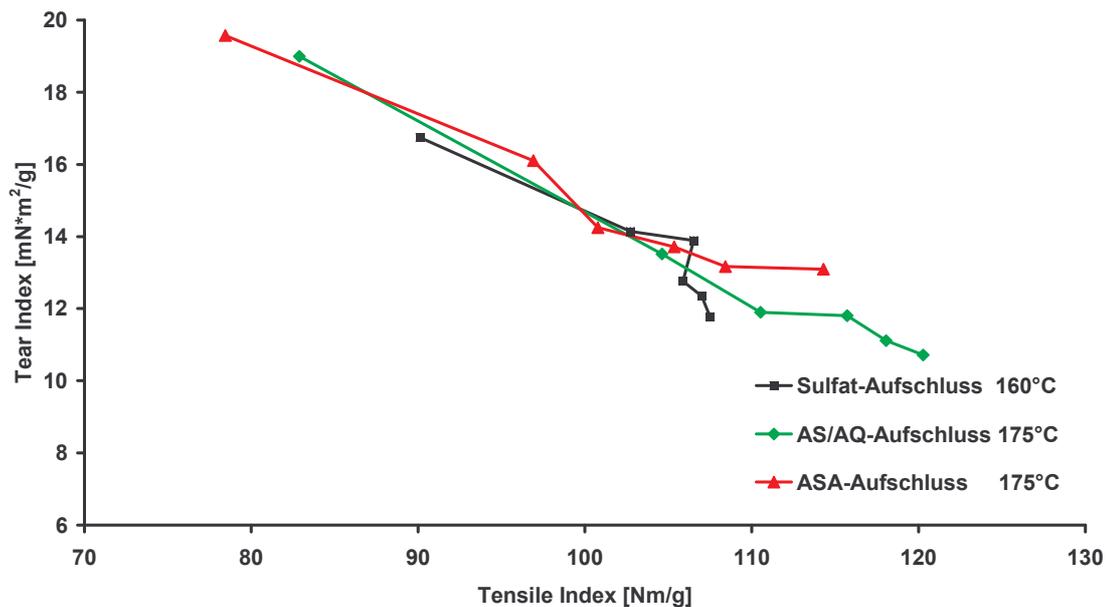
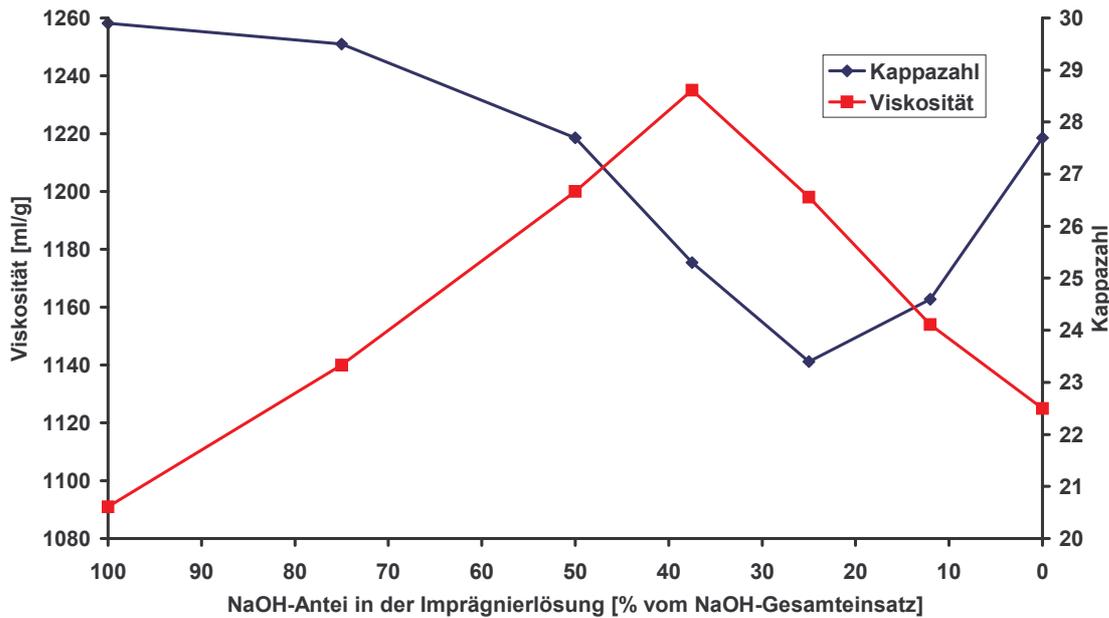


Abbildung 52: Tear-Tensile-Plot von Kraft-, AS/AQ- und ASA Aufschlüssen von Fichtenholz

### 3.3.2 Einfluss des Alkalisplittings bei 170°C

Im Anschluss an die Untersuchungen des ASA-Aufschlusses von Fichtenholz bei 175°C wurde die Effektivität des Alkalisplittings bei 170°C untersucht. Durch die Reduzierung der Temperatur wird die Delignifizierungsgeschwindigkeit im NS/AQ-Aufschluss (EAGLE und MCDONOUGH 1988) und im ASAM-Aufschluss (PATT und KORDSACHIA 1986) verringert. Im Kraftaufschluss wird die Delignifizierungsgeschwindigkeit durch die Absenkung der Temperatur ebenfalls deutlich reduziert. Zusätzlich wird durch die Temperaturverringerng der Übergangspunkt von der Hauptdelignifizierungs- zur Enddelignifizierungsphase zu einem höheren Ligningehalt verschoben (LINDGREN und LINDSTRÖM 1996). Die Selektivität wird durch eine Temperaturabsenkung hingegen gesteigert (HARKANSBOTTER und OLM 2001). In Abbildung 53 sind die Ergebnisse der ASA-Aufschlüsse von Fichtenholz mit Alkalisplitting in zwei Chargen dargestellt. Es handelt sich hierbei um einen ASA-Aufschluss mit 27,5% Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 60/40. Um den gleichen Aufschlussgrad wie in der Versuchsreihe bei 175°C zu erzielen, musste die Aufschlussdauer bei 170°C um eine Stunde von 150 auf 210 Minuten verlängert werden. Auf der Abszisse ist der NaOH-Anteil der Imprägnierlösung abgetragen. Die Prozentangaben beziehen sich hierbei auf den Gesamteinsatz an NaOH. Auf den Ordinaten wurden Viskosität und Kappazahl der erhaltenen Zellstoffe abgetragen.



**Abbildung 53: Einfluss des Alkalisplittings auf Kappazahl und Viskosität. ASA-Aufschluss von Fichtenholz bei 170°C, Chemikalienverhältnis 60/40 und 27,5% Gesamtchemikalien**

Die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlauge resultiert in einer Erhöhung der Zellstoffviskosität. Die Verringerung des initialen NaOH-Anteils auf 37,5% bewirkt eine Viskositätssteigerung von 1125 auf 1235 ml/g. Gleichzeitig bewirkt die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlauge eine Verringerung des Restligningehaltes im Zellstoff. Die Kappazahl fällt von 29,9 bei 100% auf 23,4 bei 25% NaOH-Anteil zu Kochungsbeginn. Hiermit liegt das Optimum dieser Versuchsreihe hinsichtlich der Delignifizierung beim gleichen NaOH-Anteil in der Imprägnierlauge wie in der Versuchsreihe bei 175°C (Abbildung 50). Die Kappazahl liegt bei einer Aufschlusstemperatur von 175°C jedoch 3,2 Einheiten niedriger. Mit weiterer Verringerung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung verringert sich nicht nur der Aufschlussgrad, auch die Viskosität nimmt ab. Die besten Ergebnisse werden somit erhalten, wenn 25% oder 37,5% der Gesamteinsatzmenge an NaOH am Anfang der Kochung der Imprägnierlösung zugesetzt werden. Das Alkalisplitting bei 170°C besitzt ebenfalls einen zweifachen positiven Effekt auf das Aufschlussergebnis.

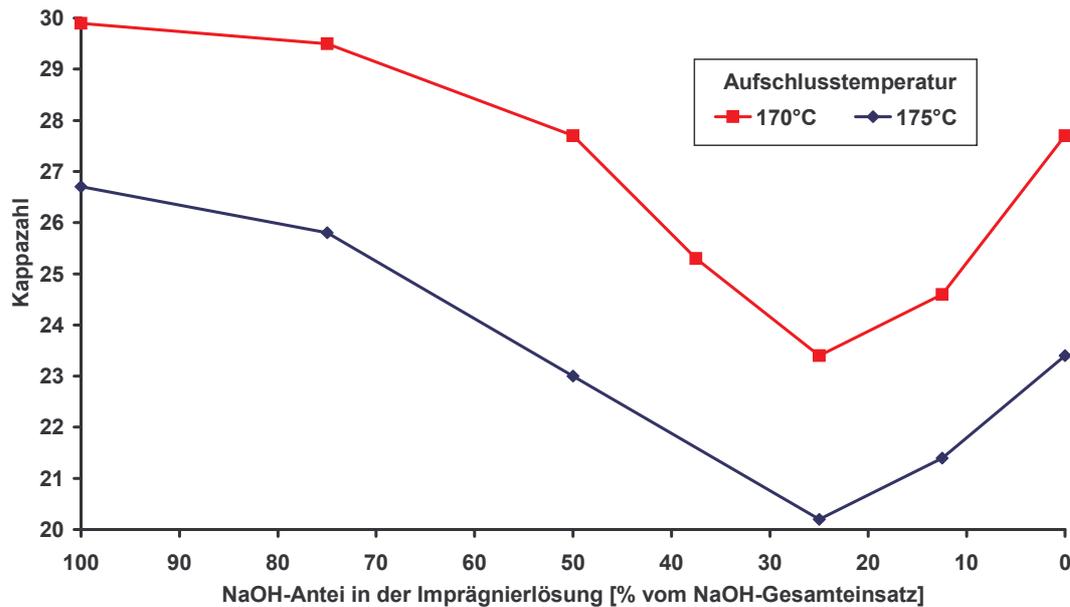
Die auf einen Mahlgrad von 25°SR interpolierten Zellstofffestigkeiten sind in der Tabelle 11 aufgeführt. Die Modifizierung des Aufschlusses hat keinen eindeutigen Einfluss auf die Reißlänge und die Durchreißfestigkeit.

**Tabelle 11: Einfluss des Alkalisplittings auf den ASA-Aufschluss von Fichtenholz bei 170°C (27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis = 60/40, 210 Minuten Aufschlussdauer bei T<sub>max</sub>)**

NaOH Anteil zu Beginn	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [cN]	End-pH [-]	Weißgrad [%ISO]
100%	46,7	3,1	29,9	1091	10,6	124,2	11,4	22,3
75%	46,2	3,0	29,5	1140	10,7	104,6	11,4	25,4
50%	46,1	4,6	27,7	1200	11,1	122,4	11,1	28,0
37,5%	46,9	2,9	25,3	1235	11,0	126,6	11,2	27,6
25%	47,1	2,6	23,4	1198	11,1	124,7	11,2	25,3
12,5%	47,5	2,5	24,6	1154	10,4	126,3	11,2	28,1
0%	48,1	2,0	27,7	1125	11,4	117,4	11,1	27,0

Der direkte Vergleich der beiden Aufschlussreihen in Abbildung 54 verdeutlicht, dass bei 175°C eine effektivere Delignifizierung erfolgt. Die Kappazahlen der Zellstoffe aus der Aufschlussreihe bei 175°C liegen 3,2 bis 4,3 Einheiten unter den Kappazahlen der Versuchsreihe bei 170°C. Eine geringe Abweichung hierzu wies der Aufschluss mit 50% NaOH-Dosierung in der Imprägnierlauge mit einer Kappazahldifferenz von 4,7 Einheiten auf. Beide Versuchsreihen wurden mit einem Chemikalienverhältnis von 60/40 und 27,5% Gesamtchemikalien durchgeführt. In der Imprägnierungsphase liegen bei beiden Kochungsreihen identische Bedingungen vor. Erst in der Hauptdelignifizierungsphase unterscheiden sich die beiden Versuchsreihen in Aufschlussstemperatur und Aufschlussdauer.

Auffallend ist, dass der positive Effekt des Alkalisplittings auf die Delignifizierung unabhängig von der Aufschlussstemperatur und der Aufschlussdauer ist (siehe Abbildung 54). Die identische Verbesserung der Delignifizierung ist hierbei für beide Aufschlussreihen einzig von der zu Beginn der Kochung verwendeten Alkalimenge in der Imprägnierlösung abhängig. Dieses bedeutet, dass die gesteigerte Delignifizierung durch das Alkalisplitting nicht von dem Temperaturniveau und der Dauer der Kochung abhängig ist. Vielmehr erfolgt die Erhöhung der Selektivität in der Aufheizphase und wird im weiteren Verlauf der Kochung aufrechterhalten. Würde das Alkalisplitting in der Imprägnierphase auch Auswirkungen auf die Delignifizierungsreaktionen während der Hauptdelignifizierungsphase haben, müsste der Effekt des Splittings bei schärferen Aufschlussbedingungen größer sein. Durch die Temperaturerhöhung wird jedoch die Delignifizierung der gesamten Versuchsreihe gesteigert.



**Abbildung 54: Einfluss des Alkalisplittings auf die Kappazahl. Vergleich von Fichten-ASA-Aufschlüssen bei 170°C und 175°C (Alkaliverteilung 60/40, 27,5% Gesamtchemikalien, 210 und 150 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$ )**

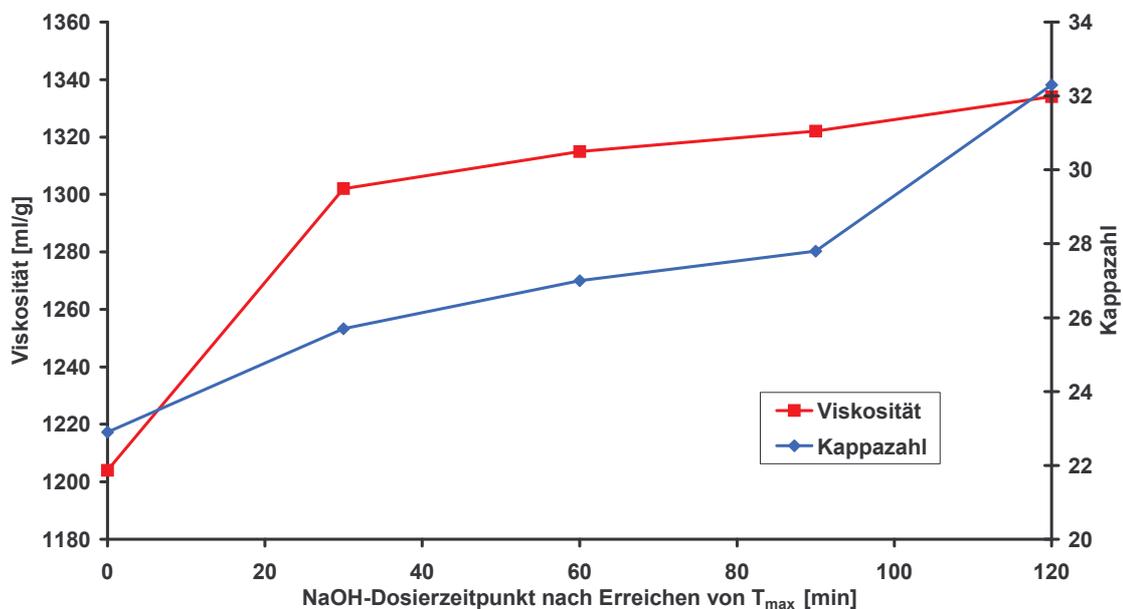
### 3.3.3 Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge

Um den Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge beim Alkalisplitting zu untersuchen, wurde der Dosierzeitpunkt in 30-Minuten-Schritten in Richtung Kochungsende verschoben. Für diese Untersuchungen wurde ein ASA-Kiefernholz-Aufschluss mit 27,5% Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 60/40 bei 175°C gewählt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 1,5°C/Minute. Die Maximaltemperatur wurde nach 90 Minuten erreicht. Der erste NaOH-Aufstärkzeitpunkt dieser Versuchsserie lag beim Erreichen der Maximaltemperatur. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Abbildung 55 und Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12: Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge (50%) auf die Zellstoffeigenschaften (Kiefern ASA-Aufschluss mit 27,5 % Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 60/40)**

Zeitpunkt [min]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [cN]	End-pH [-]	Weißgrad [% ISO]
0	45,9	42,2	3,7	22,9	1204	11,1	124,3	10,9	27,8
30	47,1	44,0	3,1	25,7	1302	10,5	131,0	11,5	30,1
60	48,0	44,1	3,9	27,0	1315	10,5	134,9	11,7	30,7
90	48,6	44,1	4,6	27,8	1322	10,7	104,8	11,7	30,1
120	50,0	43,3	6,7	32,3	1334	10,4	126,3	12,0	28,7

In Abbildung 55 ist der Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Dosierung dargestellt. Auf der Abszisse ist die Aufschlussdauer bei Maximaltemperatur und auf den Ordinaten die Zellstoffviskosität und die Kappazahl abgetragen. Die 90-minütige Aufheizphase ist hierbei nicht aufgeführt. Durch die Verschiebung des Zugabezeitpunktes für die zweite NaOH-Charge werden die Kappazahl und die Viskosität erhöht. Die Viskosität steigt von 1204 ml/g (0 Minuten bei  $T_{\max}$ ) auf 1334 ml/g (120 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$ ) kontinuierlich an. Diese Verbesserung der Viskosität ist mit einem gleichzeitigen Anstieg der Kappazahl verbunden. Die Kappazahl steigt um fast 10 Einheiten von 22,9 auf 32,3 an. Somit steht der Viskositätssteigerung um 130 Einheiten ein übermäßiger Anstieg der Kappazahl gegenüber. Durch die Verschiebung des Zugabezeitpunktes kommt es zusätzlich zum Anstieg der Kappazahl und zu einer deutlichen Erhöhung des Splitteranteils im Kochgut (siehe Tabelle 12). Der Splittergehalt steigt von 3,7 auf 6,7%. Der End-pH der Ablauge steigt mit zeitlicher Verschiebung der Zugabe der zweiten NaOH-Charge von 10,9 auf 12,0 an. Die Erhöhung des Splitteranteils bei der Zugabe der zweiten NaOH-Charge zu einem späteren Zeitpunkt des Aufschlusses weist auf eine ungenügende Delignifizierung des Hackschnitzelinneren hin. Der Erhöhung der Splittermenge kann durch die Verlängerung der Aufschlussdauer entgegengewirkt werden (PATT und KORDSACHIA 1986). Hierzu müsste der Aufschluss um ein bis zwei Stunden unter Beibehaltung der Maximaltemperatur verlängert werden. Durch eine Verlängerung der Aufschlussdauer um 90 Minuten im AS/AQ-Aufschluss von Fichtenholz wurde die Splittermenge von 4,2% auf 2% reduziert (siehe Kochungen AS/AQ 40 bis 43 in Tabelle 43 im Anhang).



**Abbildung 55: Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge (50%) auf die Kappazahl und die Viskosität**

### 3.3.4 Zeitlicher Verlauf des ASA-Aufschlusses von Fichtenholz

Für die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs des ASA-Aufschlusses wurde ein ASA-Aufschluss von Fichtenholz bei 175°C mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz und einem Chemikalienverhältnis von 60/40 ausgewählt. Das Alkalisplitting wurde analog zu den optimalen ASA-Aufschlüssen durchgeführt, so dass 37,5% der Gesamteinsatzmenge an NaOH zu Beginn der Kochung eingesetzt wurde. Die Dosierung der zweiten NaOH-Charge erfolgte bei Erreichen von  $T_{\max}$ . Die Kochung wurde für die Untersuchungen des Aufschlussgrades zu bestimmten Zeitpunkten abgebrochen. Das Kochgut wurde anschließend nach einem festgelegten Schema aufgearbeitet (siehe Material und Methoden). Auf diese Weise wurde eine Delignifizierungsreihe für diesen ASA-Aufschluss erstellt.

Die Maximaltemperatur von 175°C wurde nach 90 Minuten erreicht. Bereits nach 30 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$  war es möglich, die Hackschnitzel im Laborpulper zu defibrieren. Für die Untersuchung der Kohlenhydratzusammensetzung des Kochgutes wurden die undefibrierten Hackschnitzel aus den Aufschlüssen mit 30 bis 90 Minuten Kochdauer direkt für die Hydrolyse der Kohlenhydrate verwendet. Die Kohlenhydratzusammensetzung der Aufschlüsse mit 120 bis 240 Minuten Kochdauer wurde hingegen an den erzeugten Zellstoffen bestimmt. Die Kohlenhydratanalyse erfolgte nach einer Totalhydrolyse mit 72% Schwefelsäure durch eine Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie (PULS 1982). Um den Restchemikaliengehalt der Hackschnitzel und der Zellstoffe zu berücksichtigen, wurde die Ausbeute um die jeweiligen Aschegehalte bereinigt. Der Klasonligningehalt und der Hydrolyserückstand der Hackschnitzel stimmten nahezu überein. Da die Bestimmung des Klasonligningehaltes der Zellstoffe in einigen Fällen Schwierigkeiten bereitete, wurde der Hydrolyserückstand zur Bestimmung des Restligningehaltes für alle Proben herangezogen. Die Kohlenhydratzusammensetzung wurde aus den Absolutanteilen der Zuckermonomere der Kohlenhydratbestimmung nach JANSON (1970) berechnet. Es handelt sich hierbei jedoch nur um Näherungswerte, da die unterschiedlichen Hydrolyseverluste nicht erfasst werden.

In Abbildung 56 bis Abbildung 58 sind die Ergebnisse der Lignin- und Kohlenhydratbestimmung zusammengefasst. Der Hemicellulosenabbau erfolgt vorwiegend während der Aufheiz- und der Anfangsphase des Aufschlusses. Die Gehalte an Glucomannan und Xylan werden von 16,3 auf 4,4% bzw. von 6,9 auf 3,3% verringert. Damit werden 73% des Glucomannans und 52% des Xylans abgebaut (Abbildung 56). Das Xylan erweist sich somit als wesentlich alkaliresistenter als das Glucomannan. Über den weiteren Verlauf des Aufschlusses sind die Hemicellulosen relativ stabil. Die Cellulose erweist sich ebenfalls als sehr resistent gegenüber den alkalischen Prozessbedingungen. Während der Aufheizphase erfolgt nur ein minimaler Abbau. Der Cellulosegehalt verringert sich von 43,9% im Rohstoff auf 41,8% nach 240 Minuten Aufschlussdauer (150 min Kochdauer bei  $T_{\max}$ ).

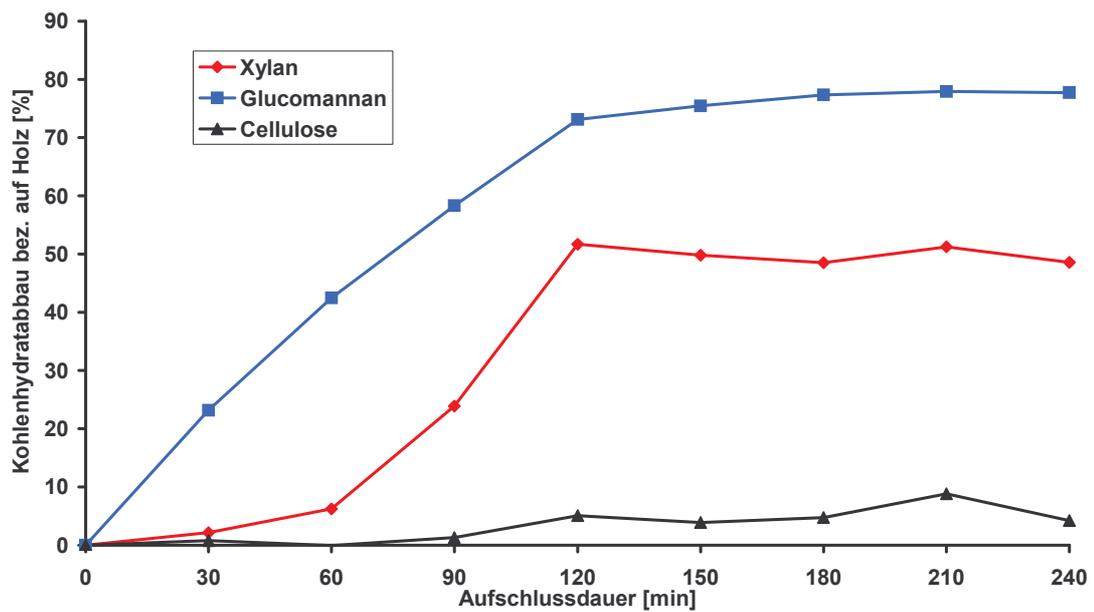
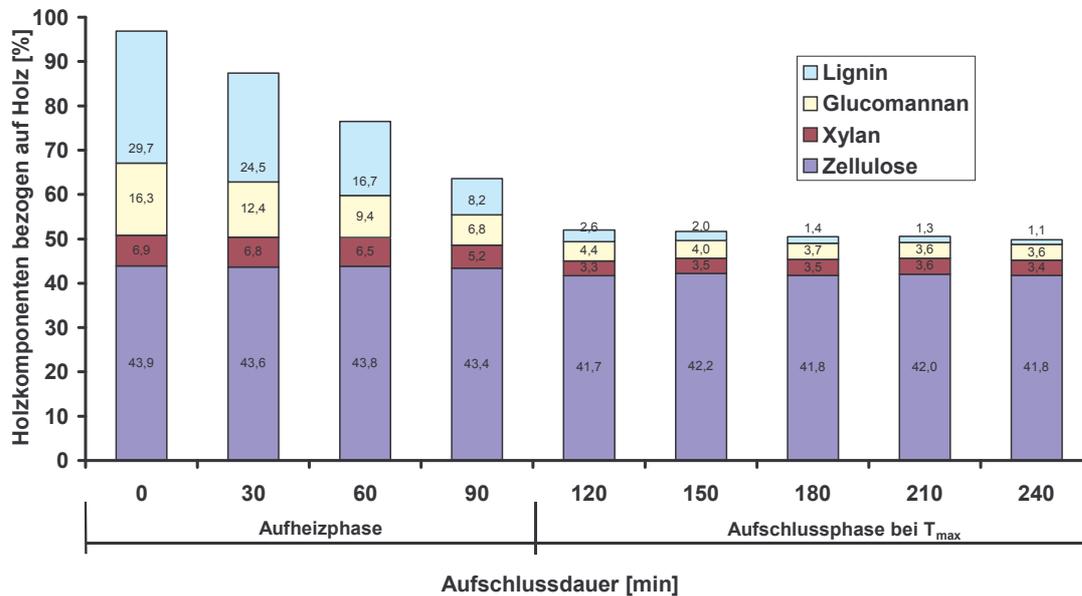


Abbildung 56: Absoluter Kohlenhydratabbau (in % bezogen auf Holz) im ASA-Aufschluss von Fichtenholz

In Abbildung 57 sind die Ergebnisse des Lignin- und Kohlenhydratabbaus grafisch aufgearbeitet. Es wird deutlich, dass während der Aufheizphase ein nahezu linearer Abbau der Holzkomponenten erfolgt. In der eigentlichen Kochungsphase bei 175°C erfolgt nur noch ein geringer Abbau. Die Summe der durch die Hydrolyse bestimmten Holzkomponenten beträgt 96,8%. Die Differenz zu 100% kann durch die nicht erfassten Zellinhaltsstoffe, die Hydrolyseverluste sowie den Ascheanteil entstehen. Zu den Hydrolyseverlusten zählen die nicht erfassten Zuckerabbauprodukte (z.B. Furfurol und 5-Hydroxymethyl-Furfural) und zu den Zellinhaltsstoffen die Fette, Proteine und aromatische Verbindungen, soweit diese noch in den Holz- bzw. Zellstoffproben enthalten sind (PULS 1993). Beim Erreichen von  $T_{\max}$  nach 90 Minuten ist der Ligningehalt von 29,7% im nativen Fichtenholz auf 8,2% reduziert. Damit sind in dieser frühen Phase des Aufschlusses bereits 72,7% des Lignins in Lösung gegangen. Dies zeigt, dass die Delignifizierung bereits bei einer Temperatur einsetzt, die deutlich niedriger als die maximale Aufschlusstemperatur liegt. Zusätzlich kann gezeigt werden, dass diese Anfangsdelignifizierung (*initial delignification*) sehr schnell abläuft. Die erste Zellstoffprobe aus der Kochphase bei Maximaltemperatur wurde nach 120 min (30 min Kochung bei  $T_{\max}$ ) erhalten. Diese 30 Minuten Aufschlussdauer im Anschluss an die Aufheizphase bewirken eine Verringerung des Ligningehaltes im Kochgut von 8,2 auf 2,6%. In der Hauptdelignifizierungsphase (*bulk delignification*) erfolgt somit ebenfalls ein sehr effizienter Ligninabbau. Im weiteren Kochungsverlauf nimmt die Delignifizierungsgeschwindigkeit deutlich ab. In den folgenden zwei Stunden der Enddelignifizierungsphase

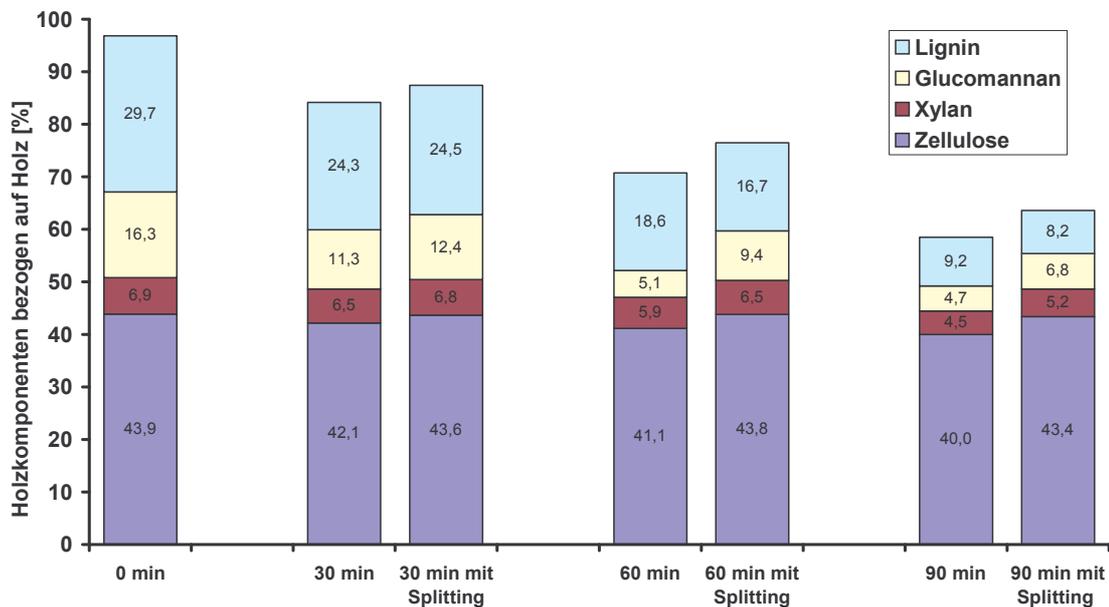
(*residual delignification*) verringert sich der Ligningehalt des Zellstoffes dann nur noch um 1,3 auf ca. 1,2%.



**Abbildung 57: Lignin- und Kohlenhydratzusammensetzung des Kochgutes (bezogen auf Holz) im ASA-Aufschluss von Fichtenholz bei 175°C, 27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis = 60/40. Alkalisplitting mit 37,5% des Gesamt-NaOH in der Imprägnierlösung**

Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob und inwieweit das Alkalisplitting zur Selektivität der Delignifizierung im ASA-Aufschluss beiträgt, wurde der Einfluss des Alkalisplittings in der sehr wichtigen Aufheizphase vergleichend untersucht. Hierzu wurde eine Standardkochung ohne Alkalisplitting unter gleichen Bedingungen durchgeführt. In Abbildung 58 sind die Ergebnisse der Untersuchung dargestellt. Aufgrund der zeitlich verzögerten Zugabe der zweiten NaOH-Charge herrschen beim Alkalisplitting mildere Bedingungen in der Aufheizphase als in einem Standardaufschluss vor. Der direkte Vergleich der Ausschlässe mit und ohne Alkalisplitting zeigt, dass mit Splitting der Alkalimenge höhere Kohlenhydratanteile bei effektiverer Delignifizierung in der Aufheizphase vorliegen. Nach 30 Minuten Aufheizdauer wird der Cellulosegehalt in der Standardkochung von 43,9 auf 42,1% gesenkt. Bei der Aufschlussvariante mit Alkalisplitting erfolgt nur ein minimaler Abbau der Cellulose auf 43,6%. Der Restligningehalt ist bei beiden Aufschlussvarianten nach 30 Minuten Aufheizdauer nahezu identisch. Im weiteren Verlauf der Kochung kommt es jedoch im Aufschluss mit Alkalisplitting zu einer stärkeren Delignifizierung. Nach 90 Minuten Aufschlussdauer wird der Cellulosegehalt in der Standardkochung um 3,9% auf 40% verringert. Bei der Aufschlussvariante mit Alkalisplitting liegt der Cellulosegehalt zum gleichen Zeitpunkt der Kochung mit 42,7% nur 1,2% unter dem Cellulosegehalt des

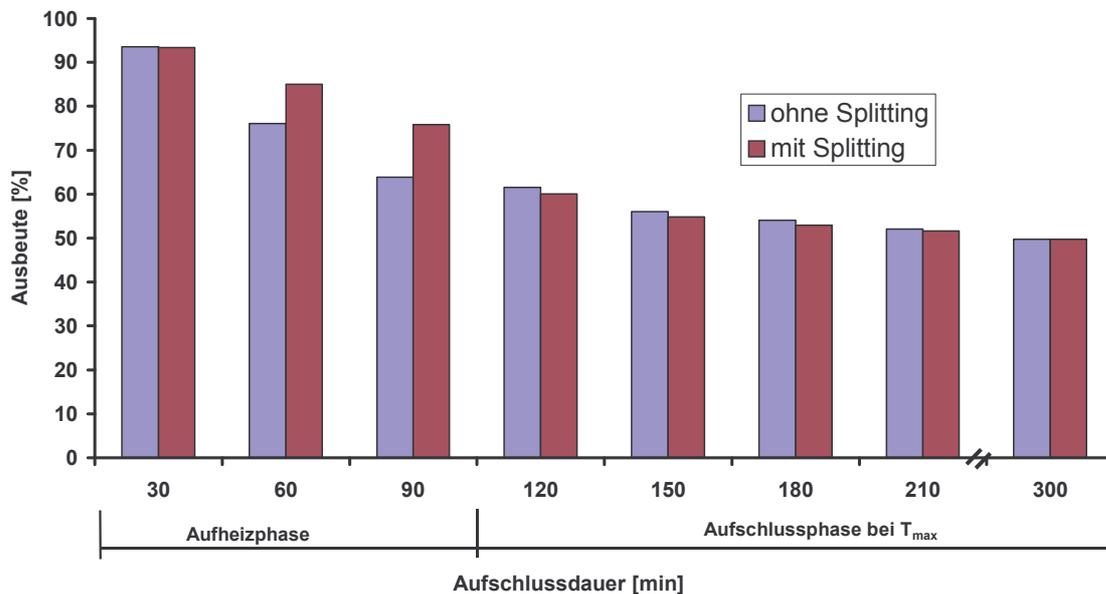
Ausgangsmaterials. Die Xylan- und Glucomannangehalte des Kochgutes sind im Vergleich zur Standardkochung ebenfalls höher.



**Abbildung 58: Vergleich der Lignin- und Kohlenhydratzusammensetzung (bezogen auf Holz) eines ASA-Aufschlusses von Fichtenholz mit und ohne Alkalisplitting (nur Aufheizphase). 27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 60/40, Alkalisplitting mit 37,5% des Gesamt-NaOH in der Imprägnierlösung**

ANNEGREN und RYDHOLM (1959 und 1960), ANNEGREN et al. (1961) sowie CROON (1963) untersuchten die Möglichkeiten einer Glucomannan-Stabilisierung in zweistufigen Aufschlüssen von Nadelhölzern. Durch eine neutrale bis schwach alkalische Vorbehandlung konnte eine Stabilisierung des Glucomannans im nachfolgenden sauren Sulfitaufschluss erreicht werden. Es wird vermutet, dass es durch Deacetylierung des Glucomannans zur Bildung von linearen Glucomannanketten kommt. Das deacetylierte Glucomannan kann innerhalb der Zellwand ausfallen und ist relativ stabil gegenüber einer sauren Hydrolyse. Eine Glucomannan-Stabilisierung konnte hingegen nicht festgestellt werden, wenn der neutralen bis schwach alkalischen Vorbehandlung ein konventioneller Kraftaufschluss folgte. Die Delignifizierungsleistung des anschließenden Kraftaufschlusses war hingegen deutlich verbessert (ANNEGREN und RYDHOLM 1960). Hinsichtlich der Kohlenhydratzusammensetzung des Kochgutes aus der Aufheizphase des ASA-Aufschlusses wird ebenfalls ein deutlich höherer Glucomannan- und Cellulosegehalt bei Anwendung des Alkalisplittings festgestellt (Abbildung 58). Dieses führt zu der Annahme, dass unter den milden Bedingungen der Aufheizphase im Aufschluss mit Alkalisplitting eine Glucomannan-Stabilisierung erfolgt. Analog zum Kraftaufschluss (ANNEGREN und RYDHOLM 1960) wird jedoch keine Steigerung der Glucomannan-Ausbeute nach erfolgtem Aufschluss erzielt.

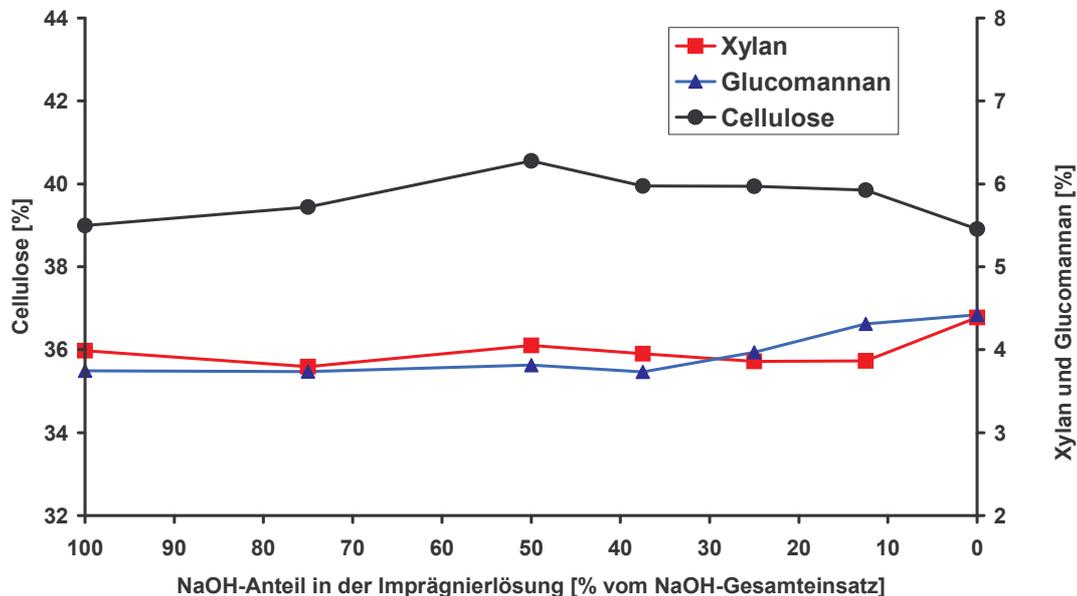
In Abbildung 59 sind die Ausbeuten von ASA-Aufschlüssen dargestellt. Beim Aufschluss mit Alkalisplitting liegt in der Aufheizphase eine höhere Ausbeute vor. Nach der Zugabe der zweiten NaOH-Charge wird die Ausbeute jedoch deutlich reduziert. Die Verringerung der Ausbeute setzt sich aus der Ligninlösung und einem deutlichen Abbau der Kohlenhydrate, insbesondere des Glucomannans zusammen (Abbildung 57). Dieses lässt darauf schließen, dass das Glucomannan durch die drastische Anhebung des pH-Wertes der Aufschlusslösung wieder aus der Zellwand gelöst wird und einem vergleichbaren Abbau wie im einstufigen ASA-Aufschluss unterliegt. Im weiteren Verlauf des Aufschlusses kommt es zum Ausgleich der Ausbeuten.



**Abbildung 59: Ausbeuten von ASA-Aufschlüssen von Fichtenholz mit 27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis = 60/40 bei 170°C und 240 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{max}$ . Alkalisplitting mit 25% NaOH in der Imprägnierlösung**

In der Abbildung 60 ist die Kohlenhydratzusammensetzung der ASA-Fichtenzellstoffe in Abhängigkeit vom Alkalisplitting dargestellt. Es handelt sich um eine Aufschlussreihe bei 170°C mit 27,5% Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 60/40. Die Aufschlussdauer betrug 240 Minuten. Die Prozentangaben beziehen sich auf den eingesetzten Rohstoff. Aus der Abbildung 60 geht hervor, dass die NaOH-Einsatzmenge in der ersten Stufe des Aufschlusses keinen Einfluss auf die Kohlenhydratzusammensetzung der Zellstoffe hat. Die Glucomannan- und Xylangehalte der Zellstoffe schwanken um 4%. Der Cellulosegehalt liegt bei ca. 40%. Bei einer Einsatzmenge von 50% NaOH zu Beginn des Aufschlusses kommt es zu einem leichten Anstieg des Cellulosegehaltes auf 40,6%. Diese Ergebnisse zeigen, dass die deutlich höheren Kohlenhydratanteile während der Aufheizphase (Abbildung 58) nicht bis zum Ende des Aufschlusses erhalten bleiben. Somit kann für den

ASA-Aufschluss von Fichtenholz kein Optimum bezüglich des Kohlenhydratgehaltes gefunden werden. Dieses gilt jedoch nicht für den Restligningehalt und die Viskosität der Zellstoffe. Hierfür wurde ein deutliches Optimum bei einer NaOH-Einsatzmenge von 37,5-50% zu Beginn des Aufschlusses festgestellt (siehe Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2).



**Abbildung 60: Kohlenhydratausbeuten (bezogen auf Holz) der ASA-Fichtenzellstoffe in Abhängigkeit von der NaOH-Dosierung zu Beginn der Kochung. (27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis = 60/40 bei 170°C und 240 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{max}$ )**

In Abbildung 57 und Abbildung 59 wurde gezeigt, dass es zu einem deutlichen Kohlenhydratabbau im Zuge der Laugenaufstärkung kommt. Dieses bedeutet, dass es möglicherweise durch eine schonendere Erhöhung des NaOH-Anteils in der Aufschlusslauge zu einem geringeren Kohlenhydratverlust kommt. In Anlehnung an die Modifikationen im Kraftaufschluss sind folgende Adaptionen denkbar:

**Einsatz von Schwarzlaug im Aufheizvorgang** (RDH-, SuperBatch- und BLI-Verfahren). Aufgrund der geringeren Restalkalinität der Schwarzlaug im Vergleich zur Weißlaug würde der Aufheizvorgang sehr schonend ablaufen. Die Untersuchungen von Ablaugen aus ASA-Aufschlüssen mit Alkalisplitting ergaben eine NaOH-Restmenge von 33-35% bezogen auf die Gesamteinsatzmenge an NaOH (siehe Abschnitt 3.3.8). Diese NaOH-Menge entspricht wiederum der NaOH-Einsatzmenge in der ersten Stufe des Alkalisplittings. Damit läge automatisch eine nahezu optimale NaOH-Konzentration in der Imprägnierlaug vor. Aufgrund des hohen Sulfitverbrauches während des Aufschlusses (OJANEN et al. 1982, KNOBLAUCH 1989) müsste der Sulfitanteil in der Aufschlusslaug jedoch angehoben werden. Die Gesamtchemikalieneinsatzmenge könnte hingegen reduziert werden. Die

Ausnutzung der Restenergie der Schwarzlauge müsste im ASA-Prozess eine analoge Einsparung der Prozessenergie bewirken (SAINIEMI und HILJANEN 1987, SWIFT und DAYTON 1988). Durch die Verdrängung der Schwarzlauge mit frischer Weißlauge könnte eine gleichmäßige Erhöhung des NaOH-Anteils erfolgen. Auch eine kontinuierliche NaOH-Dosierung wie im CBC-Prozess ist ein vielversprechender Ansatz zur Regulierung der NaOH-Konzentration (WIZANI et al. 2000).

Im Kraftaufschluss gibt es eine Reihe von modifizierten Prozessen, bei denen ebenfalls eine **Aufteilung der Aufschlusslauge in mehrere Chargen** erfolgt (MCC-, EMCC-, Lo-Solids-, ITC- und CBC-Prozess im Abschnitt 2.2.5). Durch die Aufteilung der Aufschlusslauge wird analog zum ASA-Prozess mit einem verringerten NaOH-Anteil in der Aufschlusslauge aufgeheizt. Die industriellen Kochsysteme ermöglichen eine gezielte Steuerung des Aufstärkvorgangs. Die zweite (und dritte) NaOH-Dosierung kann hierbei im Gegenstrom zum Kochgut erfolgen (kontinuierliche Systeme im Abschnitt 2.2.5.1). Durch diese Prozessführung ist die Realisierung eines homogenen Alkaliprofils über den Kochungsverlauf möglich (HARTLER 1978; NORDEN und TEDER 1979, JOHANSSON et al. 1984). Im Vergleich zum Standardkraftaufschluss wurde bei allen Modifikationen eine Steigerung der Zellstoffviskosität erzielt. Hierbei lagen die Viskositätssteigerungen der modifizierten Kraftprozesse in der gleichen Größenordnung wie im ASA-Aufschluss (siehe Abbildung 27, Seite 42). In Kombination mit einer verringerten Aufschlusstemperatur ist im ITC-Prozess zusätzlich eine Steigerung der Ausbeute zu verzeichnen (JIANG et al. 1992). Durch die Anwendung einer aufwendigen Prozesssteuerung könnte das Potential des ASA-Prozesses weiter gesteigert werden.

### 3.3.5 Einfluss des Anthrachinons

INGRUBER et al. (1985) konnten aufzeigen, dass der Einsatz von Anthrachinon bei einem alkalischen Sulfitaufschluss unerlässlich ist. Durch die Zugabe von 0,1% AQ (bez. auf atro Holzmasse) wurde die maximale Delignifizierung eines AS-Aufschlusses mit 150 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$  von Kappa 60 auf Kappa 20 erhöht. Um die Notwendigkeit des Einsatzes von AQ im ASA-Aufschluss aufzuzeigen, wurde exemplarisch ein Aufschluss ohne AQ-Zusatz durchgeführt. Das Ergebnis dieser Kochung war ein nahezu unaufgeschlossenes Kochgut mit 49,7% Splitterausbeute (Grobstoff). Trotz der noch sehr hohen Kappazahl von über 90 erfolgte im Aufschluss auch ein stärkerer Abbau der Kohlenhydrate. Die ligninfreie Ausbeute des Aufschlusses lag mit 43% ca. 6% unter der Nettoausbeute des mit Zusatz von 0,1% AQ durchgeführten ASA-Aufschlusses. Dieses Ergebnis bestätigt die Notwendigkeit, im alkalischen Sulfitaufschluss Anthrachinon einzusetzen. Auch bei Alkalisplitting kann auf den Einsatz des Redoxkatalysators nicht verzichtet werden.

**Tabelle 13: Vergleich von Aufschlüssen mit Zusatz von 0,1% AQ und ohne AQ (Aufschlussbedingungen: 27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 60/40, 150 Minuten bei 175°C)**

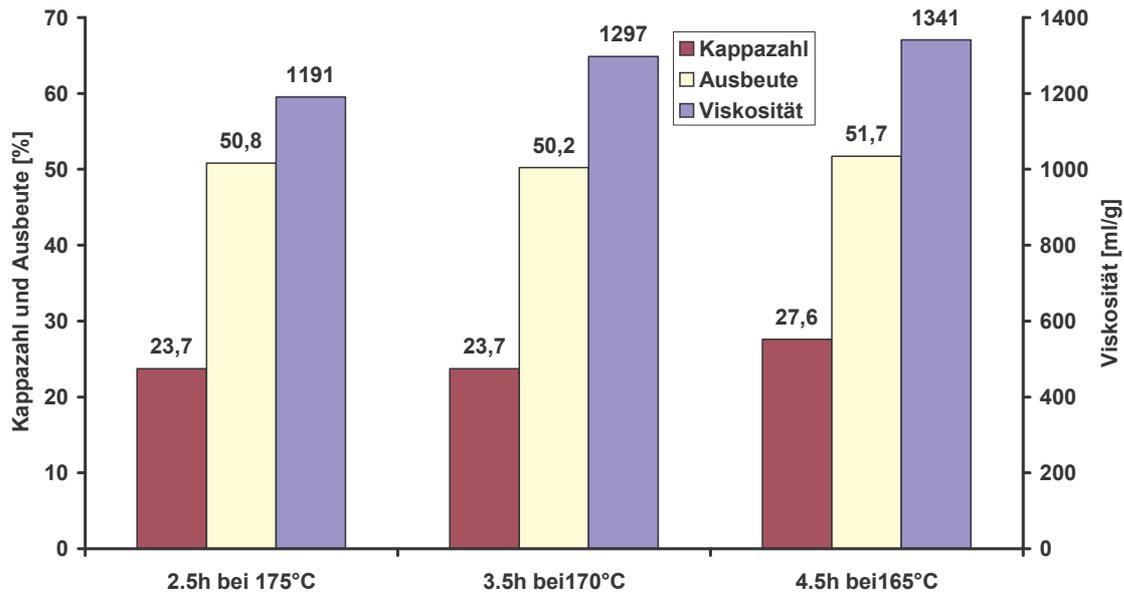
Versuch	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	End-pH [-]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]
mit AQ	49,4	53,1	49,6	3,6	11,2	25,0	1245	30,2
ohne AQ	43,0	56,9	7,2	49,7	11,1	92,8	-	-

Zusätzlich erfolgte ein exemplarischer Aufschluss mit KOH als Base unter analogen Versuchsbedingungen (mit AQ-Zusatz). Ergebnis dieser Kochung war jedoch ein vollkommen unaufgeschlossenes Kochgut. Aus diesem Grund wurden diese Untersuchungen nicht weiter fortgeführt.

### 3.3.6 Einfluss der Aufschlusstemperatur

Durch die Anhebung der Temperatur wird die Delignifizierungsgeschwindigkeit im alkalischen Aufschluss gesteigert (LINDGREN und LINDSTRÖM 1996). Im ASAM-Prozess besitzt die Aufschlusstemperatur in der Hauptphase einen größeren Einfluss auf die Delignifizierungsgeschwindigkeit des Aufschlusses als in der Endphase des Aufschlusses (KNOBLAUCH 1989). Eine Verringerung der Aufschlusstemperatur führt zur Steigerung der Selektivität, ist jedoch mit einer deutlichen Verlängerung des Aufschlusses verbunden (BÄCKSTRÖM et al. 1996).

Der Einfluss der Aufschlusstemperatur beim ASA-Aufschluss von Nadelholz ist in Abbildung 61 dargestellt. Für die Untersuchungen wurden Kochungen mit Fichtenholz bei 165, 170 und 175°C durchgeführt. Um den gleichen Aufschlussgrad zu erreichen, wurde die Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$  von 2,5 Stunden bei 175°C auf 4,5 Stunden bei 165°C ausgedehnt. Die Absenkung der Temperatur wirkt sich positiv auf die Viskosität aus. Es kommt zu einer Viskositätserhöhung von 1191 ml/g bei 175°C auf 1341 ml/g bei 165°C. Durch die Reduzierung der Aufschlusstemperatur um 5°C auf 170°C wurde eine Kappazahl von 23,7 erhalten. Die Ausbeute lag aufgrund der Verlängerung der Kochdauer um 1 Stunde geringfügig niedriger. Die weitere Reduzierung der Temperatur auf 165°C bewirkte einen Anstieg der Kappazahl auf 27,6. Die Verringerung der Aufschlusstemperatur führt im ASA-Aufschluss zur Steigerung der Selektivität. Um den gleichen Aufschlussgrad zu erreichen muss die Aufschlussdauer jedoch deutlich verlängert werden. Somit konnten die Aussagen von BÄCKSTRÖM et al. (1996) zum Kraftaufschluss auch für den ASA-Aufschluss bestätigt werden.



**Abbildung 61: Einfluss von Temperatur und Dauer auf den ASA-Aufschluss von Fichtenholz (Gesamtchemikalieneinsatz 27,5%, Chemikalienverhältnis 60/40, Alkalisplitting 50/50)**

Die Erhöhung des Aufschlussgrades hängt direkt mit der Aufschlussdauer zusammen. Für einstufige Aufschlüsse besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Aufschlussdauer und Aufschlussgrad (siehe Abbildung 36, Seite 59). Für einen Aufschluss mit 27,5% Gesamtchemikalien, 60/40 Chemikalienverhältnis und 180°C kann für den Aufschlusszeitraum zwischen 60 und 210 Minuten folgender Zusammenhang zwischen Aufschlussdauer und Kappazahentwicklung festgestellt werden:

$$f(x) = -0,072 * x \quad x \in [60 - 210 \text{ min}]$$

Dieses bedeutet, dass z.B. eine Verlängerung der Kochdauer um 20 Minuten die Kappazahl um 1,44 Einheiten erniedrigt.

### **Einfluss einer modifizierten Temperaturführung im ASA-Prozess**

Die Ablaugen aus dem ASA-Aufschluss weisen einen hohen pH-Wert zwischen 11 und 12 auf. Dies deutet darauf hin, dass noch eine hohe Restalkalimenge für eine effiziente Delignifizierung in der Endphase des Aufschlusses vorhanden ist (siehe Abschnitt 3.3.8). Das vierte Grundprinzip der *extended delignification* besagt, dass durch die gezielte Reduzierung der Aufschlussstemperatur in der Endphase des Aufschlusses der Kohlenhydratabbau eingeschränkt werden kann (HERSCHMILLER 1997). Eine Reduzierung der Aufschlussstemperatur in der Endphase der Kochung ist aufgrund der langsamen Delignifizierungsreaktionen jedoch mit einer deutlichen Verlängerung der Aufschlussdauer verbunden.

Deshalb wird nur eine geringe Verbesserung der Ausbeute und der Viskosität erzielt (BÄCKSTRÖM et al. 1996). Die Absenkung der Aufschlussstemperatur in der Endphase der Kochung ist im EMCC-Prozess umgesetzt. Durch die Temperaturabsenkung können nach JIANG et al. (1992) bessere Ausbeuten und Zellstoffqualitäten als im MCC-Prozess erzielt werden.

Durch die Temperaturabsenkung in der Endphase der ASA-Kochung sollte geprüft werden, ob die Zellstoffausbeute erhöht werden kann, ohne dass der Aufschlussgrad in nennenswertem Umfang beeinträchtigt wird. Hierzu wurde die Kochertemperatur beim Aufschluss von Fichtenholz im letzten Teilabschnitt des Aufschlusses um 5-10°C verringert, wobei als Maximaltemperatur sowohl 175 als auch 170°C gewählt wurde. Die anderen Aufschlussbedingungen wurden konstant gehalten. Das Temperaturprofil der einzelnen Aufschlüsse gliederte sich folgendermaßen:

- |           |  |
|-----------|--|
| Versuch 1 | 170°C mit Reduzierung auf 165°C nach 180 Minuten. 30 Minuten bei 165°C.  |
| Versuch 2 | 170°C mit Reduzierung auf 165°C nach 150 Minuten. 60 Minuten bei 165°C.  |
| Versuch 3 | 170°C mit Reduzierung auf 165°C nach 150 Minuten. 30 Minuten bei 165°C.<br>Erneute Reduzierung auf 160°C für weitere 30 Minuten. |
| Versuch 4 | 175°C mit Reduzierung auf 170°C nach 120 Minuten. 30 Minuten bei 170°C.  |
| Versuch 5 | 175°C mit Reduzierung auf 170°C nach 90 Minuten. 60 Minuten bei 170°C.   |
| Versuch 6 | 175°C mit Reduzierung auf 170°C nach 90 Minuten. 60 Minuten bei 170°C.<br>Erneute Reduzierung auf 165°C für weitere 60 Minuten.  |

Die Ergebnisse der Aufschlüsse mit Temperaturabsenkung in der Kochendphase sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Durch die Temperaturreduzierung wird keine Ausbeutesteigerung erzielt. Somit kann kein Vorteil dieser Aufschlussmodifizierung gegenüber den zuvor ohne Temperaturabsenkung durchgeführten Aufschlüssen festgestellt werden. Die mit Temperaturabsenkung durchgeführten Kochungen liefern im Vergleich zu entsprechenden Aufschlüssen ohne Temperaturabsenkung höhere Splitteranteile und Restligningehalte. Die Modifizierung des Temperaturprofils ergibt somit keine Verbesserung des Aufschlussresultates. Dieses bedeutet, dass die maximale Aufschlussstemperatur auch in der Endphase der Kochung aufrechterhalten werden sollte.

**Tabelle 14: Reduzierung der Aufschlusstemperatur in der Kochendphase (Fichten-ASA-Aufschluss mit Alkalisplitting, 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz, Chemikalienverhältnis 60/40)**

Nr.	Bedingungen	Temp. [°C]	Dauer [h]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	pH <sub>E</sub> [-]	Kappaz. [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]
1	165°C 30 min	170	3,5	50,2	46,2	4,1	11,5	27,6	1260	25,8
2	165°C 60 min	170	3,5	48,8	45,8	2,9	11,7	26,9	1265	27,1
3	165°C 30 min + 160°C 30 min	170	3,5	48,9	46,1	2,9	11,5	26,2	-	27,0
4	170°C 30 min	175	2,5	51,1	44,7	6,3	11,4	27,0	-	29,7
5	170°C 60 min	175	2,5	50,2	44,0	6,2	11,3	27,8	1225	26,2
6	170°C 60 min + 160°C 60 min	175	3,5	48,3	44,3	4,0	11,4	24,4	1207	27,3

### 3.3.7 Einfluss der Gesamtchemikalienmenge

Ein hoher Chemikalieneinsatz im Aufschlussprozess stellt an den Wasserkreislauf und die Chemikalienrückgewinnung beträchtliche Anforderungen (BONIFACE 1992). Im ASA-Aufschluss gibt es zwei Lösungsansätze, mit denen die Chemikalienfracht im Kreislauf beeinflusst werden kann. Der Primäransatz liegt in der Reduzierung der Gesamtchemikalienmenge. Hierbei wird die NaOH- und die Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Fracht gleichmäßig verringert. Die zweite Möglichkeit, die Gesamtchemikalienmenge zu beeinflussen, besteht darin, das Chemikalienverhältnis in Richtung eines erhöhten NaOH-Anteils zu verschieben. Die Einsatzmenge an Aufschlusschemikalien wird als NaOH berechnet. Wegen des höheren Molekulargewichts des Natriumsulfits (Umrechnungsfaktor 1,575) verringert sich die Gesamtchemikalienmenge, wenn der NaOH-Anteil am Chemikalieneinsatz ansteigt. Es wurden zunächst einige Vorversuche mit 25% Gesamtchemikalieneinsatz durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Verschiebung des Chemikalienverhältnisses vorgenommen. Die Gesamtchemikalienfrachten in diesen Aufschlüssen sind in Tabelle 15 aufgeführt.

**Tabelle 15: Gesamtchemikalienfracht von ASA-Fichtenaufschlüssen mit 25% Gesamtchemikalienmenge (bezogen auf atro Holz)**

Versuch	ASA 23	Fichte 14	Fichte 15	Fichte 16	Fichte 17
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	50/50	50/50	60/40	55/45	55/45
Gesamtchemikalienfracht	32,2%	32,2%	33,6%	32,9%	32,9%
NaOH-Fracht	12,5%	12,5%	10%	11,25%	11,25%

Durch die Verschiebung des Chemikalienverhältnisses von 60/40 auf 50/50 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{NaOH}$ ) wird die Gesamtchemikalienfracht um 1,4% reduziert. In der einstufigen Versuchsreihe wurde gezeigt, dass sich eine Erhöhung des  $\text{NaOH}$ -Anteils negativ auf die Selektivität beim Aufschluss von Nadelhölzern auswirkt (siehe Abbildung 31, Seite 53). Im alkalischen Aufschluss wird eine Mindestfracht an  $\text{NaOH}$  benötigt, damit ein zufriedenstellendes Aufschlussergebnis erreicht wird (GULLICHSEN und SUNDQVIST 1995.). Die Mindesteinsatzmenge an  $\text{NaOH}$  hängt von der Aufschlussstemperatur und der Aufschlussdauer ab. In Abhängigkeit von der Temperatur gibt es eine Untergrenze der  $\text{NaOH}$ -Dosierung. Unterhalb dieser Menge wird ein zu hoher Splitteranteil erhalten. In Tabelle 16 ist die Mindestmenge an  $\text{NaOH}$ , verbunden mit einer Mindestaufschlussdauer bei vorgegebener Temperatur, für Versuche mit Fichten- und Kiefernholz aufgelistet. Die  $\text{NaOH}$ -Menge ist zusätzlich von dem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil in der Aufschlusslauge abhängig und kann nur als grober Richtwert angesehen werden.

**Tabelle 16: Mindestmenge an  $\text{NaOH}$  verbunden mit der Mindestaufschlussdauer bei vorgegebener Temperatur (ASA-Aufschluss von Fichten- und Kiefernholz mit 27,5% Gesamtchemikalien)**

Temperatur [°C]	NaOH Menge (bezogen auf Holz) [%]	Aufschlussdauer [h]
180	9-9,5	3-3,5
175	10-11	3-3,5
170	11-11,5	3-3,5
165	11-12	4-4,5

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der Vorversuche mit 25% Gesamtchemikalienmenge aufgelistet. Bei dem Versuch ASA 23 betrug die Aufschlussdauer bei Maximaltemperatur nur 90 Minuten. Diese kurze Aufschlussdauer wurde gewählt, da die Kochung bei 180°C mit einem hohen  $\text{NaOH}$ -Anteil von 50% am Gesamtchemikalieneinsatz durchgeführt wurde. Für die Aufschlüsse Fichte 14 bis Fichte 17 betrug die Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$  jeweils 210 Minuten. Nur die Aufschlüsse Fichte 14 und 15 wurden mit Alkalisplitting durchgeführt, wobei jeweils 37,5% der Gesamtmenge an  $\text{NaOH}$  der Imprägnierlösung zugesetzt wurde. Die Restmenge an  $\text{NaOH}$  wurde bei Erreichen der Maximaltemperatur nach 90 Minuten Aufheizzeit zudosiert. Bei den anderen Aufschlüssen handelt es sich um Standardkochungen ohne Alkalisplitting.

**Tabelle 17: Ergebnisse der ASA-Fichtenaufschlüsse mit reduziertem Gesamtchemikalieneinsatz von 25 %**

Versuch Nr.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / NaOH	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	End-pH [-]	Kappaz. [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [%ISO]	Reißlänge [km]	Durchreißf. [cN]
ASA 23	50/50	180	49,9	48,5	1,41	12,5	32,3	1061	25,8	10,3	108,8
Fi 15	60/40	175	52,9	41,9	11,0	10,7	30,6	1252	24,4	11,4	122,6
Fi 17	55/45	175	49,2	45,7	3,5	11,0	28,0	991	22,0	10,8	123,3
Fi 16	55/45	170	50,0	46,4	3,6	11,4	33,5	1104	21,3	11,2	113,8
Fi 14	50/50	170	48,6	47,5	1,1	11,9	28,9	1005	22,4	10,9	128,8

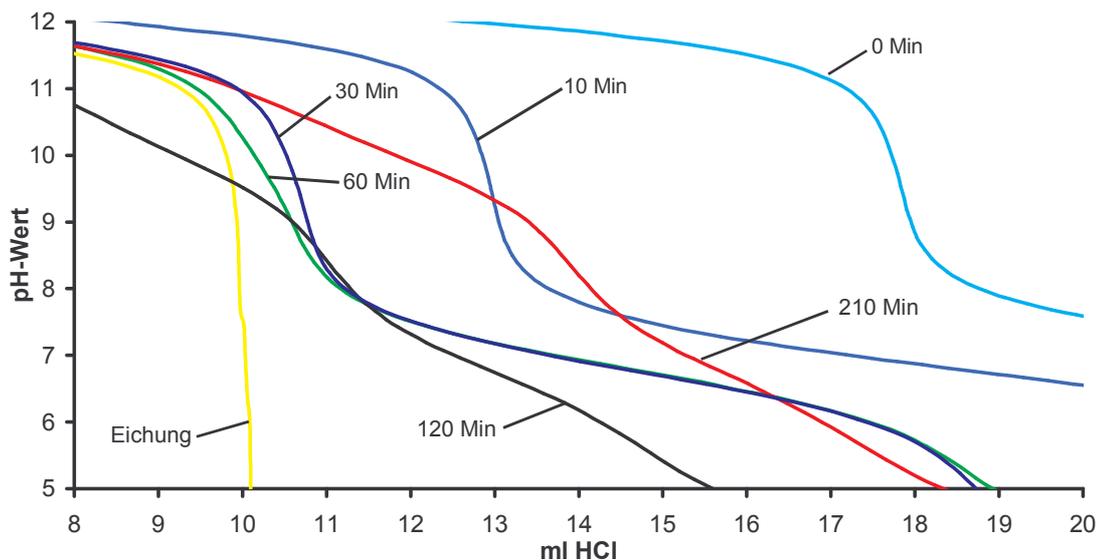
Aufgrund des reduzierten Chemikalieneinsatzes musste der Aufschluss verschärft werden. Dazu wurde ein verändertes Chemikalienverhältnis mit erhöhtem NaOH-Anteil verwendet. Die deutlich geringere Chemikalienmenge spiegelt sich in den hohen Kappazahlen wider. Die niedrigste Kappazahl von 28 aus der Kochung Fichte 17 liegt 4 bis 5 Einheiten über der für die optimierten Kochungen mit 27,5% Gesamtchemikalien. Gleichzeitig liegt die Viskosität der Zellstoffe im Vergleich um 200–250 ml/g niedriger. Durch die schonenderen Aufschlussbedingungen des Versuches Fichte 16 mit 170°C wird die Viskosität auf 1104 ml/g angehoben. Gleichzeitig steigt die Kappazahl auf 33,5 an. Hiermit liegt diese Kappazahl um fast 10 Einheiten über der eines optimierten ASA-Aufschlusses mit Alkalisplitting. Somit ist es nicht gelungen, die Reduzierung des Gesamtchemikalieneinsatzes durch die Variation der Prozessparameter zu kompensieren. Mit einem Einsatz von 25% Gesamtchemikalien wurden analog zum AS/AQ-Aufschluss (siehe 3.2.2) auch unter Verwendung des ASA-Verfahrens keine befriedigenden Nadelholzzellstoffqualitäten erzielt.

### 3.3.8 Restalkalibestimmung und Ablaugenuntersuchung

Durch Titration der Ablaugen wurde geprüft, wie sich der Alkaliverbrauch während des Aufschlusses auf den Hydroxidgehalt der Aufschlusslösung auswirkt. Hierzu wurde während des ASA-Aufschlusses alle 30 Minuten eine Ablaugenprobe gezogen, abgekühlt und titriert. Analog zur Delignifizierungsreihe wurde ein Aufschluss bei 175°C mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz und einem Chemikalienverhältnis von 60/40 gewählt. 37,5% der Gesamtmenge an NaOH wurde in der ersten Charge der Aufschlusslösung zugegeben. Die Dosierung der restlichen 62,5% an NaOH erfolgte nach 120 Minuten (90 Minuten Aufheizzeit + 30 Minuten Kochung bei T<sub>max</sub>). Die Titration des freien Natriumhydroxids und des Natriumcarbonats erfolgte mit einem Titrationsapparat *Titronic T 110* der Firma Schott (siehe Methodenteil).

In Abbildung 62 und Abbildung 63 sind die Titrationskurven der Restalkalibestimmung abgebildet. Abbildung 62 zeigt den Titrationsverlauf ohne Zugabe von BaCl<sub>2</sub>. Die Messungen

zeigen, dass bereits in den ersten 30 Minuten des Aufschlusses ca. 90% des NaOH in der Aufschlusslauge verbraucht ist. Der hohe Verbrauch an Hydroxid entsteht durch die Penetration und Diffusion des NaOH in die Holzmatrix. Hierdurch wird ein Großteil des Hydroxids der Aufschlusslauge entzogen (INGRUBER et al. 1985). Zusätzlich erfolgt in dieser frühen Phase des Aufschlusses die Neutralisation von Holzinhaltstoffen und die Abspaltung von Acetylgruppen (FENGEL und WEGENER 1989).

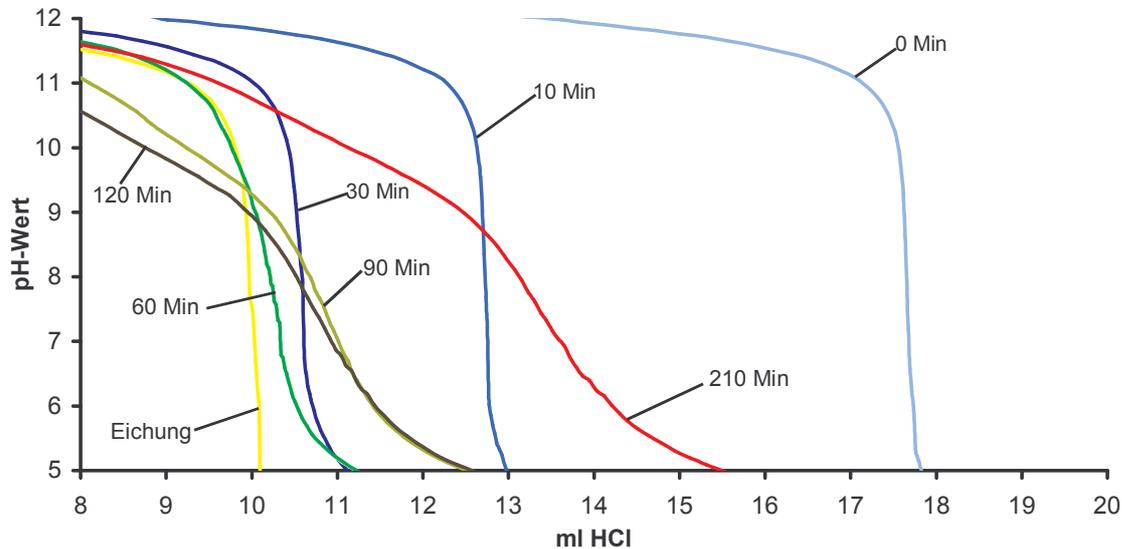


**Abbildung 62: Titration der Aufschlusslösung zu unterschiedlichen Zeitpunkten eines ASA-Aufschlusses von Fichtenholz (ohne BaCl<sub>2</sub>)**

Im Verlauf des Aufschlusses erhöht sich der Anteil an gelösten Holzkomponenten in der Ablauge. Hierzu zählen sulfonierte Ligninbruchstücke und schwache organische Säuren (MILANOVA und DORRIS 1994). Diese gelösten Komponenten besitzen Pufferkapazitäten und bewirken ein Abflachen der Titrationskurve. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass das Sulfid in der Ablauge keine Auswirkungen auf die Bestimmung des Äquivalenzpunktes der Carbonattitration hat. Der pKs-Wert des Hydrogencarbonats liegt bei 10,4, der pKs-Wert des Hydrogensulfids bei 7,2. Dieses bedeutet, dass der Pufferbereich des Hydrogensulfids unterhalb des Äquivalenzpunktes der Carbonattitration liegt.

Durch die Zugabe von BaCl<sub>2</sub> bildet sich Bariumcarbonat und Bariumsulfid. Voruntersuchungen an definierten Lösungen zeigten, dass durch das Ausfällen des Bariumcarbonats und des Bariumsulfids eine genaue Bestimmung des NaOH-Anteils in der Lösung möglich ist. In Abbildung 63 sind die Ablagentitrationen mit Zugabe von BaCl<sub>2</sub> aufgeführt. Durch das Ausfällen des Bariumcarbonats und des Bariumsulfids entfällt die Pufferwirkung der Ablauge ab pH 8 (vergleiche Abbildung 62). Erst ab 90 Minuten Aufschlussdauer kommt es zu einem Abflachen der Titrationskurven aufgrund der gelösten

Holzbestandteile. Durch das Aufstärken der Aufschlusslauge nach 120 Minuten, wird die Titrationskurve verschoben.



**Abbildung 63: Ablaagentitration mit Zugabe von  $\text{BaCl}_2$**

Durch die Zugabe des  $\text{BaCl}_2$  kann der NaOH-Gehalt und der Carbonatgehalt in der Ablauge bestimmt werden. In Abbildung 64 sind die Ergebnisse zusammengetragen. In der ersten Stufe des Alkalisplittings werden nur 37,5% der Gesamtmenge an NaOH in der Aufschlusslauge eingesetzt. Die Restalkaliangabe in Abbildung 64 bezieht sich auf die gesamte im Prozess verwendete NaOH-Menge. Aus diesem Grund liegt bei 0 Minuten Kochdauer der Restalkaligehalt bei 37,5%. Innerhalb der ersten 60 Minuten sinkt der NaOH-Gehalt auf 2,7%. Nach 120 Minuten Aufschlussdauer liegt ein NaOH-Gehalt von 7,5% in der Ablauge vor. Dieser Anstieg kann durch die intensiven Sulfonierungsreaktionen am Lignin erklärt werden (siehe Abschnitt 3.3.1). Durch die Zudosierung der zweiten NaOH-Charge nach 120 Minuten steigt der NaOH-Gehalt auf 40,0% an. Im weiteren Verlauf des Aufschlusses nimmt die NaOH-Konzentration nahezu linear auf 33,1% ab. Der Carbonatgehalt der Ablaugen schwankt zwischen 0,5% und 3,6%. Die Carbonatkonzentration in der Ablauge stieg trotz Verlängerung der Aufschlussdauer nicht an. Somit kann kein Trend für den Carbonatgehalt in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer festgestellt werden.

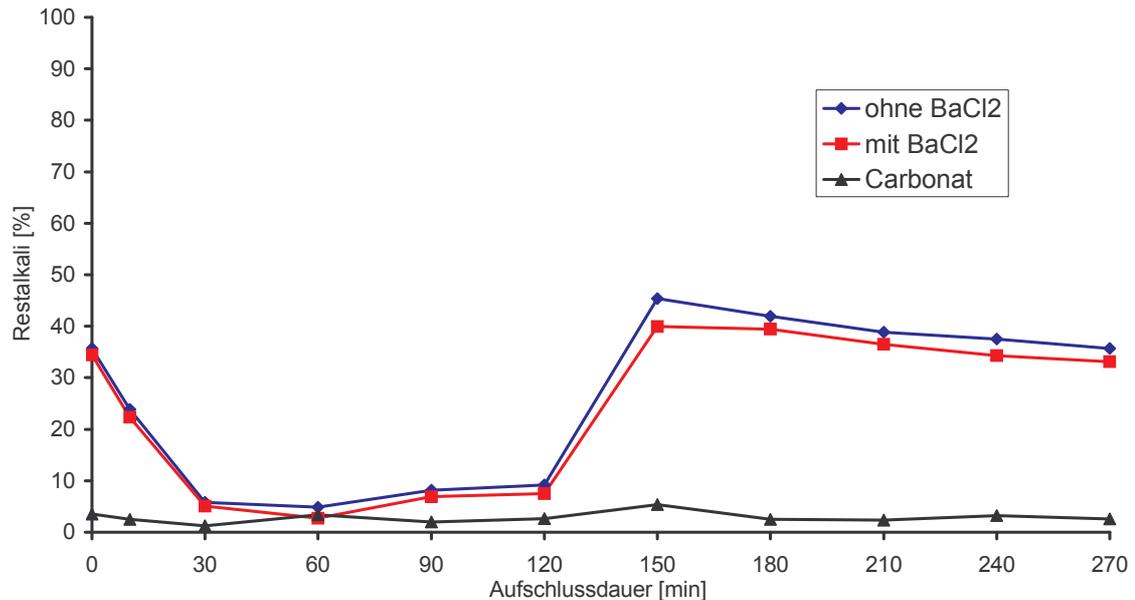


Abbildung 64: Restalkalibestimmung für den ASA-Aufschluss von Fichtenholz mit Alkalisplitting

### 3.4 Topochemische Delignifizierung im ASA-Aufschluss von Fichtenholz

Die Delignifizierung im ASA-Aufschluss wurde topochemisch an einer Delignifizierungsreihe untersucht. Die Prozessparameter und die Ergebnisse der Delignifizierungsreihe sind in den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.4 aufgeführt. Für die Untersuchungen der Ligninverteilung auf subzellulärer Ebene wurde ein UV-Microphotospektrometer der Firma Zeiss (UMSP 80) verwendet. Die UV-Spektroskopie kann hierbei zur Bestimmung der Ligninverteilung und der Ligninzusammensetzung in der Zellwand verwendet werden (FERGUS et al. 1969, SCOTT et al. 1969, FERGUS und GORING 1970, FUKAZAWA und IMAGAWA 1981, SAKA et al. 1982a, SCHMIDT et al. 2000, KOCH und KLEIST 2001). In Tabelle 18 ist die durchschnittliche Verteilung des Lignins in Fichtenholztracheiden (*Picea marina*) nach FERGUS et al. (1969) aufgelistet. Bei der Bestimmung der Ligninverteilung auf zellulärer Ebene ergab sich für den Ligningehalt der Mittellamelle-Primärwand (compound middle lamella) die doppelte Ligninkonzentration im Vergleich zum Ligningehalt der Sekundärwand. Die Ligninkonzentration in den Zellwickeln lag viermal höher als in der S<sub>2</sub>. Aufgrund der unterschiedlichen Volumina der einzelnen Zellwandschichten liegt bei der Betrachtung der Absolutwerte die höchste Ligninmenge in der S<sub>2</sub> vor (FERGUS et al. 1969). Diese Ergebnisse konnten von KOCH und KLEIST (2001) bestätigt werden.

**Tabelle 18: Verteilung des Lignins in Fichtenholztracheiden nach FERGUS et al. (1969)**

Zellart	Zellwandbereich	Volumenanteil der Zellwandschichten [%]	Ligninmenge (total) [%]
Frühholz	Mittellamelle-Primärwand	3,9	12,1
	Zellzwickel	8,7	15,8
	Sekundärwand	87,4	72,1
Spätholz	Mittellamelle-Primärwand	2,2	8,6
	Zellzwickel	4,1	9,7
	Sekundärwand	93,7	81,7

Im Anschluss an die Dämpfung des Holzes zeigen die Zellwände der Tracheiden eine normale Verteilung des Lignins. Die höchste Absorption liegt in den Zellzwickeln mit einer logarithmischen Absorption bei 280 nm (im Folgenden  $\log \text{Abs}_{280\text{nm}}$ ) mit 0,8 bis 1,0 vor. Die Mittellamelle-Primärwand weist eine  $\log \text{Abs}_{280\text{nm}}$  von 0,5 bis 0,6 auf. Die Zellwandbereiche der  $S_2$  besitzen eine geringere Absorption von  $\log \text{Abs}_{280\text{nm}}$  0,3 bis 0,5, wobei leichte Schwankungen über den Zellwandquerschnitt vorliegen (KOCH und KLEIST 2001).

Nach **30 Minuten** Aufheizdauer ist im Kochsystem eine Temperatur von ca. 125°C erreicht. Es kommt zur Quellung der  $S_2$  verbunden mit einer Delignifizierung in den Regionen der Tüpfelkanäle. Diese initiale Delignifizierung in den Regionen der Tüpfelkanäle kann durch eine Reduzierung der Absorption auf  $\text{Abs}_{280\text{nm}}$  0,1 bis 0,2 detektiert werden. In Abbildung 65 hebt sich der Bereich eines Tüpfelkanals (A) deutlich von der normal lignifizierten  $S_2$  ab. Zusätzlich ist eine beginnende Delignifizierung der lumenseitigen Zellwandbereiche der Tracheiden festzustellen (B). Innerhalb der  $S_2$  liegt eine inhomogene Ligninverteilung mit lokalen Bereichen höherer Absorption vor (C). Einen ähnlichen Delignifizierungsgradienten innerhalb der  $S_2$  konnten JAYME und TORGERSEN (1967) im Kraftaufschluss feststellen. Hierbei wurde eine höhere Delignifizierung in den inneren und äußeren Schichten der  $S_2$  und eine schwächere Delignifizierung in den Mittelbereichen der  $S_2$  festgestellt. Im weiteren Verlauf des Aufschlusses glichen sich diese partiellen Unterschiede aus.

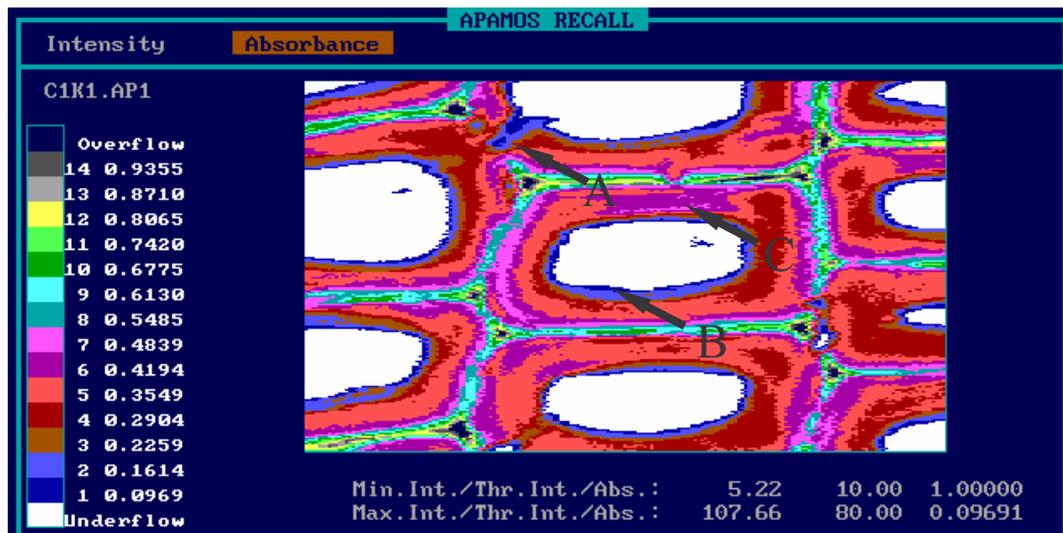


Abbildung 65: UV-spektroskopisches Scanning-Profil von Fichten-Spätholztracheiden nach 30 Minuten Kochdauer. Die Farbabstufungen entsprechen unterschiedlichen UV-Absorptionen bei  $\lambda_{280\text{nm}}$

Nach **60 Minuten** Kochdauer ist im Kochsystem eine Temperatur von ca. 160°C erreicht. Zu diesem Zeitpunkt sind bereits 56% des Lignins in Lösung gegangen. Im UV-Spektrum spiegelt sich dieser deutliche Abbau in der einer Absenkung der Absorption über die gesamte  $S_2$  wider. Die inhomogene Ligninverteilung in der  $S_2$  nach 30 Minuten Kochdauer ist fast gänzlich ausgeglichen. In diesem Stadium des Aufschlusses beginnt die Delignifizierung der tangentialen Zellwandbereiche der Mittellamelle-Primärwand. Die Absorption wird auf  $\log Ab_{S_{280\text{nm}}}$  0,5 bis 0,4 abgesenkt. Die Zellwickel und die Mittellamelle-Primärwand der radialen Zellwände weisen hingegen nur eine geringe Abnahme der Absorption auf.

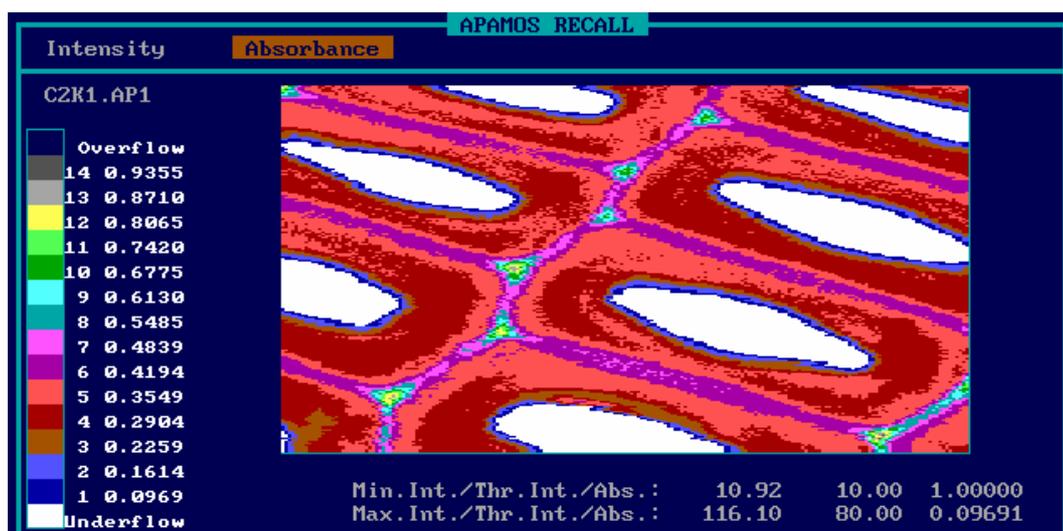


Abbildung 66: UV-spektroskopisches Scanning-Profil von Fichten-Spätholztracheiden nach 60 Minuten Kochdauer

Nach **120 Minuten** Kochdauer kann eine fortgeschrittene Delignifizierung der gesamten Zellwand festgestellt werden. Zu diesem Zeitpunkt sind ca. 93% des ursprünglich im Holz vorhandenen Lignins in Lösung gegangen. Die  $S_2$  weist nur noch eine sehr geringe Absorption von  $\log \text{Abs}_{280\text{nm}}$  0,1 bis 0,2 auf. Punktuell ist der Ligningehalt sogar so weit herabgesenkt, dass innerhalb der Zellwand Bereiche mit einer nicht messbaren Absorption (*underflow*) vorliegen. Die Zellzwickel und die Mittellamelle-Primärwand zeigen im UV-Spektrum ebenfalls eine deutliche Abnahme des Ligningehaltes. Bei Untersuchungen zum ASAM-Aufschluss wurde von SCHUBERT (1989) und PÖHLER (1995) ein analoger Delignifizierungsverlauf festgestellt. Während des Aufheizvorgangs erfolgte die initiale Delignifizierung in der  $S_2$ . Im weiteren Verlauf des Aufschlusses ging die Delignifizierung ebenfalls von den Zellzwickeln in die Bereiche der Mittellamelle-Primärwand über.

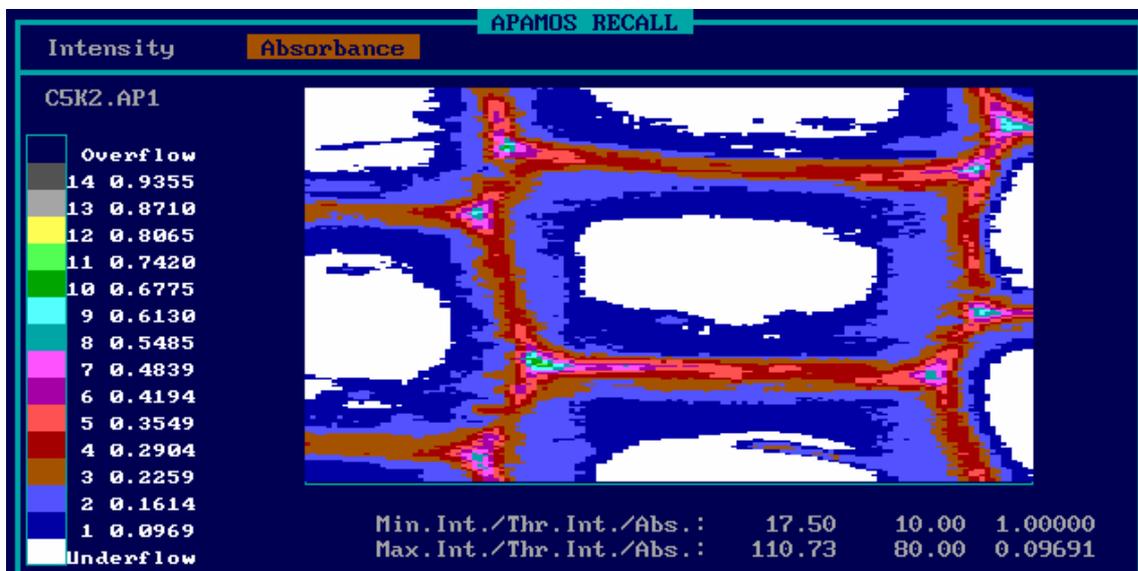
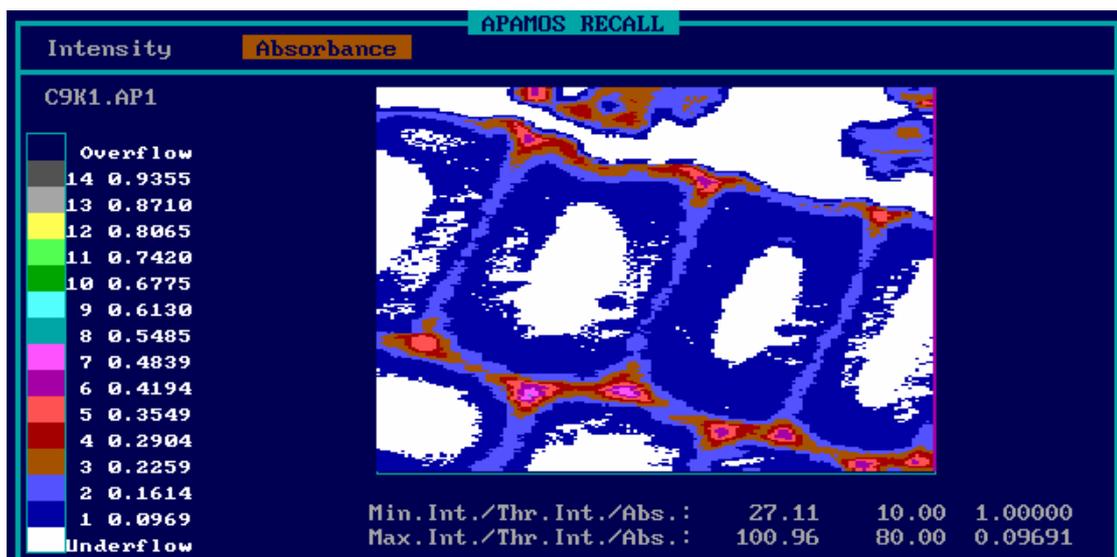


Abbildung 67: UV-spektroskopisches Scanning-Profil von Fichten-Spätholztracheiden nach 120 Minuten Kochdauer

Nach **240 Minuten** Kochdauer (150 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$ ) ist der Aufschlussprozess abgeschlossen. Es liegt eine weitgehende und homogene Delignifizierung der gesamten Zellwand vor. Über weite Bereiche der Zellwand liegen die Restligningehalte in der Holocellulose-Matrix im *underflow*-Messbereich der UV-Detektion. Einzig die Zellzwickel weisen noch eine geringe Absorption von  $\log \text{Abs}_{280\text{nm}} 0.3$  auf. Aufgrund des anatomischen Aufbaus werden in den radial orientierten Zellwänden höhere Restligningehalte festgestellt. Dieses Phänomen muss darauf zurückgeführt werden, dass die Entfernung der hochlignifizierten Zellzwickel in den Radialwänden deutlich geringer ist.



**Abbildung 68:** UV-spektroskopisches Scanning-Profil von Fichten-Spätholztracheiden nach 240 Minuten Kochdauer

Durch die Untersuchungen wurde gezeigt, dass im ASA-Aufschluss eine homogene Delignifizierung der Zellwand erfolgt. Die Aufschlusslauge wird durch die Zelllumen in die inneren Bereiche des Hackschnittzels transportiert. Im Zuge der Temperaturerhöhung kommt es durch die eindringende Lauge zu einer starken Quellung der Zellwand. Über die Tüpfelkanäle und durch die Quellung dringt die Aufschlusslauge sehr schnell in die Zellwand ein. Dieses wird durch die starke Delignifizierung der Tüpfelkanalregionen und der lumenseitigen Zellwandbereiche deutlich (Abbildung 65). Aufgrund der sehr guten Penetration kommt es bereits im frühen Stadium des Aufschlusses über die gesamte Zellwand zu Delignifizierungsreaktionen. Durch diese Untersuchungen konnten die Ergebnisse von JAYME und TORGENSEN (1967) sowie GORING (1981) bestätigt werden.

### 3.5 ASA-Aufschlüsse von Buchenholz

#### 3.5.1 Voruntersuchungen bei 170°C und 175°C

In Anlehnung an die Aufschlussbedingungen für die untersuchten Nadelhölzer wurden Vorversuche zum Aufschluss von Buchenholz mit 25-27,5% Gesamtchemikalieneinsatz bei Temperaturen von 170°C und 175°C durchgeführt. Das Chemikalienverhältnis variierte dabei zwischen 70/30 und 60/40. In Tabelle 19 bis Tabelle 21 sind die Ergebnisse der Voruntersuchungen zusammengetragen.

In den **Aufschlüssen 1 bis 3** (Tabelle 19) erfolgte die direkte Übertragung der Aufschlussbedingungen des ASA-Aufschlusses von Nadelhölzern. Es wurden 27,5% Gesamtchemikalien mit einem Alkaliverhältnis von 60/40 eingesetzt. Der Versuch 1 ist ein Standardaufschluss ohne Alkalisplitting. Es wurde eine Gesamtausbeute von 46,1% mit einem Splitteranteil von 4,4% erhalten. Die Kappazahl des Zellstoffes betrug 16,2 bei einer Viskosität von 1099 ml/g. Das Alkalisplitting in den Kochungen 2 und 3 bewirkte im Gegensatz zu den Aufschlüssen von Nadelholz keine Verringerung der Kappazahl bei gleichzeitiger Steigerung der Viskosität. Der positive Einfluss des Alkalisplittings nach 90 Minuten lag in der Erhöhung der Ausbeute, verbunden mit einer leichten Verringerung des Splitteranteils.

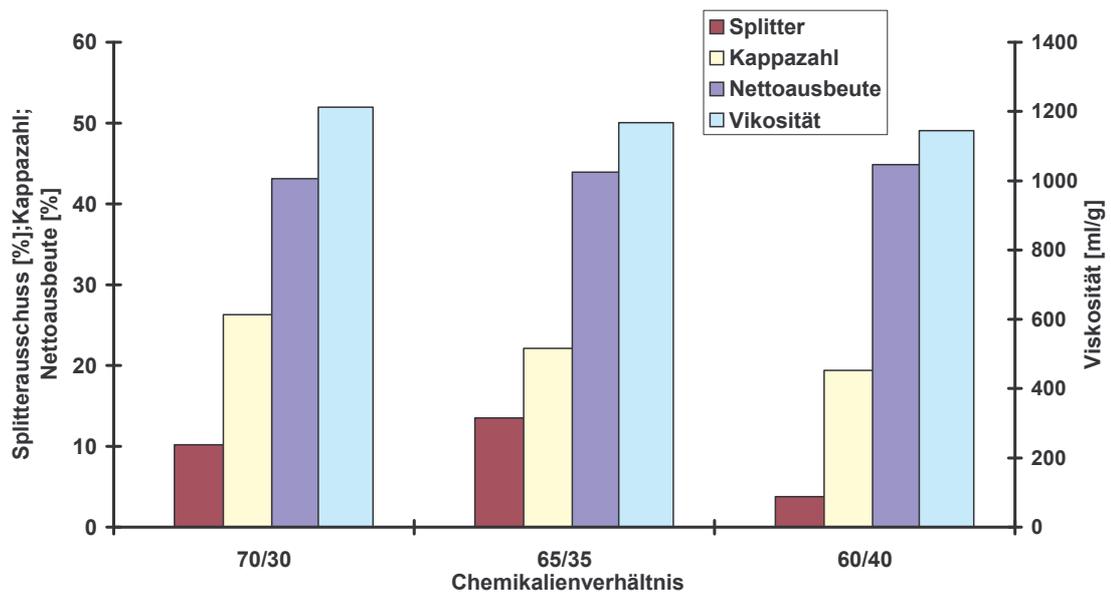
**Tabelle 19: ASA-Aufschluss von Buchenholz mit 27,5% Gesamtchemikalien bei 175°C und 150 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{max}$**

Nr.	Alkali- splitting [%]*	Imprägnierdauer bei 110°C [min]	Gesamt- chemikalien [%]	Chemikalienv. Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]
1	-	-	27,5	60/40	46,1	41,7	4,4	16,2	1099	28,8
2	25%	-	27,5	60/40	47,8	44,6	3,2	17,1	975	29,1
3	37,5%	-	27,5	60/40	47,6	43,9	3,7	16,1	1069	31,1
6	-	60	27,5	60/40	47,8	44,0	3,8	19,4	1145	28,6
7	-	60	27,5	70/30	47,1	36,9	10,2	26,3	1212	30,6
8	-	60	27,5	65/35	47,2	33,7	13,5	22,1	1168	31,6

\*NaOH-Anteil in der Imprägnierlauge. Prozentualer Anteil vom Gesamt-NaOH

In den **Kochungen 6 bis 8** wurde der Einfluss des Chemikalienverhältnisses untersucht. Aufgrund der relativ geringen Ausbeute der Aufschlüsse mit einem Chemikalienverhältnis von 60/40 (Kochung 1 bis 3) wurde der Anteil an Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> erhöht. Es sollte geklärt werden, ob bei einem Chemikalienverhältnis von 60/40 bereits unselektive Bedingungen im Aufschluss vorliegen. Zusätzlich wurde eine einstündige Imprägnierung bei 110°C durchgeführt. Die Erhöhung des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteils an der Gesamtchemikalienmenge in den **Aufschlüssen 7 und 8** führte trotz Imprägnierstufe zu einer deutlichen Zunahme des Splitteranteils von 3,8 auf

10,2%. Die Kappazahl stieg hierbei von 19,4 auf 26,3 an. Aufgrund des sehr hohen Splitteranfalls fiel der Gutstoffanteil von 44,0 auf 36,9% bei 65/35 bzw. auf 33,7% bei einem Chemikalienverhältnis von 70/30. Somit führte die Verringerung der Alkalinität in der Aufschlusslauge nicht zu einer Steigerung der Ausbeute. Im Vergleich zum ASAM-Aufschluss (KORDSACHIA und PATT 1987) liegt trotz höherer NaOH- und Gesamtchemikalienmenge eine deutlich geringere Delignifizierung vor. In Abbildung 69 ist der Einfluss der Erhöhung des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteils durch die Verschiebung des Chemikalienverhältnisses dargestellt.



**Abbildung 69: Einfluss des Chemikalienverhältnisses im ASA-Aufschluss von Buchenholz bei 175°C und 150 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$**

In Tabelle 20 sind die Aufschlussresultate beim Einsatz von 25% Gesamtchemikalien und einer Temperatur von 175°C dargestellt. Aufgrund der geringen Delignifizierung beim Einsatz von 27,5% Gesamtchemikalien erfolgte ebenfalls eine einstündige Imprägnierung bei 110°C. Der Aufschluss bei einem Chemikalienverhältnis von 60/40 und einer Kochdauer von 150 Minuten bei  $T_{\max}$  führte zu einem sehr hohen Splitteranfall von 21,6%. Durch eine Verlängerung der Aufschlussdauer auf 270 Minuten wurde die Splittermenge nur auf 10,5% reduziert. Ein Aufschluss mit 25% Gesamtchemikalien führte somit unter diesen Bedingungen nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis.

**Tabelle 20: ASA-Aufschluss von Buchenholz mit 25% Gesamtchemikalien bei 175°C und einer einstündigen Imprägnierung bei 110°C.**

Nr.	Temperatur	Dauer	Gesamt- chemikalien	Chemikalien- verhältnis	Ausbeute	Gutstoff	Splitter	Kappazahl	Viskosität	Weißgrad
	[°C]									
10	175	150	25	60/40	54,5	32,9	21,6	28,7	1183	21,9
11	175	270	25	60/40	49,4	38,9	10,5	26,7	1120	22,5

Die Ergebnisse der Temperaturreduzierung auf 170°C sind in Tabelle 21 aufgelistet. Beim Aufschluss mit hohem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteil wurden keine befriedigenden Ergebnisse erzielt. In **Kochung 9** wurde ein Gutstoffanteil von 39,2% bei einer Splitterauschussmenge von 11,0% erhalten. Auch die Verschärfung der Aufschlussbedingungen über Einstellung des Chemikalienverhältnisses auf 60/40 sowie Verlängerung der Aufschlussdauer auf 210 Minuten (**Kochung 14**) führte zu einer Gutstoffausbeute von nur 40,0% und einem Splitteranteil von 5,9%. Die Kappazahl wurde hierbei jedoch auf 16,9 verringert. Die Viskosität des Zellstoffes erwies sich mit 1110 ml/g relativ stabil gegenüber den gewählten Versuchsbedingungen.

**Tabelle 21: ASA-Aufschluss von Buchenholz mit 27,5% Gesamtchemikalien bei 170°C**

Nr.	Temp.	Dauer	Gesamt- chemikalien	Chemikalien- verhältnis	Ausbeute	Gutstoff	Splitter	Kappazahl	Viskosität	Weißgrad
	[°C]									
9	170	150	27,5	65/35	50,2	39,2	11,0	27,5	1257	25,2
14	170	210	27,5	60/40	45,9	40,0	5,9	16,9	1110	32,9

Die Voruntersuchungen bei 170°C und 175°C zeigten, dass sich ein hoher Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteil in der Aufschlusslauge nachteilig auf den Splittergehalt, die Gutstoffausbeute und den Restligningehalt der Zellstoffe auswirkt. Die besten Ergebnisse dieser Voruntersuchungen wurden in der Kochung 3 (Tabelle 19) erzielt. Bei einer Gutstoffausbeute von 43,9% und einer Splitterausbeute von 3,7% wurde mit Kappazahl 16,3 ein hoher Aufschlussgrad erreicht.

Der Aufschluss von Buchenholz nach den ASAM I-Verfahren zeigte hingegen deutlich bessere Aufschlussresultate (KORDSACHIA und PATT 1987). Bei einem Chemikalienverhältnis von 80/20 und einer Chemikalieneinsatzmenge von 25% wurde eine Kappazahl von 11,2 erreicht. Die Splittermenge lag nach 150 Minuten Aufschlussdauer bei ca. 2%. Der Vergleich des ASA- (Tabelle 19) und des ASAM-Verfahrens verdeutlicht den Vorteil des ASAM-Aufschlusses bei hohem Sulfitanteil der Aufschlusslauge.

### 3.5.2 Einsatz von Natriumcarbonat als Alkaliquelle

Der Aufschluss mit Natriumcarbonat anstelle von Natriumhydroxid als Alkaliquelle zeigte, dass eine effektive Ligninlösung unter den angewandten Aufschlussbedingungen nicht möglich ist. Die Ergebnisse der mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durchgeführten Aufschlüsse sind in Tabelle 22 dargestellt. Nach 2,5-stündiger Kochung wurde eine Kappazahl von 48 erhalten. Das Hauptproblem dieses Aufschlusses lag jedoch in der sehr hohen Splittermenge. Beim Einsatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als zusätzlicher Alkaliquelle bestand 56% des Aufschlussgutes aus Grobstoff. Auch eine einstündige Imprägnierung bei  $110^\circ\text{C}$  und die Temperaturerhöhung auf  $175^\circ\text{C}$  konnte die Splitterausschussmenge nur auf 26,1% senken. Diese Splittermenge entspricht immer noch 50% des Aufschlussgutes. Diese exemplarischen Aufschlüsse zeigten, dass auf NaOH als Aufschlusschemikalie nicht verzichtet werden kann.

**Tabelle 22: NS/AQ-Aufschluss von Buchenholz unter Verwendung von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

Nr.	Temp.	Dauer	Gesamt- chemikalien	Chemikalien- verhältnis	Ausbeute	Gutstoff	Splitter	Kappazahl	Viskosität	Weißgrad
	[ $^\circ\text{C}$ ]	[min]	[%]	$\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	[%]	[%]	[%]	[-]	[ml/g]	[% ISO]
4	170	150	27,5	60/40	55,8	24,5	31,3	48,0	1291	31,1
5	175	150	27,5	60/40	52,1	26,0	26,1	40,8	1272	28,1

SANBORN und SCHWIEGER (1986) erzielten beim NS/AQ-Aufschluss von Nadelholz ähnliche Ergebnisse. Bei den Untersuchungen wurde eine Chemikalienverhältnis von 80/20 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und eine Chemikalieneinsatzmenge von 28,5% (als NaOH) verwendet. Der Aufschluss auf eine Kappazahl unterhalb 30 war wegen der geringen Alkalinität erst nach einer Aufschlussdauer von vier Stunden möglich. Zusätzlich musste auch bei höherem Delignifizierungsgrad eine Refinerstufe dem chemischen Aufschluss folgen, welches ebenfalls auf einen sehr hohen Splitteranteil schließen lässt.

Untersuchungen zum Buchenholzaufschluss nach dem ASAM II-Verfahren (mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Zusatzalkali) verdeutlichten hingegen die bessere Delignifizierungsleistung des ASAM-Verfahren (KORDSACHIA und PATT 1987). Bei einem Chemikalienverhältnis von 80/20 und einer Gesamtchemikalienmenge von 25% konnte bereits nach 90 Minuten Aufschlussdauer eine Kappazahl von 16 erzielt werden. Der Splittergehalt lag bei 1,6%.

### 3.5.3 Optimierung der ASA-Aufschlüsse von Buchenholz

In den Voruntersuchungen gelang es nicht, das Potential des Buchenholzes als Rohstoff für die Zellstoffherzeugung unter Anwendung des ASA-Verfahrens zufrieden stellend auszuschöpfen. Die Zellstoffe der Voruntersuchungen besaßen geringe Gutstoffausbeuten um 40% bei einer Splittermenge von 4-6%. Der geringen Delignifizierungsleistung kann durch eine Temperaturerhöhung oder durch die Steigerung des NaOH-Anteils in der Aufschlusslauge entgegengewirkt werden (EAGLE und MCDONOUGH 1988, OHI et al. 1992). Beide Parameter wirken sich jedoch negativ auf die Selektivität des Aufschlusses aus. Die Voruntersuchungen zeigten, dass die Zellstoffviskosität durch die Verschiebung des Chemikalienverhältnisses von 70/30 auf 60/40 nur geringfügig reduziert wurde (Abbildung 69, Seite 107). Aufgrund der Verringerung des Splitteranteils kam es zur Steigerung des Gutstoffanteils. Eine Temperaturreduzierung bei gleichzeitiger Verlängerung der Aufschlussdauer wirkte sich positiv auf die Ausbeute der Zellstoffe aus (Tabelle 21). Diese Ergebnisse deuteten auf zwei ungünstige Parameter hin:

1. **Eine zu hohe Aufschlusstemperatur:** Es erfolgte ein unselektiver Abbau der Holzsubstanz. Bei Temperaturen von 175°C bzw. 170°C konnten nur geringe Ausbeuten erzielt werden.
2. **Niedriger NaOH-Anteil der Aufschlusslösung:** Es lag ein unzureichender Holzaufschluss mit sehr hohem Splitteranteil vor.

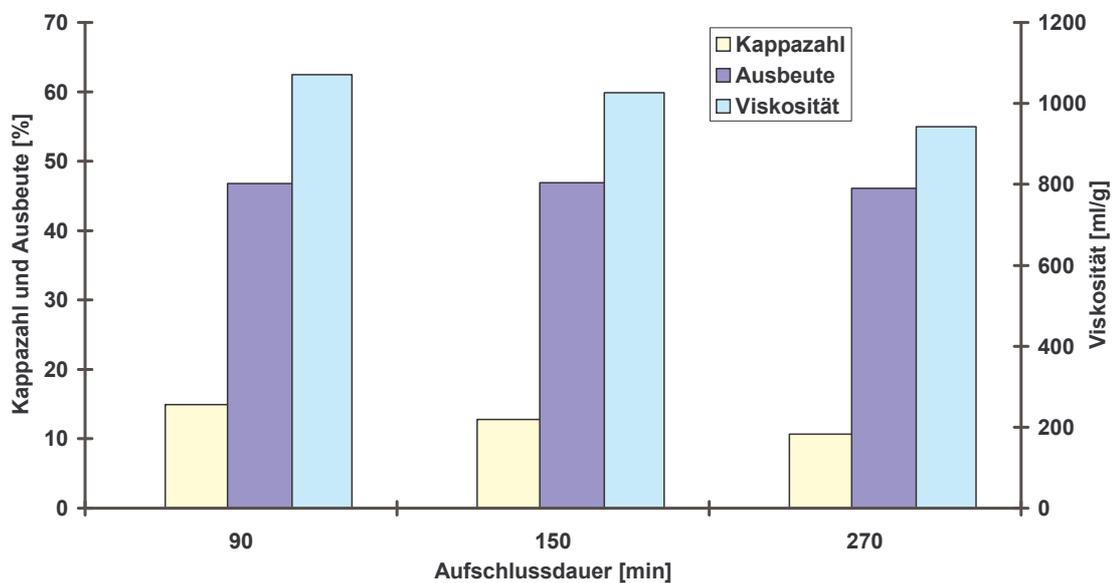
Im Folgenden wurde der Einfluss dieser beiden Parameter auf den Aufschluss von Buchenholz untersucht. Bei einer konstanten Chemikalieneinsatzmenge von 27,5% wurde das Chemikalienverhältnis hierbei von 50/50 bis 30/70 und die Aufschlusstemperatur im Bereich zwischen 145°C und 165°C variiert. Die detaillierten Ergebnisse dieses Versuchabschnittes sind in Tabelle 52 bis Tabelle 54 im Anhang aufgelistet.

#### 3.5.3.1 Einfluss der Aufschlusstemperatur und des Chemikalienverhältnisses

Durch die Aufschlusstemperatur wird die Delignifizierungsgeschwindigkeit im alkalischen Aufschlussystem maßgeblich beeinflusst. Die Erhöhung der Delignifizierungsgeschwindigkeit durch eine Temperaturanhebung erfolgt jedoch auf Kosten der Selektivität (EAGLE und MCDONOUGH 1988, BÄCKSTRÖM et al. 1996, BLIXT und GUSTAVSSON 2001, HARKANSDOTTER und OLM 2001). Dieses bedeutet einerseits, dass durch die Reduzierung der Aufschlusstemperatur die Selektivität gesteigert werden kann. Hierbei wird primär der Umfang der alkalischen Hydrolyse verringert, da diese durch hohe Temperaturen

intensiviert wird (CASEY 1980, FENGEL und WEGENER 1989). Andererseits muss die verringerte Aufschlusstemperatur durch die Verlängerung der Aufschlussdauer oder durch die Verschärfung des Chemikalienverhältnisses ausgeglichen werden.

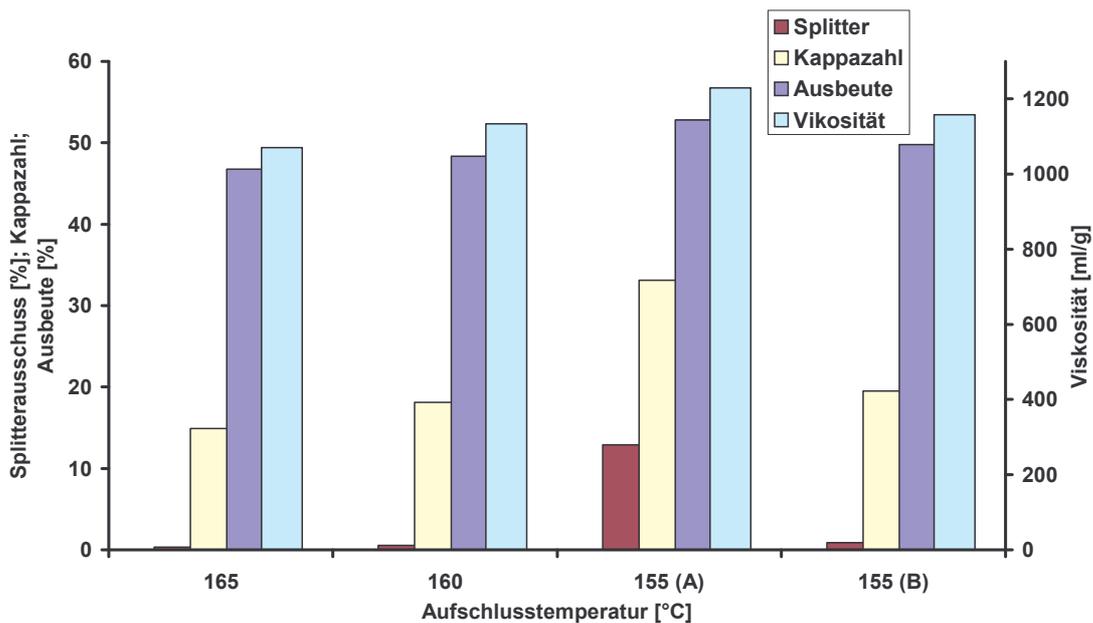
Um den Einfluss der Aufschlusstemperatur zu untersuchen wurde die Temperatur zunächst auf 165°C reduziert. Gleichzeitig wurde das Chemikalienverhältnis auf 50/50 erhöht, da die Verringerung der Aufschlusstemperatur auf 170°C bei einem Chemikalienverhältnis von 60/40 zu sehr hohen Splitterausschussmengen führte (siehe Tabelle 21, Seite 108). In Abbildung 70 sind die Ergebnisse der Aufschlüsse bei 165°C mit einem Chemikalienverhältnis von 50/50 und variabler Aufschlussdauer aufgeführt. Die Erhöhung des NaOH-Anteils an der Gesamtchemikalienmenge auf 50% bewirkte hierbei eine drastische Verschärfung der Aufschlussbedingungen. Die nur geringfügig verringerten Ausbeuten bei längerer Kochdauer deuten jedoch auf eine hohe Alkalistabilität des Buchenholzes im Aufschluss hin. Die Ausbeute fiel insgesamt nur um 0,5% auf 46%. Der hohe NaOH-Anteil an der Gesamtchemikalienmenge führte dazu, dass der Splitteranteil trotz kurzer Aufschlussdauer von 90 min bei  $T_{\max}$  mit 0,3% /atro Holz sehr niedrig lag. Trotz der niedrigen Kappazahlen wiesen die Zellstoffe sehr gute Festigkeitswerte sowohl für die Reißlänge als auch für die Durchreißfestigkeit auf (siehe Tabelle 52 im Anhang).



**Abbildung 70: Einfluss der Aufschlussdauer im ASA-Aufschluss von Buchenholz bei 165°C und einem Chemikalienverhältnis von 50/50**

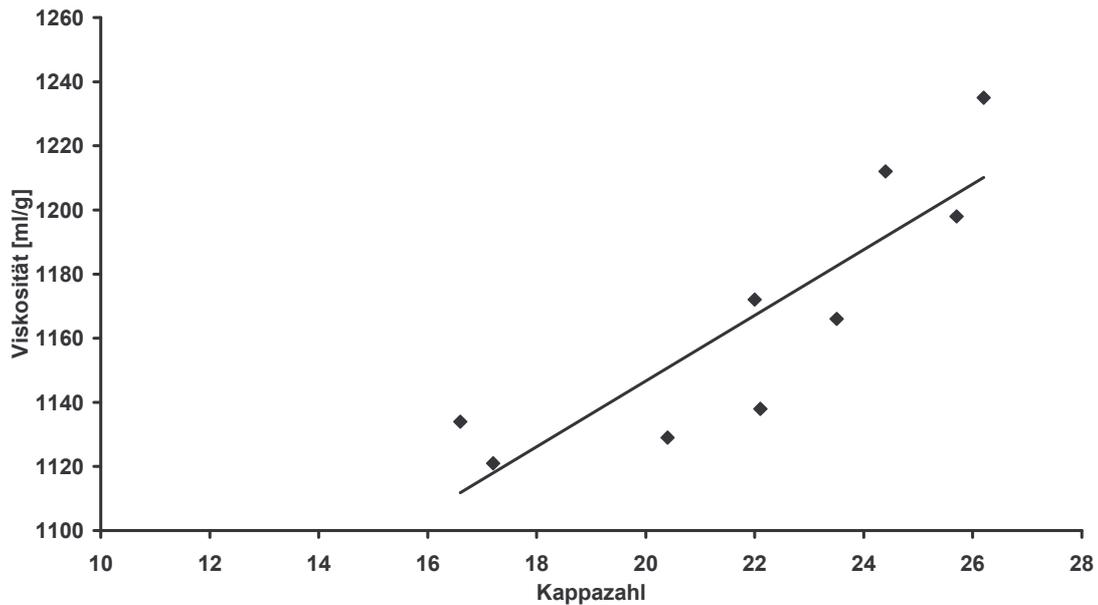
Aufgrund der guten Aufschlussresultate bei 165°C wurde die Aufschlusstemperatur schrittweise bis auf 155°C gesenkt. Die Ergebnisse dieser Temperaturreihe sind in Abbildung 71 dargestellt. Die Reduzierung der Temperatur um 5°C auf 160°C äußert sich in einem

Anstieg der Gutstoffausbeute, des Splittergehalts, der Kappazahl und der Viskosität. Der Anstieg des Gutstoffes um 1,3%, verbunden mit der Erhöhung der Kappazahl auf 18,1 liefert einen Anstieg der Nettoausbeute um 1,1%. Die Splittermenge liegt auch unter diesen Versuchsbedingungen mit 0,6% auf niedrigem Niveau. Die weitere Verringerung der Aufschlusstemperatur auf 155°C bei nur 90 Minuten (A) Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$  führt zu einem drastischen Anstieg der Splittermenge und der Kappazahl. Durch die Verlängerung der Aufschlussdauer auf 150 Minuten (B) wird die Splittermenge auf 0,9% und die Kappazahl auf 19,5 abgesenkt.



**Abbildung 71: Einfluss der Aufschlusstemperatur im ASA-Aufschluss von Buchenholz bei einem Chemikalienverhältnis von 50/50 und 90 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$**

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde der ASA-Aufschluss durch die Variation der Temperatur (145-160°C), der Aufschlussdauer (150-270 Minuten) und des Chemikalienverhältnisses (55/45 bis 30/70) optimiert. Hierbei wurde eine übermäßige Verschärfung des Aufschlusses durch die gleichzeitige Variation der Prozessparameter verhindert. Eine Anhebung des NaOH-Anteils in der Aufschlusslauge wurde durch die Verringerung der Aufschlussdauer und/oder die Reduzierung der Temperatur kompensiert. In diesen Aufschlüssen wird gezeigt, dass ein Aufschluss von Buchenholz mit 27,5% Gesamtchemikalien bei 145°C oder 150°C zu guten Ergebnissen führt. Es ist möglich, Buchenzellstoffe mit einer Kappazahl von 15-20 und einer Viskosität über 1100 ml/g herzustellen (Abbildung 72). Die Gutstoffausbeute der Zellstoffe liegt in diesem Kappazahlbereich bei 48-50%. Die Ergebnisse dieser Kochungen sowie der Modifikationen der Aufschlüsse 23, 36 bis 42 sind im Anhang (Tabelle 54 und Tabelle 55) aufgeführt.



**Abbildung 72: Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl. ASA-Aufschluss von Buchenholz beim Einsatz von 27,5% Gesamtchemikalien. Variable Temperatur, Aufschlussdauer und Chemikalienverhältnis (s. Tabelle 54 und Tabelle 55 im Anhang)**

Aus den Ergebnissen dieser Versuche geht hervor, dass Buchenholz dann erfolgreich nach dem ASA-Verfahren aufgeschlossen werden kann, wenn ein hoher NaOH-Anteil am Gesamtchemikalieneinsatz eingestellt wird. Die Cellulose und auch die Hemicellulosen der Buche erweisen sich als äußerst stabil gegen hohe Alkalidosierungen. Die Aufschlussstemperatur kann im weiten Bereich zwischen 145°C und 170°C eingestellt werden. Das Chemikalienverhältnis muss dann an die Aufschlussstemperatur angepasst werden.

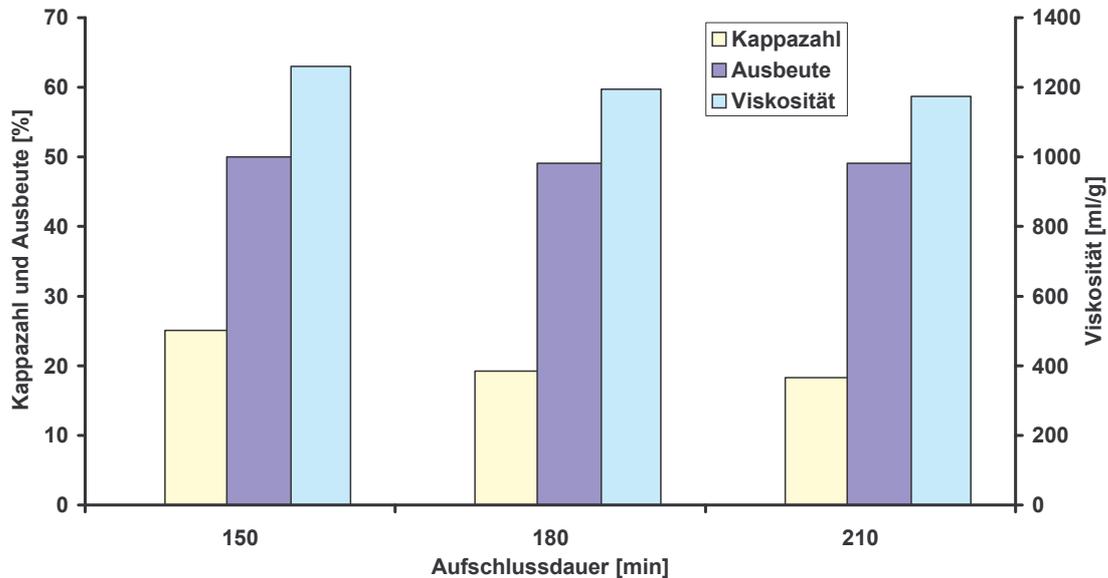
### 3.5.3.2 Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge auf 25%

Aufgrund der guten Aufschlussgrade, die beim Einsatz von 27,5% Gesamtchemikalien erreichbar sind, wurde eine Optimierung des Aufschlusses bei geringerem Gesamtchemikalieneinsatz angestrebt. Der Gesamtchemikalieneinsatz wurde in diesen Versuchsreihen stufenweise auf 25, 22,5 und sogar 20% reduziert. Mit Verringerung der Chemikalieneinsatzmenge musste das Chemikalienverhältnis weiter in Richtung NaOH verschoben werden, damit eine ausreichende Alkalinität im Aufschluss vorlag. Durch die Anhebung des NaOH-Anteils in der Aufschlusslauge wurde die Gesamtchemikalienfracht zusätzlich reduziert (Tabelle 23). Die Gesamtchemikalienfracht bezieht sich auf die eingesetzte Holzmasse (absolut trocken).

**Tabelle 23: Gesamtchemikalienfracht im ASA-Aufschluss in Abhängigkeit von der Gesamtchemikalienmenge und dem Chemikalienverhältnis**

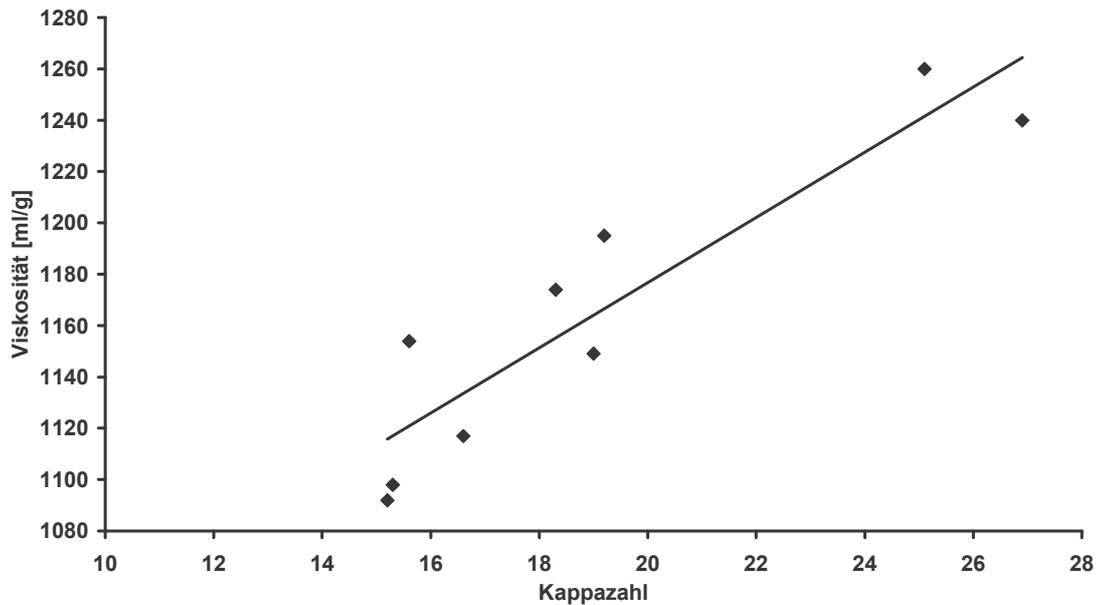
Gesamtchemikalien		25%	25%	25%	22,5%	22,5%	20%	20%
Chemikalienverhältnis		50/50	45/55	40/60	40/60	35/65	40/60	35/65
NaOH-Fracht	[%]	12,5	13,8	15	13,5	14,7	12	13
Gesamtchemikalienfracht	[%]	32,2	31,5	30,8	27,7	27,1	24,6	24,0

In Abbildung 73 ist der Einfluss der Aufschlussdauer bei 155°C und einem Chemikalienverhältnis von 45/55 dargestellt. Durch Verlängerung der Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$  von 150 auf 210 Minuten wird die Kappazahl um 6,8 Einheiten gesenkt. Aufgrund der deutlichen Reduzierung des Splitteranteils von 5,3 auf 0,6% steigt der Gutstoffanteil von 44,7 auf 48,6% an.



**Abbildung 73: Einfluss der Aufschlussdauer bei 155°C und einem Chemikalienverhältnis von 45/55**

In Abbildung 74 sind die Ergebnisse der Aufschlüsse mit 25% Chemikalieneinsatz dargestellt. Die Aufschlussstemperatur lag zwischen 155-160°C. Das Chemikalienverhältnis wurde hierbei zwischen 50/50 und 40/60 variiert.



**Abbildung 74: Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl. ASA-Aufschluss von Buchenholz beim Einsatz von 25% Gesamtchemikalien. Variable Temperatur, Aufschlussdauer und Chemikalienverhältnis (s. Tabelle 56 im Anhang)**

In dieser Versuchsreihe wurde gezeigt, dass Buchenholz mit einem Einsatz von 25% Gesamtchemikalien zu guten Zellstoffen aufgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden (siehe Tabelle 56 im Anhang):

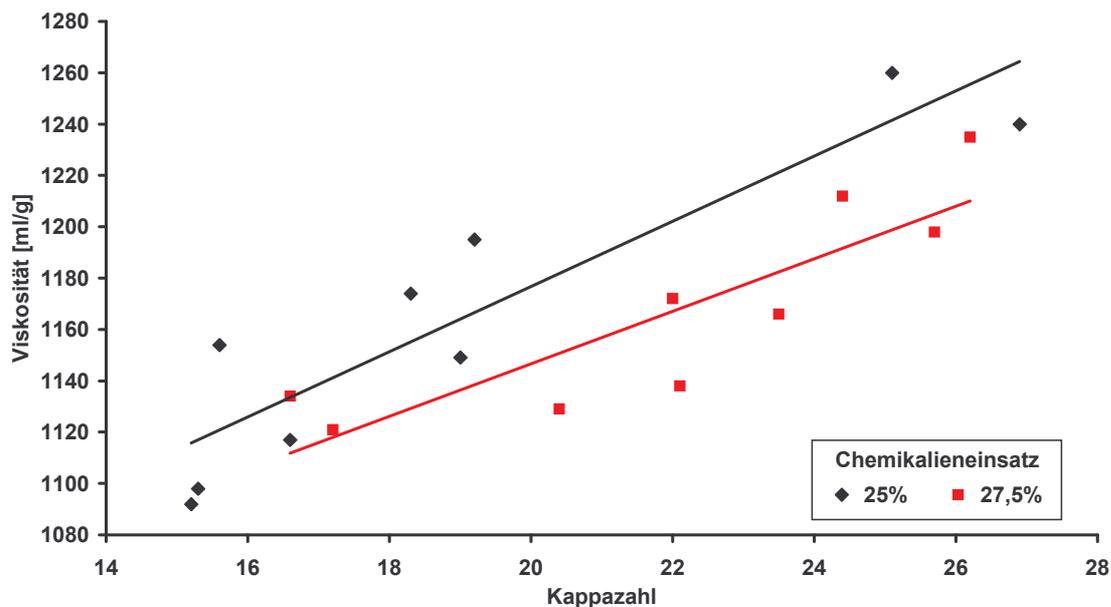
Eine **Temperaturerhöhung** um 5°C wirkt sich beim Einsatz von 25% Gesamtchemikalien positiv auf die Kappazahl und die Splitterausschussmenge aus. Die Kappazahl wird hierbei um 5 bis 10 Einheiten gesenkt. Gleichzeitig wird die Viskosität der Zellstoff um ca. 100 ml/g verringert und es tritt ein Ausbeuteverlust von 1-2% ein.

Die Verschärfung des Aufschlusses über **Erhöhung des NaOH-Anteils** bewirkt ebenfalls eine Verringerung der Kappazahl und der Splittermenge. Die Kappazahl kann um ca. 5 Einheiten gesenkt werden, wobei nur eine geringe Abnahme der Viskosität um ca. 50 ml/g eintritt. Verbunden mit einer kürzeren Aufschlussdauer werden um ca. 2% höhere Nettoausbeuten erzielt.

Die **Verlängerung der Aufschlussdauer** bei 155°C (Kochungen 43, 44 und 51) bewirkt eine deutliche Absenkung der Kappazahl um bis zu 7 Einheiten, die jedoch mit einem Verlust an Zellstoffviskosität um etwa 200 ml/g verbunden ist. Zusätzlich führt die Reduzierung der Splittermenge zu einer Steigerung des Gutstoffanteils um etwa 1%. Die ligninfreie Ausbeute bleibt trotz Verlängerung der Aufschlussdauer um eine Stunde konstant. Bei einer

Aufschlussstemperatur von 160°C wirkt sich die Verlängerung der Kochdauer nachteilig auf die Nettoausbeute aus.

Bei 25% Gesamtchemikalieneinsatz führt die Verschärfung des Aufschlusses über Änderung des Chemikalienverhältnisses in Richtung eines erhöhten NaOH-Anteils zu guten Ergebnissen. In Abbildung 75 sind die Trendlinien der Versuchsreihen mit 25 und 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz dargestellt. Im Gegensatz zu den ASA-Aufschlüssen von Nadelholz führt die Reduzierung des Chemikalieneinsatzes beim ASA-Aufschluss von Buchenholz zur Steigerung der Selektivität. Bei gleicher Kappazahl wurde eine höhere Zellstoffviskosität erzielt. Durch die Erhöhung des NaOH-Anteils ist es möglich, bei geringerer Aufschlussdauer und Aufschlussstemperatur entsprechende Ergebnisse zu erzielen wie mit einem Chemikalieneinsatz von 27,5%. Aufgrund der verringerten Aufschlussdauer und Aufschlussstemperatur wirkt sich der erhöhte NaOH-Anteil nicht negativ auf die Viskosität aus.



**Abbildung 75:** Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl. ASA-Aufschluss von Buchenholz beim Einsatz von 25% und 27,5% Gesamtchemikalien. Variable Temperatur, Aufschlussdauer und Chemikalienverhältnis (s. Tabelle 54 bis Tabelle 56 im Anhang)

### 3.5.3.3 Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge auf 22,5-20%

Im Anschluss an die Versuchsreihen mit einem Einsatz von 25% Gesamtchemikalien wurden die Möglichkeiten einer weiteren Reduzierung der Gesamtchemikalien untersucht. Für diese Versuche wurde ein Chemikalienverhältnis von 40/60 gewählt. Bei einem Chemikalieneinsatz

von 22,5% und 180 Minuten Aufschlussdauer (**Kochung 52**, Tabelle 24) wird das Buchenholz zu einem Zellstoff mit guter Qualität aufgeschlossen. Bei einer Viskosität von 1133 ml/g liegt die Kappazahl bei 18,1. Der Gutstoffanteil beträgt 47,2%, die Splittermenge 1%. Eine Temperaturverringerung auf 155°C (**Kochung 53**) bewirkt einen Anstieg der Kappazahl um 5 Einheiten auf 23,2. Um diesen Effekt der Temperaturverringerung zu kompensieren, müsste die Aufschlussdauer um eine Stunde verlängert werden. Die Verlängerung um 30 Minuten in **Kochung 54** reicht nicht aus, um einen entsprechend hohen Aufschlussgrad zu erzielen.

**Tabelle 24: ASA-Aufschluss von Buchenholz mit 22,5% bzw. 20% Gesamtchemikalieneinsatz (Chemikalienverhältnis 40/60)**

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Gesamt- chemikalien [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappa- zahl [-]	Viskosität [ml/g]	End- pH [-]	Weißgrad [% ISO]
52	160	180	22,5	48,2	47,2	1,0	18,1	1133	12,2	26,2
53	155	180	22,5	49,6	46,9	2,7	23,2	1203	12,4	-
54	155	210	22,5	49,1	46,9	2,2	20,0	1182	12,5	27,6
55	160	180	20	51,6	31,4	20,3	32,5	1167	11,1	20,0
56	160	240	20	51,5	35,6	15,9	30,0	1153	10,9	20,3

Bei der Verringerung des Chemikalieneinsatzes auf 20% wird das Buchenholz auch nach 4-stündiger Kochdauer bei 160°C nur auf eine Kappazahl von 30 aufgeschlossen. Die NaOH-Fracht von 12%/atro Holz reicht hierbei nicht aus, um den Zellverband aufzulösen, so dass eine hohe Splittermenge von 15,9% bei niedriger Gutstoffausbeute von 35,6% erhalten wird. Die Versuche zeigen, dass der Einsatz an Gesamtchemikalien auf 22,5% reduziert werden kann. Die Aufschlussdauer muss hierbei jedoch um 2,5 Stunden verlängert werden. Eine weitere Reduzierung der Gesamtchemikalien auf 20% ergibt hingegen keine zufriedenstellenden Aufschlussresultate. Auch eine zusätzliche Verschärfung der Versuchsbedingungen sowie die Verringerung des Flottenverhältnisses (s. Tabelle 57 im Anhang) führen nicht zu verbesserten Aufschlussresultaten.

### 3.5.3.4 Einfluss des Flottenverhältnisses

Um das im Labormaßstab eingestellte Flottenverhältnis an den industriellen Maßstab anzupassen, wurden Testläufe mit schrittweiser Verringerung der eingesetzten Wassermenge durchgeführt. Das minimale Flottenverhältnis bei optimaler Kocherbefüllung beträgt 3,5:1. Eine Verringerung des Flottenverhältnisses bewirkt eine Erhöhung der Chemikalienkonzentration in der Aufschlusslauge. Nach GUSTAFSON et al. (1989) bewirkt

eine Verringerung des Flottenverhältnisses eine verbesserte Penetration der Aufschlusslauge während des Aufheizvorganges. Dadurch wird die Wirksamkeit der Chemikalien erhöht und der Aufschlussgrad verbessert. Zusätzlich kommt es zu einem verringertem pH-Wertabfall aufgrund der höheren Chemikalienkonzentration in der Aufschlusslauge (ZANUTTINI et al. 2000, ZANUTTINI und MARZOCCHI 2001).

In **Tabelle 25** sind die Ergebnisse der Aufschlüsse mit 22,5% Gesamtchemikalien und einem Flottenverhältnis von 3,5:1 zusammengefasst. Zusätzlich zu den Standardaufschlüssen wurde in den **Aufschlüssen 60 und 63** ein Alkalisplitting mit 0% NaOH in der ersten Charge durchgeführt. Hierbei wurde das Flottenverhältnis durch die Zugabe der NaOH-Lösung nach 90 Minuten Aufheizdauer von 3,5:1 auf 4,5:1 erhöht.

Die **Kochungen 58 und 61** entsprechen den Kochungen 53 und 54, wobei das Flottenverhältnis von 4:1 auf 3,5:1 herabgesetzt wurde. Durch die Verschärfung der Aufschlussbedingungen wird die Kappazahl um ca. zwei Einheiten verringert. Der Gutstoffanteil steigt um ca. 2% an. Auch im Vergleich der Kochungen 54 und 61 mit 210 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\max}$  zeigt sich, dass die Gutstoffausbeute durch die Verringerung des Flottenverhältnisses bzw. durch die Erhöhung der Chemikalienkonzentration in der Aufschlusslauge um ca. 2% ansteigt.

Das Alkalisplitting in **Kochung 60** führt zu einem deutlichen Anstieg der Kappazahl auf 25,2 und der Splittermenge auf 3,3%. Der Unterschied in der Kappazahl und der Splitterausschussmenge wird durch eine Verlängerung der Aufschlussdauer ausgeglichen (**Kochung 63**).

**Tabelle 25. ASA-Aufschluss von Buchenholz mit einem Flottenverhältnis von 3,5:1 bei 155°C (Gesamtchemikalieneinsatz 22,5 % bei einem Chemikalienverhältnis von 40/60)**

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Alkali- splitting [-]	Flotten- verhältnis [-]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappa- zahl [-]	Viskosität [ml/g]	End- pH [-]	Weißgrad [% ISO]
53	155	180	-	4:1	49,6	46,9	2,7	23,2	1203	12,4	27,1
58	155	180	-	3,5:1	50,4	48,7	1,6	21,3	1132	12,6	27,0
60	155	180	0% NaOH zu Beginn	3,5:1	52,4	49,2	3,3	25,2	1192	12,5	26,3
54	155	210	-	4:1	49,1	46,9	2,2	20,0	1182	12,5	27,6
61	155	210	-	3,5:1	50,0	49,1	0,8	19,7	1116	12,6	27,5
63	155	210	0% NaOH zu Beginn	3,5:1	51,1	49,8	1,3	21,5	1188	12,4	27,4

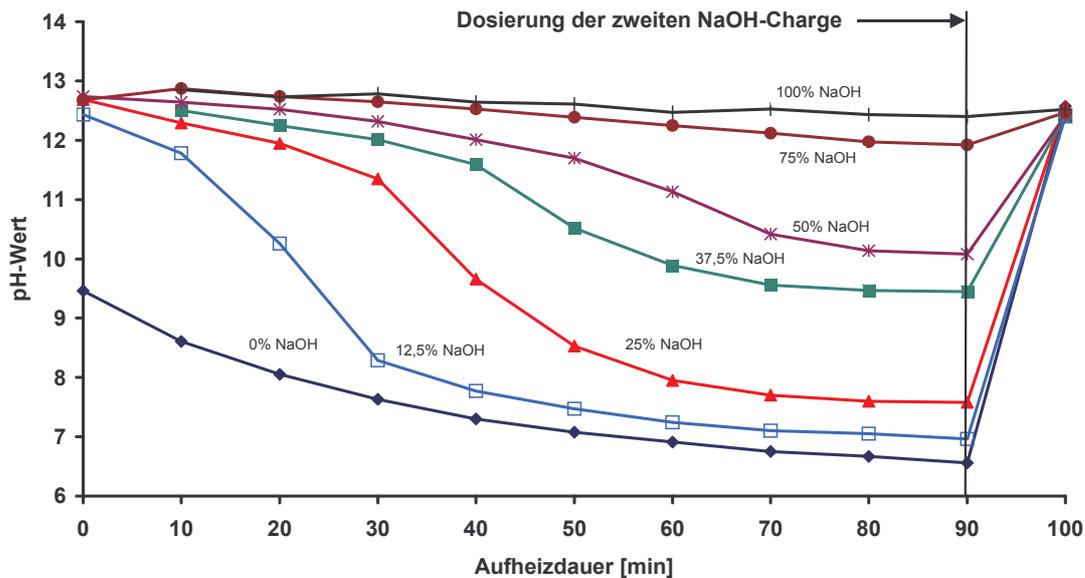
Werden die Ergebnisse der Versuche 53 und 60 sowie 54 und 63 miteinander verglichen, so kann festgestellt werden, dass die Ausbeute **mit Alkalisplitting** um 2-3% erhöht wird. Die Viskosität des Zellstoffes wird durch die Modifikation des Prozesses nicht beeinflusst. Die Kappazahl liegt in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer um ein bis zwei Einheiten höher. Eine Verringerung des Flottenverhältnisses beim Aufschluss **ohne Alkalisplitting** wirkt sich positiv auf die Kappazahl, die Ausbeute und den Splitterausschuss aus. Die Viskosität wird jedoch durch die Verschärfung des Aufschlusses um 50-100 ml/g verringert. Eine Erhöhung der Aufschlusstemperatur von 155 auf 160°C bei gleichzeitiger Veränderung des Chemikalienverhältnisses von 40/60 auf 45/55 liefert schlechtere Aufschlussergebnisse (siehe Tabelle 58 im Anhang).

Somit ergibt sich analog zu den Kochungen mit einem Flottenverhältnis von 4:1, dass mit niedrigerer Temperatur und einem hohen NaOH-Anteil in der Aufschlusslauge bessere Ergebnisse als bei höherer Temperatur und einer geringeren Alkalinität der Aufschlusslauge erzielt werden. Wegen der geringeren Temperatur ist jedoch eine Verlängerung der Aufschlussdauer erforderlich, um Zellstoffe mit gleichem Aufschlussgrad zu erzeugen.

### **3.5.4 Einfluss des Alkalisplittings beim ASA-Aufschluss von Buchenholz**

Für die Optimierung des ASA-Aufschlusses von Buchenholz wurde der Einfluss des Alkalisplittings untersucht. Hierbei wurden folgende Aufschlussbedingungen verwendet: 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz mit einem Chemikalienverhältnis von 50/50, 155°C Aufschlusstemperatur, 0,1% AQ-Einsatzmenge und ein Flottenverhältnis von 4:1.

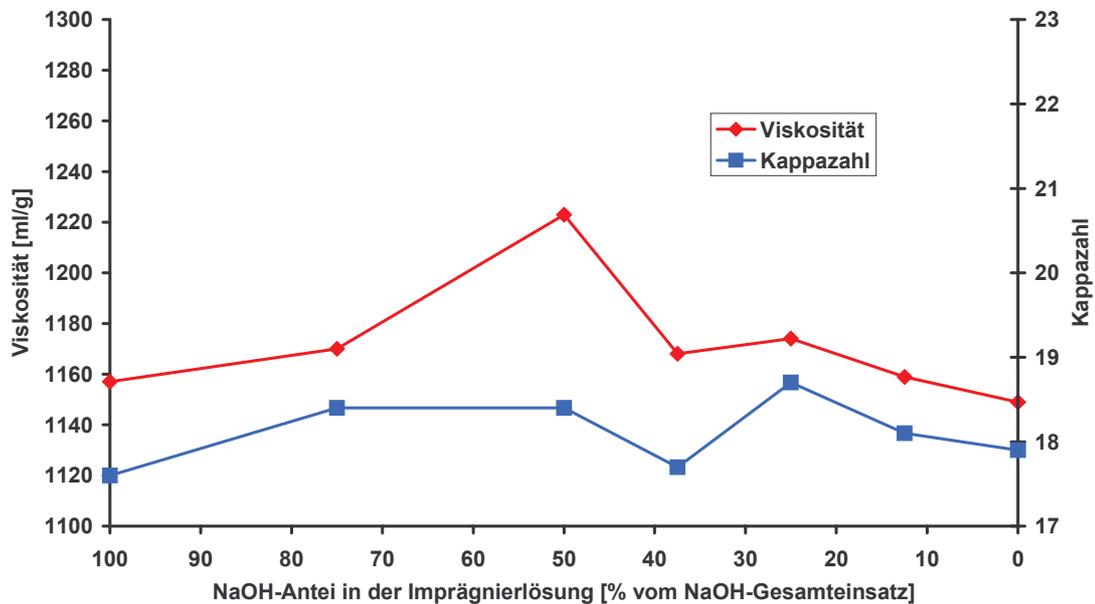
Analog zu den Kochungen von Fichten- und Kiefernholz tritt beim Aufschluss von Buchenholz eine Abnahme des pH-Wertes während des Aufheizvorganges ein. Die Reduzierung des pH-Wertes ist von der eingesetzten NaOH-Menge abhängig. Die Abnahme des pH-Wertes erfolgt primär durch die Abspaltung der Acetylgruppen aus dem Glucuronoxylan (ZANUTTINI et al. 1998, ZANUTTINI und MARZOCCHI 2001). Da die Hemicellulosen der Buche über deutlich mehr Acetylgruppen als die Hemicellulosen der Fichte verfügen (FENGEL und WEGENER 1989), fällt der pH-Wert während der Aufheizphase stärker ab. Der pH-Wert der Kochung ohne NaOH-Dosierung fällt in der Aufheizphase bis auf pH 6,5 ab (Abbildung 76).



**Abbildung 76: Verlauf des pH-Wertes während der Aufheizphase des ASA-Aufschlusses von Buchenholz mit unterschiedlichem NaOH-Anteil in der Imprägnierlösung**

Die Anwendung des Alkalisplittings bei den ASA-Aufschlüssen von Fichten- und Kiefernholz führt zu einer Verringerung der Kappazahl bei gleichzeitigem Anstieg der Viskosität (siehe Abbildung 50 und Abbildung 51). Dieser Effekt wurde jedoch beim Aufschluss von Buchenholz unter entsprechenden Aufschlussbedingungen nicht erzielt. Die Verringerung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlauge führt zu einem Anstieg der Kappazahl und der Viskosität mit einem Maximum bei 37,5% NaOH-Zudosierung zu Beginn des Aufschlusses. Die Kappazahl steigt um drei Einheiten von 17,9 auf 20,9 an. Die Viskosität wird von 1149 auf 1229 ml/g angehoben. Mit weiterer Reduzierung des NaOH-Anteils nehmen die Kappazahl und die Viskosität wieder ab. Wegen der hohen Splittermenge von 2,2 bis 2,7% wurden die Kochungen 26 bis 28 wiederholt. Der hohe Splittergehalt und die gleichfalls erhöhte Kappazahl für die Kochungen 26 bis 28 deuten auf einen nicht optimalen Aufschluss hin. Die Zudosierung der zweiten NaOH-Charge in den unter Druck stehenden Kocher ist eine kritische Verfahrensstufe, bei der es zu Schwierigkeiten kommen kann. Insbesondere kann die Befüllung des Kochers mit der Natronlauge unlöslich sein, was einen geringeren Aufschlussgrad erklären würde. In den Wiederholungsversuchen wird der zuvor festgestellte Trend in Bezug auf Kappazahl- und Viskositätsentwicklung nicht bestätigt (Abbildung 77). Es werden deutlich niedrigere Splittermengen erhalten. Die Kappazahl und die Viskosität gleichen den Ergebnissen der anderen Aufschlüsse dieser Versuchsreihe. Werden die Wiederholungsversuche statt der zuvor durchgeführten Kochungen bei der Ergebnisbetrachtung berücksichtigt, dann schwankt die Kappazahl in einem sehr engen Bereich zwischen 17,7 und 18,4. Die Viskosität liegt gleichfalls auf einheitlichem Niveau. Ausnahme ist die Kochung mit einem Alkalisplitting

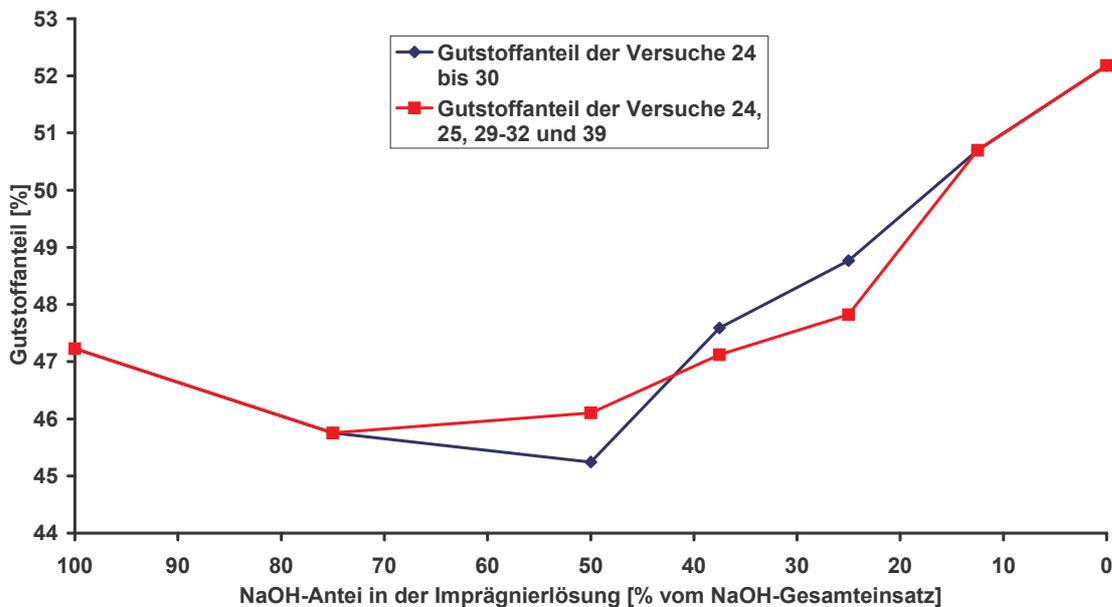
von 50% NaOH zu Beginn des Aufschlusses. Es kann kein eindeutiger Einfluss des Alkalisplittings auf Kappazahl und Viskosität festgestellt werden. Die Ergebnisse der Versuchsreihe inklusive der Wiederholungsversuche sind in Tabelle 59 im Anhang zusammengefasst.



**Abbildung 77: Einfluss des Alkalisplittings im ASA-Aufschluss von Buchenholz auf die Viskosität und Kappazahl. 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz mit einem Chemikalienverhältnis von 50/50 bei 155°C**

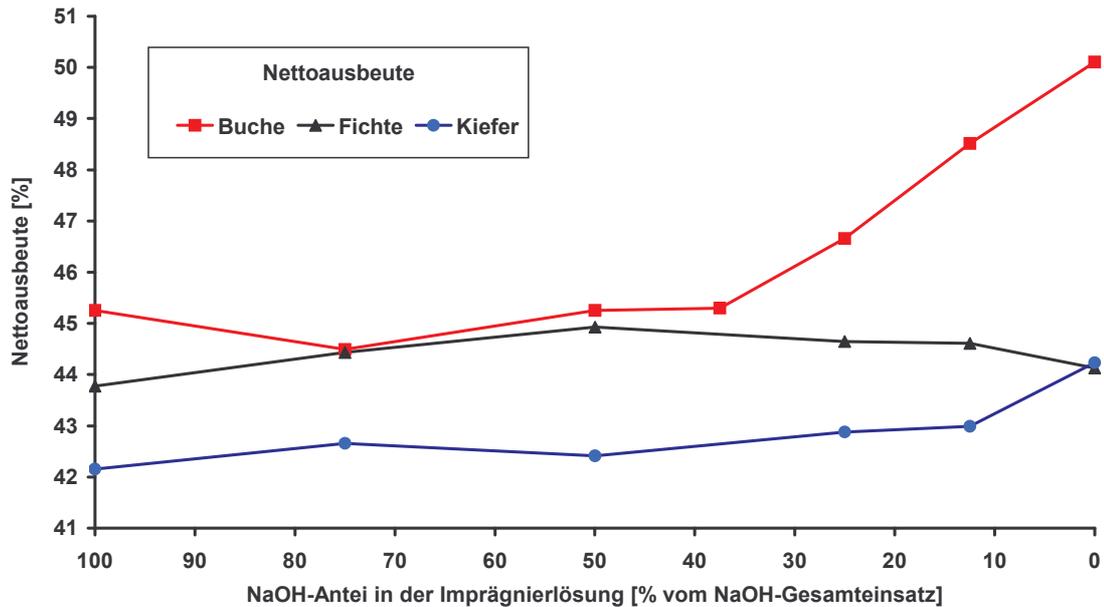
Dahingegen zeichnet sich für die Zellstoffausbeute bei Anwendung des Alkalisplittings ein deutlicher Trend ab. Mit steigendem NaOH-Anteil an der Imprägnierlauge verringert sich die Ausbeute. Trotz eines deutlichen Anstiegs der Splittermenge in den Kochungen 26 bis 28 bei einem NaOH-Anteil von 25 bis 50% in der ersten Charge ist dieser Trend auch in der Gutstoffausbeute abzulesen. Aufgrund des niedrigeren Splitterausschusses weisen die Wiederholungsversuche einen noch deutlicheren Trend auf.

In der **Abbildung 78** ist die Gutstoffausbeute in Abhängigkeit von der NaOH-Dosierung zu Beginn der Kochung dargestellt. Bei einem Einsatz von 0% NaOH zur Imprägnierlösung liegt der Gutstoffanteil bei 52,2%. Mit steigendem NaOH-Anteil nimmt die Ausbeute nahezu linear ab. Im Alkalidosierungsbereich zwischen 37,5 und 100% schwankt der Gutstoffanteil um 46%. Aufgrund der hohen Splittermenge liegt die Gesamtausbeute der ersten Kochungsreihe ca. 2% über den Ausbeuten der Wiederholungsversuche.



**Abbildung 78: Einfluss des Alkalisplittings im ASA-Aufschluss von Buchenholz auf die Gutstoffausbeute. 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz mit einem Chemikalienverhältnis von 50/50 bei 155°C Aufschlussstemperatur**

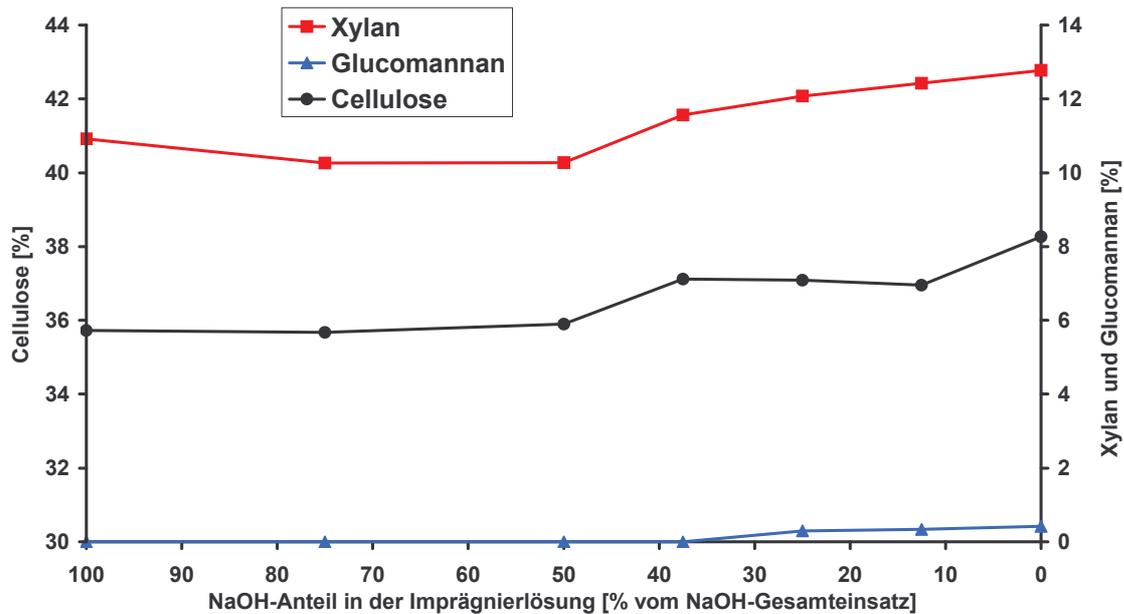
Bei der Betrachtung der Nettoausbeute ist beim ASA-Aufschluss von Buchenholz ein deutlicher Anstieg der Ausbeute bei Anwendung des Alkalisplittings festzustellen (Abbildung 79). Ab einer Einsatzmenge unter 37,5% NaOH in der Imprägnierlauge steigt die Ausbeute an Gutstoff linear an. Der Restligningehalt der Zellstoffe wird durch den verringerten NaOH-Einsatz nicht angehoben. Die Kappazahl des Aufschlusses mit 0% NaOH in der Imprägnierlauge liegt mit Kappa 17,9 im Durchschnitt der Versuchsreihe. Somit ist es empfehlenswert, Buchenholz unter diesen Bedingungen aufzuschließen. Für den ASA-Aufschluss der Nadelhölzer wird hingegen kein eindeutiger Einfluss des Alkalisplittings auf die Ausbeute festgestellt, jedoch wird die Delignifizierung bei gleichzeitiger Erhöhung der Zellstoffviskosität deutlich verbessert.



**Abbildung 79: Nettoausbeute im ASA-Aufschluss von Buchen-, Kiefern- und Fichtenholz in Abhängigkeit von NaOH-Anteil in der Imprägnierlösung**

Die Kohlenhydratzusammensetzung der Zellstoffe in Abbildung 80 verdeutlicht, dass der Anstieg der Nettoausbeute auf einen Anstieg der Cellulose- und der Xylanausbeute zurückzuführen ist. Durch die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlauge von 50% auf 0% steigt der Celluloseanteil von 35,9 auf 38,3% an. Der Xylangehalt steigt ebenfalls von 10,3 auf 12,8% an. Der geringe pH-Wert der Imprägnierlösung in der Aufheizphase wirkt sich somit positiv auf die Kohlenhydratausbeuten aus. HANSSON und HARTLER (1968) konnten ebenfalls eine deutliche Steigerung der Xylanausbeute durch die Reduzierung des pH-Wertes im alkalischen Aufschluss erzielen. Zusätzlich zeigten Untersuchungen an Birkenxylanen, dass durch die Anhebung des pH-Wertes ein gesteigerter DP-Abbau, verbunden mit der Abspaltung der Glucuronsäuren vorliegt (HANSSON und HARTLER 1968).

Es kann somit gezeigt werden, dass die Selektivität im Aufschluss mit einem Chemikalieneinsatz von 27,5% bei einem Chemikalienverhältnis von 50/50 und 155°C Aufschlusstemperatur durch das Alkalisplitting deutlich verbessert wird.



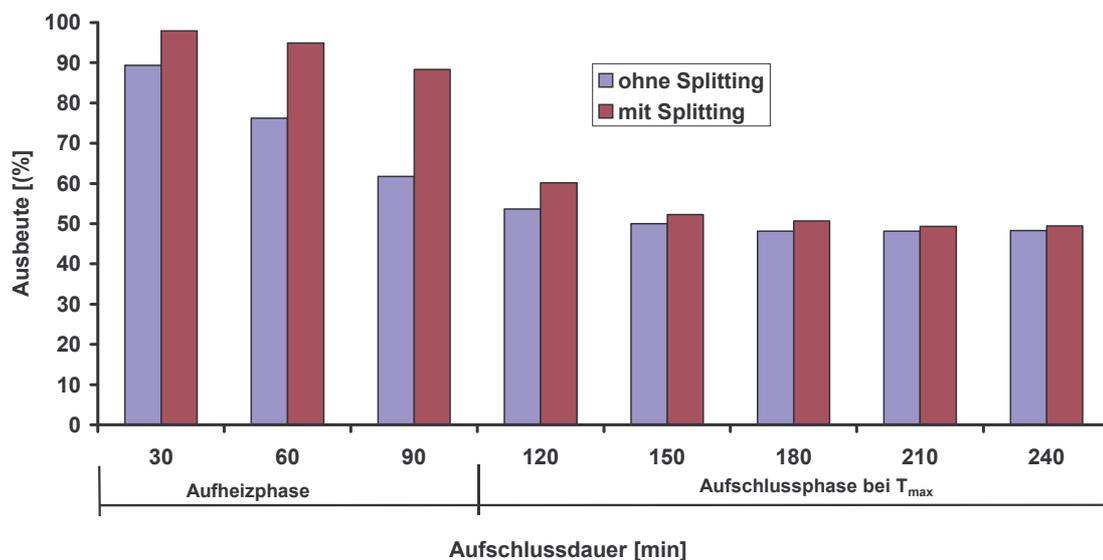
**Abbildung 80: Kohlenhydratausbeuten (bezogen auf Holz) der ASA-Aufschlüsse von Buchenholz in Abhängigkeit von der NaOH-Dosierung zu Beginn der Kochung. 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz mit einem Chemikalienverhältnis von 50/50 bei 155°C**

### 3.5.5 Zeitlicher Verlauf des ASA-Aufschlusses von Buchenholz

Im Gegensatz zu den Nadelholzaufschlüssen kommt es beim Buchenholzaufschluss zur Steigerung der Ausbeute in Abhängigkeit von der eingesetzten NaOH-Menge. Die Ausbeutesteigerung setzt sich aus dem Anstieg der Xylan- und Celluloseausbeuten der Zellstoffe zusammen. Durch den direkten Vergleich der Kohlenhydratausbeuten kann geklärt werden, in welcher Phase des Aufschlusses es zur Ausbeutesteigerung kommt. Für die Untersuchung zum Verlauf der Kohlenhydratabbaus wurden zwei ASA-Aufschlussreihen bei 160°C mit 25% Gesamtchemikalieneinsatz und einem Chemikalienverhältnis von 40/60 ausgewählt. Bei der ersten Reihe handelte es sich um eine Standardkochung ohne Alkalisplitting. Die zweite Delignifizierungsreihe wurde mit Alkalisplitting durchgeführt. Das Alkalisplitting wurde wieder in der Weise vorgenommen, dass 0% an NaOH zu Beginn der Kochung eingesetzt wurden. Die gesamte NaOH-Charge wurde nach 90 Minuten zudosiert. Analog der Untersuchungen zur Delignifizierungsreihe bei Fichtenholz wurde die Kochung für die Untersuchungen des Aufschlussgrades zu bestimmten Zeitpunkten abgebrochen. Das Kochgut wurde anschließend nach einem festgelegten Schema aufgearbeitet (siehe Material und Methoden). Die Ergebnisse der Aufschlüsse sind in Tabelle 60 und Tabelle 61 im Anhang zusammengefasst. Die Maximaltemperatur von 160°C wurde nach 90 Minuten erreicht. Nach 150 Minuten Aufschlussdauer (inklusive Aufheizdauer) war es möglich, die Hackschnitzel im Laborpulper zu defibrieren. Für die Untersuchung der Kohlenhydrate des

Kochgutes wurden die undefibrierten Hackschnitzel aus den Aufschlüssen mit 30 bis 120 Minuten Kochdauer direkt für die Hydrolyse verwendet. Die Kohlenhydratzusammensetzung für die Aufschlüsse mit 150 bis 240 Minuten Kochdauer wurde hingegen an den erzeugten Zellstoffen vorgenommen.

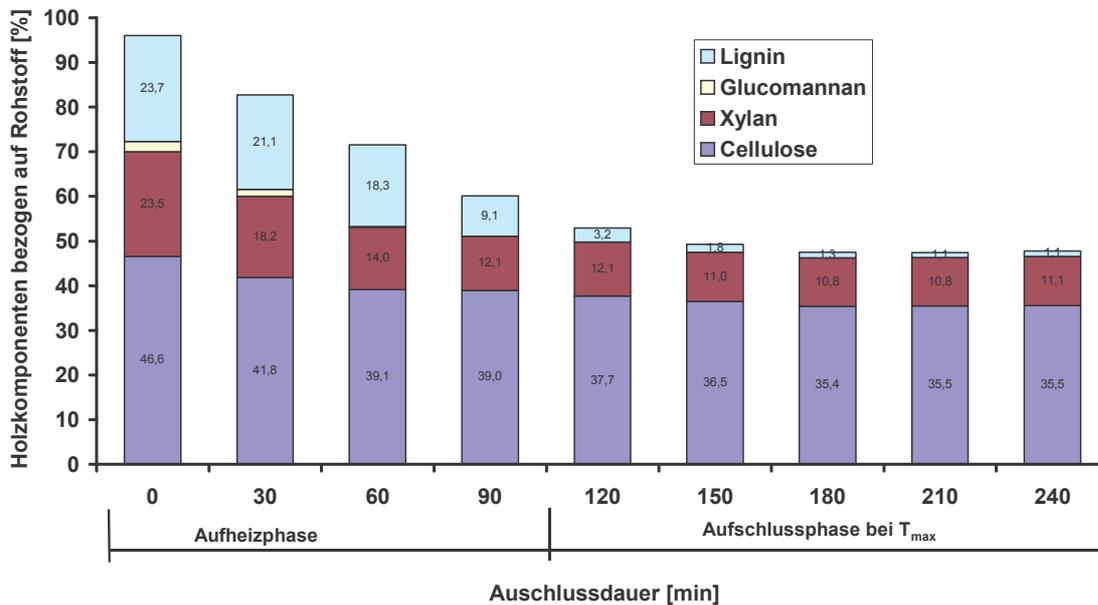
Bei der Betrachtung der Ausbeute über den Kochungsverlauf in Abbildung 81 wird der Einfluss des Alkalisplittings sehr deutlich. Nach 90 Minuten Aufschlussdauer liegt die Ausbeute des Aufschlusses mit Splitting bei 88,4%. Damit liegt die Ausbeute 26,6% über der Ausbeute der Standardkochung. Nach der Zugabe der zweiten NaOH-Charge verringert sich der Ausbeuteunterschied auf 6,6%. Nach Beendigung des Aufschlusses liegt die Ausbeute der Splittingreihe um 1,2% höher als für die Standardkochung. Beim Einsatz von 27,5% Gesamtchemikalien liegt die ligninfreie Ausbeute der Kochungen mit Alkalisplitting sogar um 4,8% höher (Abbildung 79, Seite 123).



**Abbildung 81: Ausbeuten von ASA-Aufschlüssen von Buchenholz mit 25% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 40/60 bei 160°C. Alkalisplitting mit 0% NaOH in der Aufheizphase**

Die Lignin- und Kohlenhydratanteile des Aufschlussgutes im zeitlichen Verlauf des Aufschlusses sind in Abbildung 82 bis Abbildung 84 dargestellt. Die Kohlenhydratanteile wurden nach JANSON (1970) berechnet. Als Berechnungsgrundlage diente hierbei die Kohlenhydratzusammensetzung im Verlauf des Kraftaufschlusses. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der Kohlenhydratanteile nur als Näherungswerte zu Betrachten. Im Vergleich zu den Angaben von FENGEL und WEGENER (1989) wies das Buchenholz leicht erhöhte Celluloseanteile auf. Bei der Betrachtung des Standardaufschlusses wird ein gleichmäßiger Delignifizierungsverlauf beobachtet. Während der Aufheizphase der Kochung wird ein Drittel

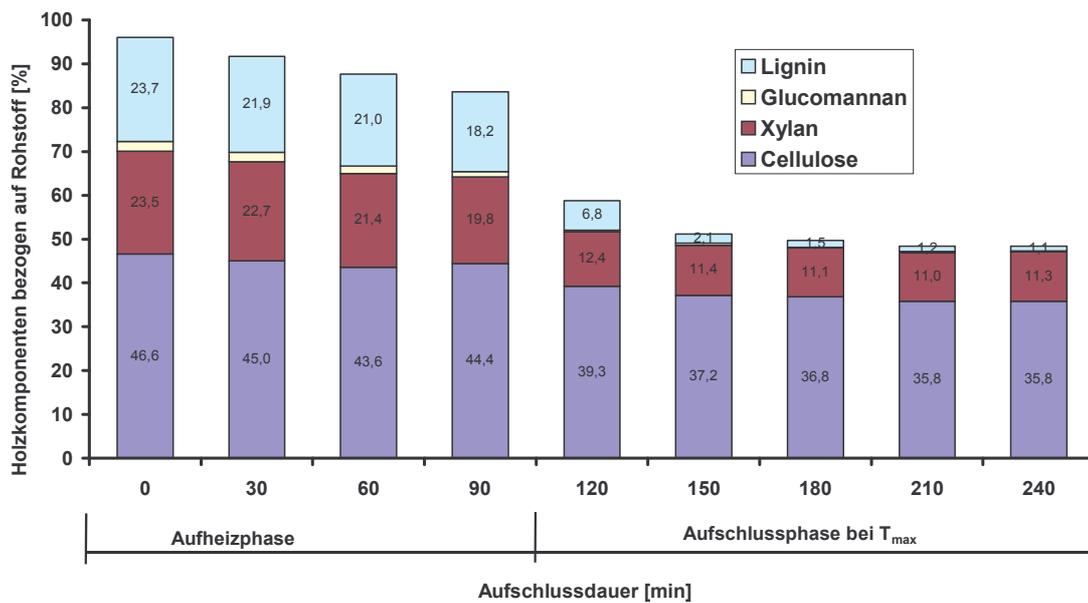
des Lignins gelöst. Im weiteren Verlauf des Aufschlusses wird der Restligningehalt auf 3,2% reduziert. Erst nach 150 Minuten Aufschlussdauer nimmt die Delignifizierungsgeschwindigkeit ab. In der Aufheizphase des Aufschlusses kommt es ebenfalls zu einem deutlichen Abbau der Kohlenhydrate. Der Celluloseanteil sinkt von 46,6 auf 39% ab. Der Glucomannananteil ist bereits nach 90 Minuten komplett abgebaut. Der Xylananteil wird in der Aufheizphase von 23,5 auf 12,1% reduziert. In den ASA-Aufschlüssen von Fichtenholz erwies sich der Cellulosegehalt dahingegen als wesentlich stabiler gegenüber dem alkalischen Abbau (siehe Abbildung 58, Seite 89). Nach 150 Minuten Kochdauer sind die Cellulose- und Xylangehalte relativ stabil.



**Abbildung 82: Lignin- und Kohlenhydratzusammensetzung (bezogen auf Holz) eines ASA-Aufschlusses von Buchenholz ohne Splitting. 25% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 40/60 bei 160°C**

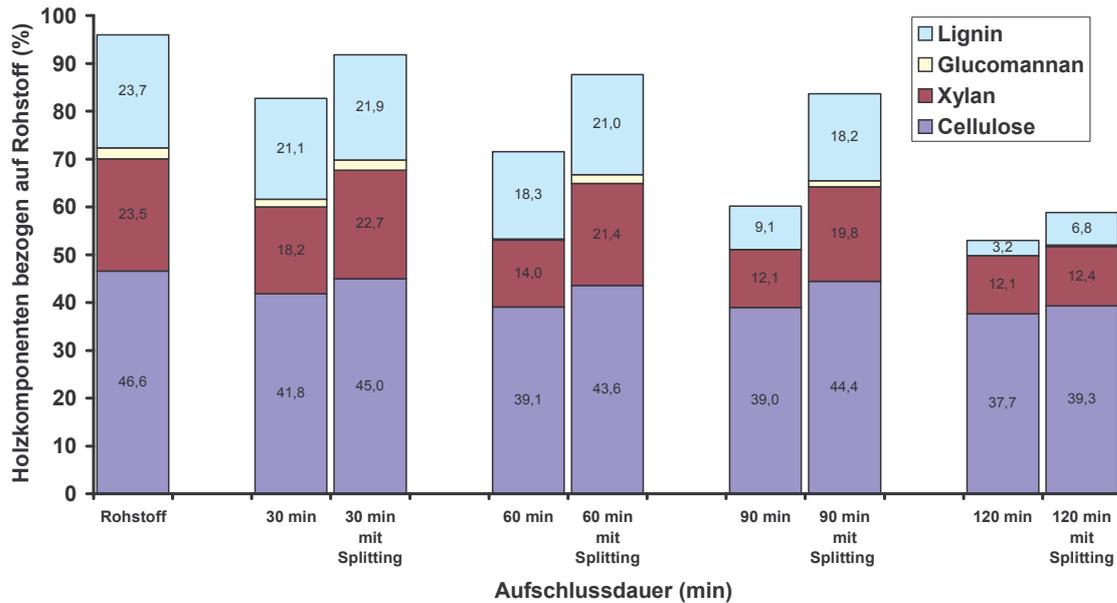
Für die Lignin- und Kohlenhydratzusammensetzung des Kochgutes aus dem ASA-Aufschluss mit Alkalisplitting ergibt sich ein völlig anderes Bild (Abbildung 83). Die Delignifizierung in der Anfangsphase verläuft sehr langsam. Während der Aufheizphase wird nur ein Viertel des Lignins gelöst. Die erste Zellstoffprobe aus der Kochphase wird erst nach 120 Minuten (30 Minuten Kochung bei  $T_{max}$ ) erhalten. Im Standardaufschluss ist die Defibrierung hingegen nach 90 Minuten möglich. Der Kohlenhydratanteil ist ebenfalls wesentlich stabiler. Der Cellulose- und der Xylangehalt verringern sich nur um 2% und der Glucomannangehalt nur um 1%. Durch das Alkalisplitting nach 90 Minuten werden die Aufschlussbedingungen drastisch verschärft. Die Delignifizierung und der Kohlenhydratabbau werden deutlich forciert. Der Ligningehalt sinkt von 18,2 auf 6,8%. Damit werden in dieser Phase 50% des gesamten Lignins gelöst. Im Standardaufschluss werden in dieser Phase nur 25% gelöst (Abbildung 82). Der Cellulosegehalt sinkt von 44,4 auf 39,3%. Trotz der verschärften

Aufschlussbedingungen bleiben 0,3-0,5% des Glucomannans im Zellstoff erhalten. Im weiteren Kochungsverlauf nimmt die Delignifizierungsgeschwindigkeit ab. Aufgrund des höheren Ligningehaltes im Vergleich zum Standardaufschluss findet jedoch eine intensivere Delignifizierung statt. In den folgenden zwei Stunden Kochdauer verringert sich der Ligningehalt des Zellstoffes auf 1,1% (Kappzahlbestimmung). Somit gleichen sich die Ligningehalte der Zellstoffe aus den beiden Aufschlüssen an. Der Cellulose- und der Xylangehalt ist bereits nach 150 Minuten Kochdauer relativ stabil. Es findet nur noch ein minimaler Abbau statt.



**Abbildung 83: Lignin- und Kohlenhydratzusammensetzung der Faserstoffe (bezogen auf Holz) im ASA-Aufschluss von Buchenholz mit Alkalisplitting. (25% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 40/60 bei 160°C. Alkalisplitting mit 0% NaOH in der Aufheizphase)**

In Abbildung 84 wird der Einfluss des Alkalisplittings in der sehr wichtigen Aufheizphase vergleichend dargestellt. Aufgrund der zeitlich verzögerten Zugabe des Natriumhydroxids herrschen bei Anwendung des Alkalisplittings milde Bedingungen in der Aufheizphase des Aufschlusses. Der direkte Vergleich der Ausschlässe mit und ohne Alkalisplitting zeigt, dass mit Splitting des NaOH-Anteils höhere Ausbeuten erhalten werden.



**Abbildung 84:** Vergleich der Lignin- und Kohlenhydratzusammensetzung der Faserstoffe (bezogen auf Holz) im ASA-Aufschlusses von Buchenholz mit und ohne Alkalisplitting. (25% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 40/60 bei 160°C)

### 3.6 ASA-Aufschlüsse von Eukalyptusholz

Der alkalische Aufschluss von Eukalyptusholz ermöglicht sehr hohe Ausbeuten, verbunden mit geringen Restligningehalten der Zellstoffe. Die Delignifizierung ist hierbei von der Eukalyptusart und dem Aufschlussverfahren abhängig. Aufgrund der guten Zellstoffeigenschaften eignet sich Eukalyptusholz für die Papierproduktion (HILLIS 1991). Im Bereich der Zellstoffproduktion steigt der weltweite Verbrauch von Eukalyptusholz an (PUTHSON et al. 1997). In der Tabelle 26 ist der Einfluss der Eukalyptusart und des Aufschlussverfahrens auf die Ausbeute und den Restligningehalt der Eukalyptuszellstoffe zusammengefasst.

**Tabelle 26: Einfluss der Eukalyptusart und des Aufschlussverfahrens auf die Ausbeute und den Restligningehalt von Eukalyptuszellstoffen**

Eukalyptusart	Aufschlussverfahren	Ausbeute	Kappazahl	Quelle
<i>E. regnans</i>	NSSC	70%	90	CAMERON et al. 1981
<i>E. globulus</i>	Kraft	50-55%	16-18	MIRANDA und PEREIA 2002
<i>E. urograndis*</i>	Kraft	55%	17	GOMIDE und ALMEIDA 2001
<i>E. camaldulensis</i>	Kraft	44,5-48%	18,5-20	PUTHSON et al. 1997
<i>E. globulus</i>	ASAM	54-57%	10-15	KORDSACHIA et al. 1992
<i>E. camaldulensis</i>	ASAM	46,5-48%	16-18	PUTHSON et al. 1997

\* Hybrid aus *E. grandis* und *E. urophylla*

In den Untersuchungen zum Aufschluss von Eukalyptusholz wurde sowohl das AS/AQ-Verfahren als auch das ASA-Verfahren mit Alkalisplitting getestet. Die Aufschlüsse erfolgten in Anlehnung an die ASA-Aufschlüsse von Buchenholz mit einem Gesamtchemikalieneinsatz von 22,5 bis 27,5% und bei niedrigen Temperaturen von 160-165°C. Die Ergebnisse dieser Orientierungsversuche sind in **Tabelle 28** und **Tabelle 29** aufgelistet. Es wurden sowohl Standardaufschlüsse durchgeführt als auch die Auswirkungen von Prozessmodifikationen untersucht. Hierzu zählen das Alkalisplitting, die Verringerung des Flottenverhältnisses und die Erhöhung der Stoffeinsatzmenge. Die zusätzlichen Modifikationen sind der Tabelle 27 zu entnehmen.

**Tabelle 27: Variation der Prozessparameter beim ASA-Aufschluss von Eukalyptusholz**

Versuch	Modifikation der Prozessparameter
1	Standard
2	Standard
3	50% des NaOH zu Beginn der Kochung. Dosierung nach 90 Minuten
4	Maximale Stoffeinsatzmenge
5	0% des NaOH zu Beginn der Kochung. Dosierung nach 90 Minuten
6	Standard
7	0% des NaOH zu Beginn der Kochung. Dosierung nach 60 Minuten. Flottenverhältnis von 3,5:1 auf 4,5:1
8	0% des NaOH zu Beginn der Kochung. Dosierung nach 90 Minuten. Flottenverhältnis von 3,5:1 auf 4,5:1
9	Standard
10	Standard
11	0% des NaOH zu Beginn der Kochung. Dosierung nach 90 Minuten
12	0% des NaOH zu Beginn der Kochung. Dosierung nach 90 Minuten

In der Tabelle 28 sind die Ergebnisse der Aufschlüsse von Eukalyptusholz mit 25-27,5% Gesamtchemikalien zusammengetragen. Beim Einsatz von 27,5% Gesamtchemikalien bewirkt das Alkalisplitting eine Reduzierung der Kappazahl und der Ausbeute. Mit weiterer Verringerung der Chemikalieneinsatzmenge auf 25% führt das Alkalisplitting zur

Reduzierung der Ausbeute und der Viskosität bei gleichzeitigem Anstieg der Kappazahl. Somit ist der AS/AQ-Aufschluss mit hohem NaOH-Anteil in der Aufschlusslauge in diesem Fall dem ASA-Aufschluss vorzuziehen.

**Tabelle 28: ASA-Aufschlüsse von Eukalyptusholz mit 27,5% und 25% Chemikalieneinsatz**

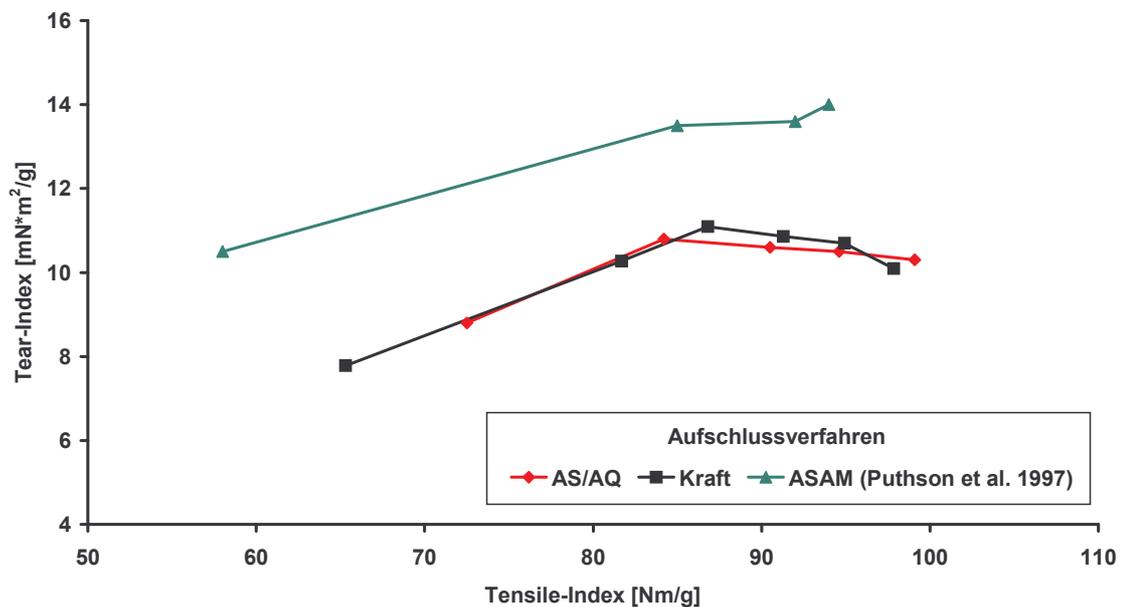
Nr.	Temperatur	Dauer	Chemikalien	Chemikalienverh.	Ausbeute	Gutstoff	Splitter	Kappazahl	Viskosität	End-pH	Weißgrad	Reißlänge	Durchreißfestigkeit
	[°C]	[min]	[%]	[Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /NaOH]	[%]	[%]	[%]	[-]	[ml/g]	[-]	[% ISO]	[km]	[cN]
2	165	150	27,5	50/50	52,7	52,0	0,7	16,3	1128	11,9	31,9	8,7	103,7
3	165	150	27,5	50/50	51,9	51,3	0,5	14,8	1103	11,9	32,7	8,3	103,1
1	160	180	27,5	50/50	53,7	53,1	0,6	17,6	1190	12,0	30,1	9,0	105,4
4	160	150	25	40/60	55,2	54,7	0,4	18,9	1213	12,6	28,1	8,8	103,2
5	160	180	25	40/60	53,4	52,8	0,6	19,6	1209	12,4	26,3	9,4	105,0
9	155	180	25	40/60	54,9	54,7	0,2	18,9	1216	12,5	28,3	9,3	108,4
11	155	180	25	40/60	58,0	57,0	1,0	22,7	1085	12,4	26,3	9,4	103,6

In Tabelle 29 sind die Ergebnisse der Aufschlüsse von Eukalyptusholz mit 22,5% Gesamtchemikalien zusammengefasst. In den Versuchen 6 bis 8 wurde der Einfluss des Zugabezeitpunktes im Alkalisplitting untersucht. Bei Kochung 6 handelte es sich um einen Aufschluss unter Standardbedingungen. In Kochung 7 erfolgte das Splitting nach 60 Minuten und in Kochung 8 nach 90 Minuten. Hierbei wurde die gesamte Menge an NaOH erst mit der Laugenaufstärkung zugeführt. Das Alkalisplitting hatte hierbei nur einen geringen Einfluss auf die Kappazahl und die Viskosität. Die Gutstoffausbeute wurde in den Aufschlüssen mit Splitting sogar um 1% bis 1,5% verringert. Die Reduzierung der Temperatur auf 155°C in den Kochungen 10 und 12 bewirkte einen Anstieg der Kappazahl und Splitterausschussmenge. Somit wurden die Aufschlussresultate durch ein Alkalisplitting nicht verbessert.

**Tabelle 29: ASA-Aufschlüsse von Eukalyptusholz mit 22,5% Chemikalieneinsatz bei einem Chemikalienverhältnis von 40/60**

Nr.	Temperatur	Dauer	Chemikalien	Ausbeute	Gutstoff	Splitter	Kappazahl	Viskosität	End-pH	Weißgrad	Reißlänge	Durchreißfestigkeit
	[°C]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]	[-]	[ml/g]	[-]	[% ISO]	[km]	[cN]
6	160	180	22,5	55,3	54,5	0,8	18,0	1137	12,4	25,1	9,8	110,7
7	160	180	22,5	53,8	53,0	0,8	18,2	1182	12,4	25,9	9,2	104,8
8	160	180	22,5	54,5	53,8	0,7	17,9	1181	12,8	27,2	9,7	107,5
10	155	180	22,5	55,3	53,9	1,4	23,1	1165	12,5	25,3	9,4	106,2
12	155	180	22,5	56,4	55,1	1,3	26,1	1002	12,4	24,3	10,2	106,4

Die in **Tabelle 28** und **Tabelle 29** aufgeführten Aufschlussergebnisse zeigen, dass das AS/AQ-Verfahren sehr gut geeignet ist, um Eukalyptusholz aufzuschließen. Unter schonenden Aufschlussbedingungen werden niedrige Kappazahlen erhalten. Bei geringer Menge an Splintern liegen die erzielten Gutstoffausbeuten deutlich über 50%. Zusätzlich ist es möglich, den Chemikalieneinsatz auf 22,5% zu verringern. Hierbei werden Kappazahlen unter 20 bei Ausbeuten von über 55% erreicht. In **Abbildung 85** sind die Festigkeitswerte von Eukalyptuszellstoffen im Tear-Tensile-Plot dargestellt. Hierbei werden die Festigkeiten von AS/AQ-, Kraft- und ASAM-Zellstoffen miteinander verglichen. Die Zellstoffe entstammen den Aufschlüssen AS/AQ-Eukalyptus-2 (s. **Tabelle 28**) und Kraft-Eukalyptus-2 (s. **Tabelle 64** im Anhang). Die **Abbildung 85** verdeutlicht, dass die Festigkeiten der ASA-Zellstoffe denen der Kraft-Zellstoffe ebenbürtig sind. Somit kann gezeigt werden, dass der AS/AQ-Aufschluss von Eukalyptus Zellstoffe mit guten Festigkeitseigenschaften bei hohen Ausbeuten ermöglicht. Die Ergebnisse der AS/AQ-Aufschlüsse sind den in der Literatur angegebenen Daten für die Kraftaufschlüsse ebenbürtig (GOMIDE und ALMEIDA 2001, MIRANDA und PEREIA 2002). Der ASAM-Aufschluss liefert hingegen deutlich bessere Festigkeiten (PUTHSON et al. 1997), sowie höhere Ausbeuten bei effektiverer Delignifizierung (KORDSACHIA et al. 1992).



**Abbildung 85:** Tear-Tensile-Plot von Eukalyptuszellstoffen in Abhängigkeit vom Aufschlussverfahren

### 3.7 Vergleichskochungen nach dem Kraftverfahren

Die Vergleichskochungen nach dem Standardkraftverfahren wurden mit Fichten-, Kiefern-, Buchen- und Eukalyptusholz durchgeführt. Die Aufschlüsse erfolgten bei 160°C mit einem Gesamtchemikalieneinsatz von 25% und einer Sulfitität von 40%. Die Ergebnisse der Aufschlüsse sind in Tabelle 64 im Anhang zusammengefasst. In Abbildung 86 sind die Aufschlussresultate von AS/AQ-, Kraft-, MCC- und ASA-Aufschlüssen von Fichtenholz dargestellt. Die Ergebnisse der optimierten AS/AQ-Aufschlüsse (Abschnitt 3.2) liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Referenz-Kraftkochungen. Damit wird gezeigt, dass es ohne Modifikation der Prozessführung möglich ist, Nadelholzzellstoffe zu erzeugen, die den Kraftzellstoffen ebenbürtig sind. Somit werden die Ergebnisse von INGRUGER et al. (1985) bestätigt. Die Nachteile des AS/AQ-Aufschlusses sind jedoch die hohen Temperaturen von 170-180°C und die hohen Chemikalieneinsatzmengen von 27,5%. Die Ergebnisse der Standardkraftkochungen liegen in der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse für Nadelholzzellstoffe (ANNERGREN 1981, BACKLUND 1984, JOHANSONN et al. 1984, OLM und TORMUND 2000). Durch die Modifizierung des Kraftaufschlusses wird die Selektivität gesteigert. In der Abbildung 86 sind die Daten eines MCC-Aufschlusses von JOHANSONN et al. (1984) mit aufgeführt. Dies verdeutlicht das sehr hohe Potential des ASA-Aufschlusses. Bei gleichem Delignifizierungsgrad liegen die Viskositäten ca. 200 Einheiten über denen der AS/AQ- und Kraftzellstoffe und 50-100 Einheiten über denen der MCC-Kraftzellstoffe.

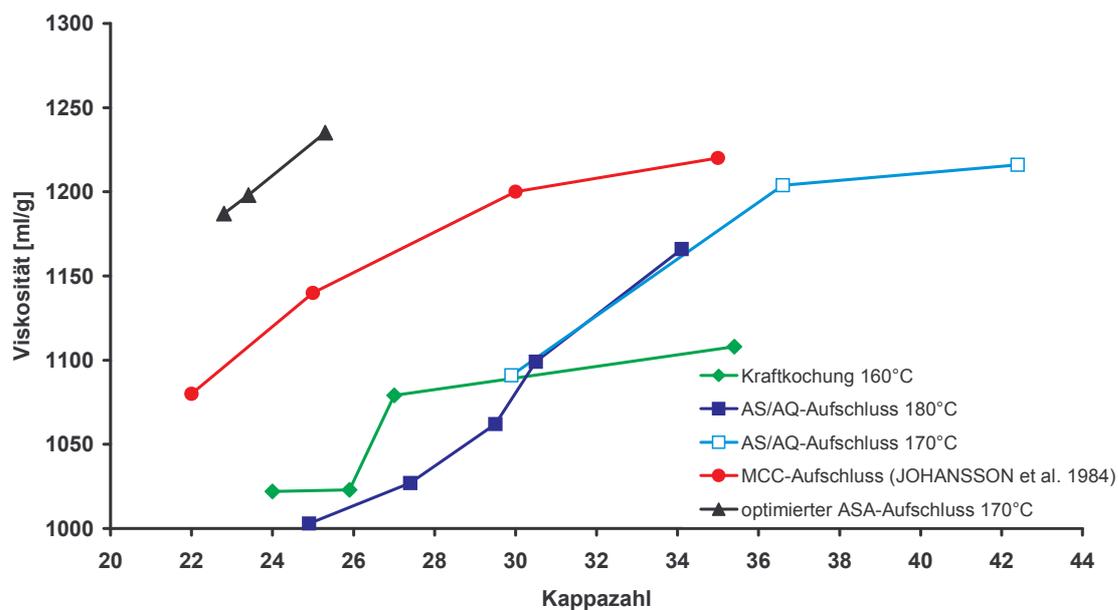
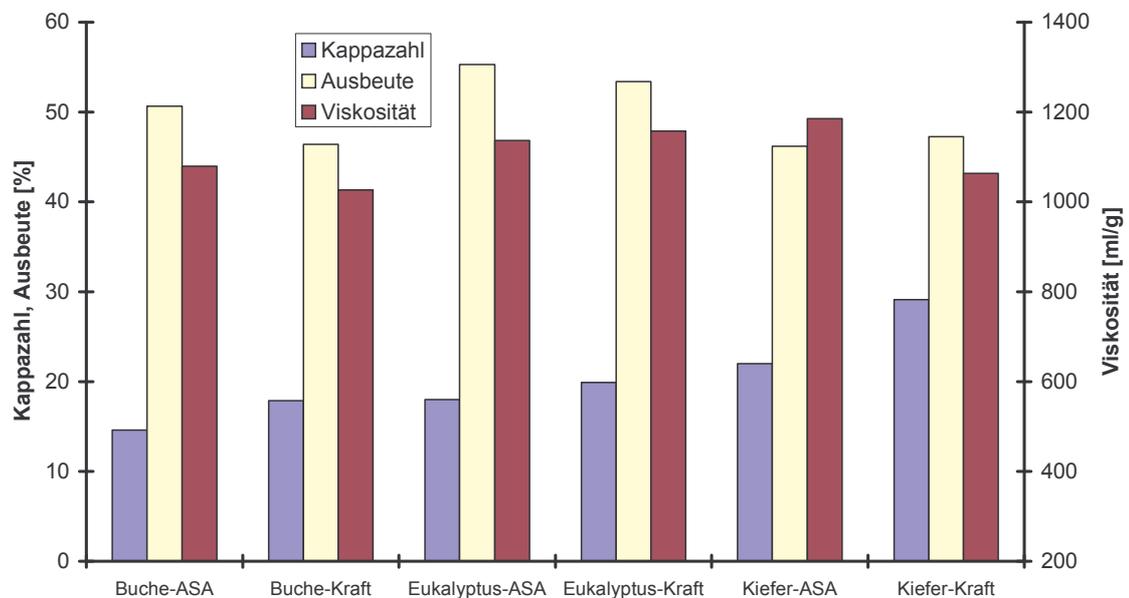


Abbildung 86: Vergleich des AS/AQ-, Kraft-, MCC- und ASA-Aufschlusses von Fichtenholz

Bei den Vergleichsaufschlüssen nach dem Kraftverfahren bewirkt die Aufteilung des NaOH-Anteils in zwei Chargen keine Verbesserung der Delignifizierung. Obwohl durch die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Aufschlusslauge das erste und zweite Prinzip der *extended delignification* erfüllt werden, kann der Restligningehalt durch das Alkalisplitting nicht verringert werden. Die Viskosität der Zellstoffe steigt hingegen um ca. 200 Einheiten. Der in der Literatur beschriebene Effekt der modifizierten Aufschlussverfahren ist die Steigerung der Viskosität und/oder der Ausbeute bei gleichem Delignifizierungsgrad (BACKLUND 1984, ABUHASAN et al. 1992, VARMA und KRISHNAGOPALAN 2000, SAUCEDO und KRISHNAGOPALAN 2001). Durch die höhere Selektivität ist es möglich, den Aufschluss auf einen geringeren Restligningehalt auszudehnen (HARTLER 1978). Um den Vorteil der deutlich gesteigerten Selektivität im Kraftaufschluss mit Alkalisplitting ausnutzen zu können, müsste die Aufschlusstemperatur oder die Aufschlussdauer ebenfalls gesteigert werden.



**Abbildung 87: Vergleich der Aufschlussresultate von ASA- und Kraftaufschlüssen**

Der Vergleich des Kraftaufschlusses und des optimierten ASA-Aufschlusses in Abbildung 87 zeigt deutlich, dass durch die Modifizierung der Prozessparameter gute Aufschlussresultate erzielt werden können. Ausbeute, Viskosität und Kappazahl der ASA-Zellstoffe sind denen der Kraftzellstoffe ebenbürtig oder übertreffen diese.

### **3.8 Bleiche von ASA-Zellstoffen**

#### **3.8.1 Bleiche von ASA-Fichtenzellstoffen**

Um das Bleichverhalten eines ASA-Zellstoffes zu untersuchen, wurde eine TCF (*total chlorine free*)-Bleichsequenz durchgeführt. Als Bleichchemikalien wurden Sauerstoff und Peroxid eingesetzt. Die grundlegenden Reaktionen der Zellstoffbleiche mit Sauerstoffeinsatz wurden von GRATZL (1992), GIERER (1982b, 1993) sowie McDONOUGH (1996) beschrieben. Die Delignifizierung in der Sauerstoffbleiche erfolgt über Autoxidationsprozesse unter Beteiligung von Sauerstoff und dessen radikalischen Reduktionsprodukten. Als Ausgangsstoff wurde ein ASA-Fichtenzellstoff mit einer Ausgangskappazahl von 21,4 und einer Viskosität von 1210 ml/g gewählt. Der Aufschluss erfolgte mit 27,5% Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 40/60 bei 175°C. Zusätzlich wurde ein Alkalisplitting mit 25% NaOH-Anteil in der ersten Charge durchgeführt. Die Zugabe der restlichen 75% NaOH erfolgte nach 90-minütiger Aufheizphase.

In Anschluss an die Optimierung der einzelnen Bleichstufen mit geringem Stoffeinsatz von 5-10g wurden größeren Chargen des Zellstoffes unter den jeweiligen Optimalbedingungen gebleicht. Diese teilgebleichten Zellstoffe wurden anschließend für die Optimierung der folgenden Bleichstufe verwendet. Als Bleichchemikalien wurden ausschließlich Sauerstoff und Peroxid verwendet. Übergangsmetallionen katalysieren die Zersetzung des in der Bleiche eingesetzten Peroxids (LAPIERRE et al. 1995). Um die Übergangsmetallionen aus dem Zellstoff herauszulösen wurden zwei Q-Stufen durchgeführt. Folgende Bleichsequenz wurde angewendet: O/Q<sub>1</sub>/OP/Q<sub>2</sub>/P.

##### **3.8.1.1 Optimierung der Bleichbedingungen in der O-Bleichstufe**

Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Sauerstoffstufe optimiert. Hierbei wurden zwei Temperaturstufen, 90°C und 105°C, gewählt. Die Stoffdichte betrug einheitlich 12%, der Sauerstoffdruck 0,6 MPa (6 bar). In zwei Versuchsreihen wurde zunächst der Einfluss der NaOH-Dosierung auf Kappazahl, Viskosität und Weißgrad untersucht (Tabelle 30). Die NaOH-Dosierung wurde zwischen 1,5 und 3% variiert. Um den Kohlenhydratabbau in der Sauerstoffstufe zu minimieren, wurden 0,2% MgSO<sub>4</sub> zugegeben. Durch die Steigerung des NaOH-Einsatzes wurden die Bleichbedingungen verschärft. Diese Verschärfung wirkte sich positiv auf die Kappazahl und den Weißgrad aus. Die Viskosität nahm mit steigender NaOH-Dosierung ab.

In Abhängigkeit von der NaOH-Dosierung bewirkte die Sauerstoffstufe bei 90°C eine Verminderung der Kappazahl um 42,5 bis 52,8%. Die Viskositätsabnahme lag hierbei zwischen 124 und 173 ml/g. Die Temperaturerhöhung auf 105°C bewirkte eine weitere Verschärfung der Bleichbedingungen. Die Delignifizierung wurde auf 60 bis 67% gesteigert. Die Kappazahl wurde hierbei auf 8,6 bei 1,5% NaOH- und 7,2 bei 3,0% NaOH-Einsatz verringert. Aufgrund der Verschärfung der Bleichbedingungen fiel die Viskosität von 1210 auf 958 ml/g ab.

**Tabelle 30: Sauerstoffbleiche des ASA-Fichtenzellstoffes: Effekt der NaOH-Einsatzmenge**

Versuch	Temperatur [°C]	Dauer [min]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	Anfangs-pH [-]	End-pH [-]	Weißgrad [%ISO]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]
O <sub>1</sub>	90	90	0,2	1,5	12,4	11,7	37,4	12,3	1086
O <sub>2</sub>	90	90	0,2	2,0	12,6	11,5	37,0	11,5	1067
O <sub>3</sub>	90	90	0,2	2,5	12,7	12,1	38,4	10,8	1047
O <sub>4</sub>	90	90	0,2	3,0	12,8	12,1	38,9	10,1	1037
O <sub>5</sub>	105	90	0,2	1,5	12,5	10,6	41,0	8,6	1027
O <sub>6</sub>	105	90	0,2	2,0	12,6	11,0	42,8	8,4	1007
O <sub>7</sub>	105	90	0,2	2,5	12,7	11,7	46,7	8,0	974
O <sub>8</sub>	105	90	0,2	3,0	12,8	12,0	47,7	7,2	958

Der Einfluss der MgSO<sub>4</sub>-Einsatzmenge wurde auf den Vorversuch O<sub>7</sub> aufbauend untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 zusammengefasst. Nach GIERER (1987) wird die Selektivität der Sauerstoffstufe durch die Zugabe von MgSO<sub>4</sub> deutlich gesteigert. Eine Steigerung der MgSO<sub>4</sub>-Menge von 0,2% auf 0,4% und 0,6% bewirkte jedoch keine Verbesserung der Selektivität der Sauerstoffstufe. Ohne Zusatz von MgSO<sub>4</sub> lag die Viskosität nur geringfügig niedriger. Die Zugabe von DTPMPA als Stabilisator zeigte keine positive Wirkung auf die Zellstoffviskosität.

**Tabelle 31: Sauerstoffbleiche des ASA-Fichtenzellstoffes: Einfluss der MgSO<sub>4</sub>-Einsatzmenge**

Versuch	DTPMPA [%]	Dauer [min]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	pH <sub>A</sub> [-]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [% ISO]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]
O <sub>9</sub>	-	90	-	2,5	12,8	11,9	48,0	7,5	950
O <sub>10</sub>	-	90	0,4	2,5	12,7	11,8	47,4	7,5	970
O <sub>11</sub>	-	90	0,6	2,5	12,7	11,9	46,9	7,6	979
O <sub>12</sub>	0,05	90	0,2	2,5	12,7	12,0	48,4	7,6	948

### 3.8.1.2 Optimierung der Bleichbedingungen in der OP-Bleichstufe

Die Kombination von Sauerstoff und Peroxid in einer Bleichstufe besitzt einen positiven Effekt auf die Delignifizierung und die Weißgradentwicklung (PARATHASARATY et al. 1990). Um die Übergangsmetallionen aus dem Zellstoff zu entfernen, wurde eine Q-Stufe mit Einsatz von 0,2% DTPA durchgeführt (3% Stoffdichte, 60°C, 30 Minuten). Nach LAPIERRE et al. (2000) werden in der Q-Stufe von Nadelholz-Kraftzellstoffen ca. 60% des Eisens, 85% des Mangans, aber auch 50% des Magnesiums ausgewaschen. Für die O-Stufe in großer Charge wurden die Bedingungen des Vorversuches O<sub>7</sub> gewählt. Hierbei wurde eine Kappazahl von 7,7 und eine Viskosität von 983 ml/g (**Tabelle 32**) erhalten. Im Anschluss an die Q-Stufe erfolgte die Optimierung der OP-Bleichstufe. Die Versuchsreihen sind in **Tabelle 32 bis Tabelle 34** aufgelistet.

In den Versuchen **OP<sub>1</sub> bis OP<sub>8</sub>** (**Tabelle 32**) wurde der Einfluss der NaOH-, der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und der DTPMPA-Einsatzmenge untersucht. In den Versuchen **OP<sub>9</sub> bis OP<sub>16</sub>** (**Tabelle 33**) wurde zusätzlich die Bleichdauer variiert. In **Tabelle 34 (Versuche OP<sub>17</sub>-OP<sub>24</sub>)** sind die Ergebnisse der bei 105°C durchgeführten OP-Stufen zusammengefasst. Durch die Erhöhung der Chemikalieneinsatzmengen, der Bleichdauer und der Temperatur wurden die Bleichbedingungen mit dem Ziel verschärft, eine weitgehende Reduzierung der Kappazahl bei geringem Verlust an Viskosität zu erreichen.

**Tabelle 32: OP-Stufe: Einfluss der Einsatzmengen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH und DTPMPA (150 Minuten bei 95°C)**

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	DTPMPA [%]	pH <sub>A</sub> [-]	pH <sub>E</sub> [-]	Restperoxid [%]	Weißgrad [% ISO]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]
O	105	* 90	0,2	2,5	-	-	12,9	11,6	-	44,9	7,7	983
Q <sub>1</sub>	60	30	-	-	-	0,2**	5,3	5,8	-	47,8	8,0	1004
OP <sub>1</sub>	95	150	-	1,2	1,0	-	11,5	12,0	1,3	69,25	5,8	945
OP <sub>2</sub>	95	150	0,2	1,2	1,0	-	11,5	11,1	2,5	70,37	5,5	957
OP <sub>3</sub>	95	150	0,2	1,2	1,0	0,05	10,2	10,2	11,2	75,38	5,3	941
OP <sub>4</sub>	95	150	0,2	1,2	1,0	0,05	9,8	8,0	27,4	75,60	5,7	929
OP <sub>5</sub>	95	150	0,2	1,2	0,6	0,05	11,9	11,0	4,2	70,41	5,9	931
OP <sub>6</sub>	95	150	0,2	1,8	0,6	0,05	12,2	11,8	-	67,83	5,9	885
OP <sub>7</sub>	95	150	0,2	1,2	0,8	0,05	11,7	10,4	9,4	74,45	5,5	923
OP <sub>8</sub>	95	150	0,2	1,8	0,8	0,05	12,0	11,5	-	70,06	5,6	882

OP<sub>4-8</sub>: 1. MgSO<sub>4</sub> + DTPMPA + H<sub>2</sub>O, 2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, 3. NaOH + H<sub>2</sub>O

\*OP<sub>3</sub>: abweichende Reihenfolge der Chemikaliengabe: 1. MgSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, 2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + DTPMPA + H<sub>2</sub>O, 3. NaOH + H<sub>2</sub>O

\*\* In der Q-Stufe wurde DTPA statt DTPMPA als Komplexbildner verwendet.

Die einzelnen Prozessparameter haben einen direkten Einfluss auf die Zellstoffeigenschaften. Zusätzlich werden die Wirkungen der einzelnen Parameter durch die Variation der übrigen Parameter verstärkt oder abgeschwächt. Aus der Vielzahl der Variationen lassen folgende Ergebnisse zusammenfassen:

**NaOH-Einsatzmenge:** Der Einfluss der NaOH-Einsatzmenge wurde in den Versuchen OP<sub>5</sub> bis OP<sub>12</sub>, sowie OP<sub>17</sub> bis OP<sub>20</sub> untersucht. Durch die Alkalinität der Bleichlösung wird die Dissoziation des Peroxids zu Perhydroxylanionen (OOH<sup>-</sup>) gesteuert (LACHENAL 1995). Die Überschreitung der optimalen NaOH-Einsatzmenge führt jedoch zur Reduzierung der Viskosität und zur Vergilbung des Zellstoffes (KUCZYNSKI et al. 1988). In den **Versuchen OP<sub>5</sub> bis OP<sub>8</sub> (Tabelle 32)** wurde der Einfluss der NaOH-Menge in Abhängigkeit von der Peroxideinsatzmenge untersucht. Die Erhöhung des NaOH-Einsatzes von 1,2% auf 1,8% bewirkte keine Verbesserung der Delignifizierung. Bei vollständigem Peroxidverbrauch wurde die Viskosität um ca. 50 ml/g und der Weißgrades um 3 bis 4 Punkte verringert. Auch durch Steigerung der Peroxideinsatzmenge von 0,6% auf 0,8% konnte keine Verbesserung der Delignifizierung erreicht werden. In den Versuchen **OP<sub>9</sub> bis OP<sub>12</sub> (Tabelle 33)** wurde ebenfalls keine Verbesserung der Delignifizierung durch die Erhöhung der NaOH-Einsatzmenge erzielt. Erst in Verbindung mit einer Verlängerung der Bleichdauer und einer Erhöhung des Peroxideinsatzes wurde die Kappazahl auf 5,0 verringert.

In den Versuchen **OP<sub>17</sub> bis OP<sub>20</sub> (Tabelle 34)** wurde der Einfluss der NaOH-Einsatzmenge bei 105°C untersucht. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 105°C nahm der Weißgrad deutlich ab, was auf den nahezu vollständigen Peroxidverbrauch zurückgeführt werden kann. Erst die Erhöhung der Peroxideinsatzmenge auf 2,0% in Versuch OP<sub>20</sub> bewirkte die Anhebung des Weißgrades auf 75,6% ISO. Im Vergleich der Versuche OP<sub>17</sub> und OP<sub>20</sub> führte die Steigerung der Chemikalieneinsatzmenge zu einem Viskositätsverlust von ca. 50 ml/g bei gleicher Kappazahl und gleichem Weißgrad. Somit ergaben sich die besten Ergebnisse bezüglich des Verhältnisses von Delignifizierung zu Viskositätsminderung bei einer NaOH-Einsatzmenge von 1,2%. Der höchste Weißgrad wurde jedoch mit 180 Minuten Bleichdauer in Versuch OP<sub>12</sub> erzielt. Hierbei wurden 1,8% NaOH eingesetzt.

**Peroxideinsatzmenge:** Der Einfluss der Peroxideinsatzmenge wurde in den Versuchen OP<sub>5</sub> bis OP<sub>12</sub> sowie OP<sub>17</sub> bis OP<sub>20</sub> untersucht. Die Variation der Peroxideinsatzmenge war mit der Variation der NaOH-Einsatzmenge gekoppelt. Die Bildung des Perhydroxylanions als bleichaktives Agens ist von der Temperatur und der NaOH-Einsatzmenge abhängig (LACHENAL 1995). Hierbei ist es erforderlich, dass nach der Beendigung der Bleichstufe noch ein ausreichend hoher Gehalt an Restperoxid im Bleichfiltrat vorliegt. Somit muss die OP-Stufe sowie die nachfolgende P-Stufe immer als Überschussbleiche durchgeführt werden. Im Vergleich der Versuche **OP<sub>5</sub> und OP<sub>7</sub>** sowie der Versuche **OP<sub>6</sub> und OP<sub>8</sub>** ergab die Erhöhung der Peroxideinsatzmenge von 0,6 auf 0,8% eine Anhebung des Weißgrades um ca.

vier Punkte verbunden mit einer Verringerung der Kappazahl. Die Viskosität wurde hierbei nur geringfügig reduziert. In den Versuchen **OP<sub>9</sub> bis OP<sub>12</sub>** wurde durch die schrittweise Erhöhung der Peroxideinsatzmenge ebenfalls eine Steigerung des Weißgrades bei geringen Viskositätsverlusten erzielt. Im Vergleich der Versuche **OP<sub>19</sub> und OP<sub>20</sub>** wurde der Weißgrad durch die Erhöhung des Peroxideinsatzes von 1% auf 2% um 4,4 Punkte gesteigert. Die NaOH-Einsatzmenge wurde hierbei konstant gehalten. Die Versuche zeigen, dass sich ein erhöhter Peroxideinsatz positiv auf die Zellstoffeigenschaften auswirkt.

**DTPMPA-Einsatzmenge:** Um den stabilisierenden Effekt des DTPMPA aufzuzeigen, wurden Vergleichsversuche unter identischen Bedingungen mit und ohne DTPMPA-Zugabe durchgeführt. Nach KUCZYNSKI et al. (1988) kann die Einsatzmenge des Komplexbildners bei Verwendung von DTPMPA anstelle von DTPA um 50% reduziert werden. Im Vergleich der Versuche **OP<sub>2</sub> und OP<sub>3</sub>** wurde durch den Einsatz von 0,05% DTPMPA eine Weißgradsteigerung von ca. 5 Punkten erzielt. Der Restperoxidgehalt stieg hierbei von 2,5% auf 11,2% an. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Peroxidzerfall durch die DTPMPA-Zugabe während der Bleiche deutlich reduziert wurde. Dadurch steht das Peroxid als wirksames Bleichagens über den gesamten Zeitraum der Bleichstufe in ausreichender Menge zur Verfügung. In den Versuchen **OP<sub>13</sub> bis OP<sub>15</sub>** wurde der Einfluss der DTPMPA-Menge ohne Zugabe des MgSO<sub>4</sub> untersucht. Die Einsatzmenge wurde von 0% bis 0,1% erhöht. Durch diese Erhöhung wurde der Weißgrad von 64% ISO auf 73% ISO gesteigert. Im Vergleich der Versuche **OP<sub>21</sub>, OP<sub>23</sub> und OP<sub>24</sub>** wurde dieser Effekt auch bei 105°C nachgewiesen. Die Versuche belegen, dass auf eine DTPMPA-Zugabe in der OP-Stufe nicht verzichtet werden sollte.

**Bleichtemperatur:** In den Versuchsreihen zur OP-Bleichstufe wurden Bleichtemperaturen von 95°C und 105°C verwendet. Durch die Anwendung von hohen Temperaturen und hohen Drücken wird die Delignifizierung gesteigert (TROUGHTON et al. 1994, LACHENAL 1995). Die Verschärfung der Bleichbedingungen führt jedoch durch die thermische Zersetzung des Peroxids zu einem verstärkten Kohlenhydratabbau (GRATZL 1987). Der Vergleich von Versuche **OP<sub>3</sub> und OP<sub>17</sub>** zeigt, dass die Steigerung der Temperatur um 10°C, bei sonst identischen Versuchsbedingungen, keinen Vorteil bezüglich Weißgrad und Delignifizierung erbringt. Insgesamt bewirkte die Temperatursteigerung einen erhöhten Viskositätsverlust im Verhältnis zur erzielten Kappazahl und dem damit verbundenen Weißgrad.

**Bleichdauer:** In den Versuchen **OP<sub>9</sub> bis OP<sub>12</sub>** wurde der Einfluss der Bleichdauer untersucht. Die Verlängerung der Bleichdauer von 150 auf 180 Minuten bewirkte in Versuch OP<sub>12</sub> eine Steigerung des Weißgrades auf 78,4% ISO. Die Viskosität nahm hierbei um ca. 20 ml/g ab. Im Vergleich des Versuches OP<sub>10</sub> mit Versuch OP<sub>9</sub> konnte bei gleichzeitiger Verringerung des NaOH- und des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einsatzes ebenfalls durch die Verlängerung der Bleichdauer eine

Weißgradsteigerung um 1,2% ISO verzeichnet werden. Aufgrund der schonenderen Bedingungen wurde die Viskosität nur minimal verringert. Die Entschärfung der Bleichbedingungen durch die Reduzierung der Chemikalienkonzentration konnte durch eine Verlängerung der Bleichdauer um 30 Minuten effektiv kompensiert werden.

**Tabelle 33: OP-Stufe: Einfluss der Einsatzmengen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH, DTPMPA und MgSO<sub>4</sub> (150 oder 180 Minuten bei 95°C)**

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	DTPMPA [%]	pH <sub>A</sub> [-]	pH <sub>E</sub> [-]	Restperoxid [%]	Weißgrad [% ISO]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]
OP <sub>9</sub>	95	180	0,2	1,2	1,0	0,05	-	10,4	28,7	75,6	5,3	910
OP <sub>10</sub>	95	150	0,2	1,5	1,5	0,05	-	11,1	43,7	76,8	5,2	915
OP <sub>11</sub>	95	150	0,2	1,8	2,0	0,05	-	11,3	16,2	77,7	5,2	911
OP <sub>12</sub>	95	180	0,2	1,8	2,0	0,05	-	11,1	23,7	78,4	5,0	890
OP <sub>13</sub>	95	150	-	1,2	1,0	-	11,6	11,5	2,5	64,0	6,8	966
OP <sub>14</sub>	95	150	-	1,2	1,0	0,05	11,6	10,5	18,1	72,4	5,6	943
OP <sub>15</sub>	95	150	-	1,2	1,0	0,10	11,7	10,4	16,2	73,0	5,8	938
OP <sub>16</sub>	95	150	0,1	1,2	1,0	0,05	11,5	10,2	24,9	72,7	6,0	929

**Tabelle 34: OP-Stufe bei 105°C**

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	DTPMPA [%]	pH <sub>A</sub> [-]	pH <sub>E</sub> [-]	Restperoxid [%]	Weißgrad [% ISO]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]
OP <sub>17</sub>	105	150	0,2	1,2	1,0	0,05	11,6	11,0	3,7	76,0	5,3	929
OP <sub>18</sub>	105	150	0,2	1,8	1,0	0,05	11,9	11,8	3,7	74,5	5,5	903
OP <sub>19</sub>	105	150	0,2	2,4	1,0	0,05	12,2	12,2	2,5	71,3	5,5	857
OP <sub>20</sub>	105	150	0,2	2,4	2,0	0,05	11,8	12,2	0,6	75,7	5,3	879
OP <sub>21</sub>	105	150	0,4	2,4	1,0	0,05	11,2	11,7	1,3	70,8	5,7	873
OP <sub>22</sub>	105	150	0,4	2,4	2,0	0,05	11,6	11,6	0,6	77,6	5,4	878
OP <sub>23</sub>	105	150	0,4	2,4	1,0	-	12,2	11,8	1,3	66,3	6	906
OP <sub>24</sub>	105	150	0,4	2,4	1,0	0,1	12,3	11,6	1,3	71,0	5,6	876
OP	95	200	0,2	1,8	2,0	0,05	11,3	11,4	15,2	78,7	4,9	879

Trotz der relativ geringen Viskosität von 890 ml/g wurden die Bedingungen des Versuches OP<sub>12</sub> zur Erzeugung einer Großcharge für die folgende Bleichstufe ausgewählt. Ausschlaggebend hierfür waren der hohe Weißgrad von 78,4% ISO und die niedrige Kappazahl von 5.

### 3.8.1.3 Optimierung der Bleichbedingungen in der P-Bleichstufe

In Anschluss an die OP-Stufe erfolgte eine weitere P-Stufe ohne zusätzliche Sauerstoffbeaufschlagung. Die Bleichdauer betrug 240 Minuten bei 90°C. In **Tabelle 35** sind die Ergebnisse der O/Q/OP/P-Bleichsequenz zusammengefasst. In den **Versuchen P<sub>1</sub> bis P<sub>4</sub>** wurde der Einfluss der NaOH- und der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge untersucht. Der höchste Weißgrad mit 87,2% ISO konnte bei einem Einsatz von 2,75% NaOH und 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erreicht werden. Von dieser Parameterwahl ausgehend wurde in den **Versuchen P<sub>5</sub> bis P<sub>8</sub>** der Einfluss der MgSO<sub>4</sub>-Einsatzmenge untersucht. Hierbei variierte die Einsatzmenge zwischen 0,1 und 0,4%. Das beste Verhältnis von Weißgrad zu Kappazahl und Viskosität wurde bei einem Einsatz von 0,3% MgSO<sub>4</sub> erreicht. Der Weißgrad betrug 87,9% ISO bei einer Kappazahl von 4,5 und einer Viskosität von 705 ml/g. Wegen des hohen Peroxidverbrauches wurde in den **Versuchen P<sub>9</sub> bis P<sub>12</sub>** die NaOH-Einsatzmenge reduziert. Durch diese Reduzierung ergaben sich jedoch keine deutlichen Verbesserungen in Bezug auf den Weißgrad. Mit abnehmendem NaOH-Einsatz verbesserte sich jedoch die Viskosität.

**Tabelle 35: P-Endbleiche des Fichten-ASA-Zellstoffes**

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	DTPMPA [%]	Anfangs-pH [-]	End-pH [-]	Restperoxid [%]	Weißgrad [% ISO]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]
Q/OP/P <sub>1</sub>	90	240	0,1	1,75	2	0,05	11,5	12,1	10,0	86,1	4,5	690
Q/OP/P <sub>2</sub>	90	240	0,1	2,25	3	0,05	11,5	12,2	7,1	87,2	4,1	652
Q/OP/P <sub>3</sub>	90	240	0,1	2,75	4	0,05	11,4	12,4	8,0	87,9	4,4	645
Q/OP/P <sub>4</sub>	90	240	0,1	3,25	5	0,05	11,4	12,5	4,7	88,3	4,4	651
Q/OP/P <sub>5</sub>	90	240	0,1	2,75	4	-	11,5	12,2	12	85,4	4,8	588
Q/OP/P <sub>6</sub>	90	240	0,2	2,75	4	0,05	11,5	12,3	9,0	88,1	4,5	670
Q/OP/P <sub>7</sub>	90	240	0,3	2,75	4	0,05	11,4	12,3	10,0	87,9	4,5	705
Q/OP/P <sub>8</sub>	90	240	0,4	2,75	4	0,05	11,4	12,2	14,8	87,7	4,6	684
Q/OP/P <sub>9</sub>	90	240	0,3	2,75	4	0,1	11,3	12,2	5,6	87,9	4,7	631
Q/OP/P <sub>10</sub>	90	240	0,3	2,25	4	0,05	11,2	12,0	9,5	88,1	4,7	671
Q/OP/P <sub>11</sub>	90	240	0,3	2	4	0,05	11,1	11,7	16,2	88,0	4,6	679
Q/OP/P <sub>12</sub>	90	240	0,3	1,75	4	0,05	10,9	11,2	20,6	87,3	4,6	706

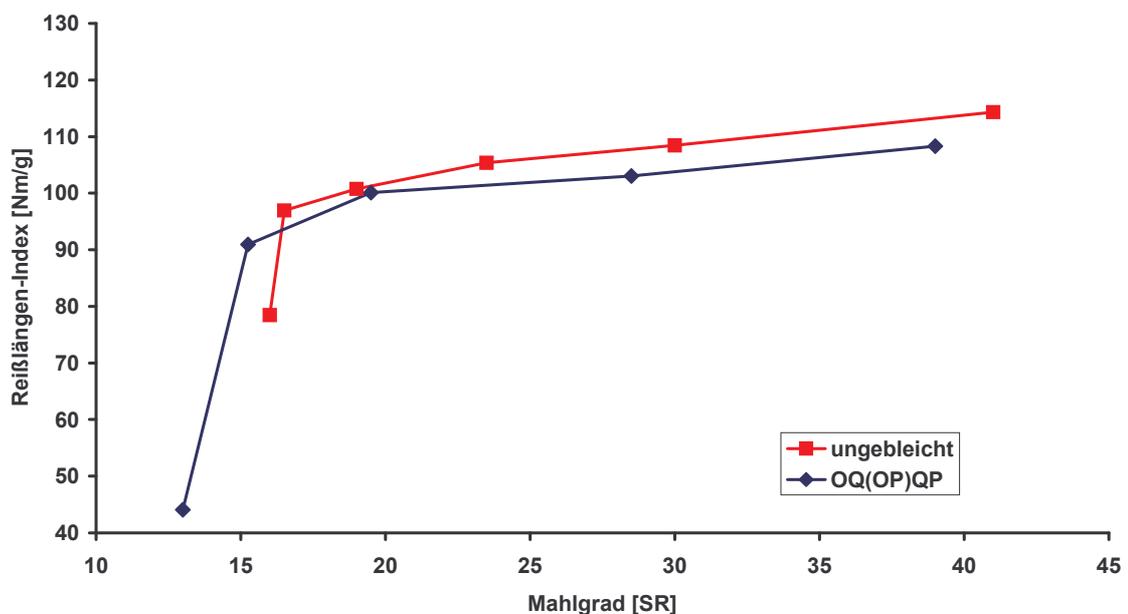
Aufgrund der relativ geringen Restperoxidmengen wurde den **Versuchen P<sub>13</sub> bis P<sub>15</sub>** eine weitere Q-Stufe vorgeschaltet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 36** zusammengefasst. Durch die Reduzierung der Temperatur in Versuch P<sub>15</sub> im Vergleich zum Versuch P<sub>7</sub> konnte eine Steigerung der Viskosität um 67 ml/g auf 771 ml/g bei einem Weißgrad von 88,6% ISO erreicht werden.

Dieses Ergebnis konnte bei der Endbleiche in größerer Charge für die Festigkeitsprüfungen reproduziert werden. Somit ist es möglich, einen ASA-Fichtenzellstoff in der Sequenz O/Q/OP/Q/P auf einen Weißgrad von 88,6% ISO mit einer Restkappazahl von 4,6 und einer Endviskosität von 770 ml/g zu bleichen. Dies zeigt, dass ASA-Zellstoffe eine gute Bleichbarkeit aufweisen.

**Tabelle 36: P-Endbleiche mit vorgeschalteter Komplexierungsstufe**

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	DTPMPA [%]	Anfangs-pH [-]	End-pH [-]	Restperoxid [%]	Weißgrad [% ISO]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]
Q/OP/Q/P <sub>13</sub>	90	240	0,3	2,75	4	0,05	11,4	12,3	17,2	89,0	4,3	749
Q/OP/Q/P <sub>14</sub>	90	240	0,3	2,25	4	0,05	11,3	12,4	6,2	89,0	4,5	756
Q/OP/Q/P <sub>15</sub>	85	240	0,3	2,75	4	0,05	11,4	12,5	12,0	88,6	4,7	771
Q/OP/P <sub>16</sub>	85	240	0,3	2,75	4	0,05	11,4	12,3	22,8	87,3	4,7	718
Q1/OP/Q2	60	30	-	-	-	-	5,2	5,6	-	-	-	-
Q/OP/Q/P <sub>17</sub>	85	240	0,3	2,75	4	0,05	11,3	12,4	10,0	88,6	4,6	770

In Abbildung 88 und Abbildung 89 sind die Festigkeiten des gebleichten Zellstoffes im Vergleich zum ungebleichten Ausgangszellstoff aufgetragen. Diese Abbildungen bestätigen, dass ASA-Zellstoffe hohe Festigkeiten aufweisen. Insbesondere die Reißlänge liegt auf hohem Niveau. Die Bleiche hatte nur einen geringen Verlust an Reißlänge zur Folge. Auch die Durchreißfestigkeit wurde in der Bleiche nur in geringem Maße verringert.



**Abbildung 88: Reißlängen des ASA- Fichtenzellstoffes in Abhängigkeit von Mahlgrad**

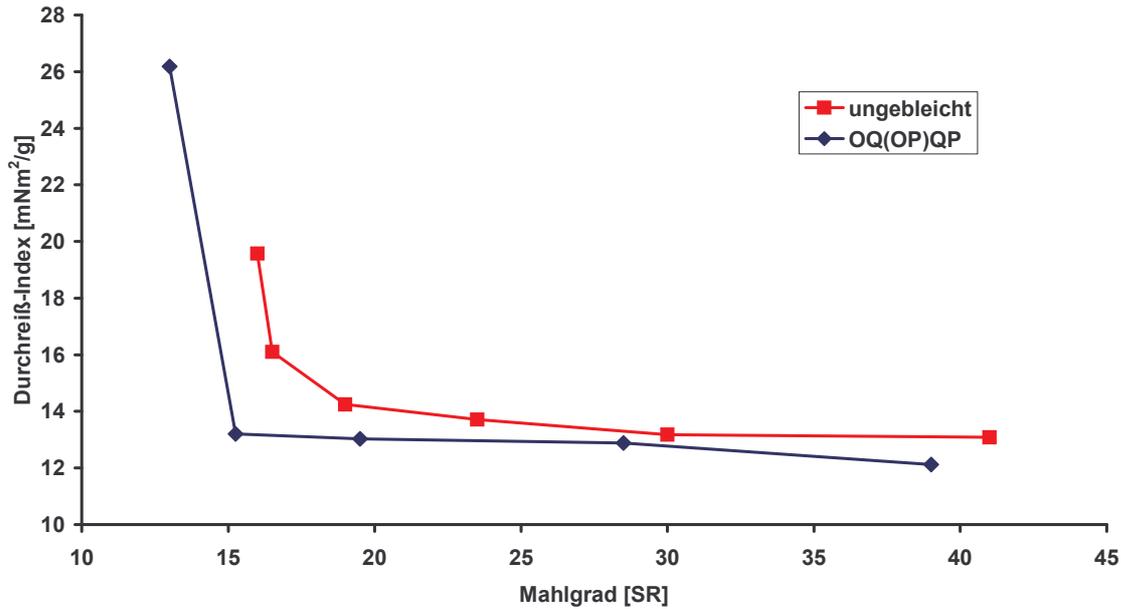


Abbildung 89: Durchreißfestigkeit des ASA- Fichtenzellstoffes in Abhängigkeit von Mahlgrad

### 3.8.2 Bleiche von ASA-Buchenzellstoffen

Für die Untersuchungen zur Bleiche von ASA-Buchenzellstoff wurde ein Zellstoff mit einer Kappazahl von 14,6 und einer Ausgangsviskosität von 1080 ml/g (**Tabelle 37**) verwendet. Die Aufschlussbedingungen entsprachen den Parametern der Kochung 50 (siehe Tabelle 56 im Anhang). Für die Zellstofferzeugung wurden zwei Kochungen mit jeweils doppelter Holzeinsatzmenge von 1200g durchgeführt. In Entsprechung zur Bleiche des Fichten-ASA-Zellstoffes wurde zunächst die Sauerstoffbleichstufe in 10g-Chargen optimiert, um Bleichbedingungen für die Sauerstoffstufe in größerer Charge festzulegen. Es sollten Bedingungen ausgewählt werden, die eine Delignifizierung des Zellstoffes auf eine Kappazahl unterhalb von 10 gewährleisten, damit eine TCF-Bleiche auf einen hohen Endweißgrad möglich ist.

#### 3.8.2.1 Optimierung der Bleichbedingungen in der O-Bleichstufe

In der **Tabelle 37** sind die Vorversuche aufgelistet, die mit variablem NaOH-Einsatz bei 10% und bei 20% Stoffdichte durchgeführt wurden. Eine Einsatzmenge von 2% Natronlauge war ausreichend, um eine Kappazahl unter 10 zu erzielen. Eine Erhöhung der NaOH-Einsatzmenge führte zu einer weiteren Kappazahlreduzierung, der Effekt war jedoch gering und mit einer deutlichen Viskositätsverringerung verbunden. Eine Erhöhung der Stoffdichte von 10 auf 20% (O<sub>5</sub>-O<sub>8</sub>) führt zu einer Intensivierung der Bleichreaktion. Es wurden

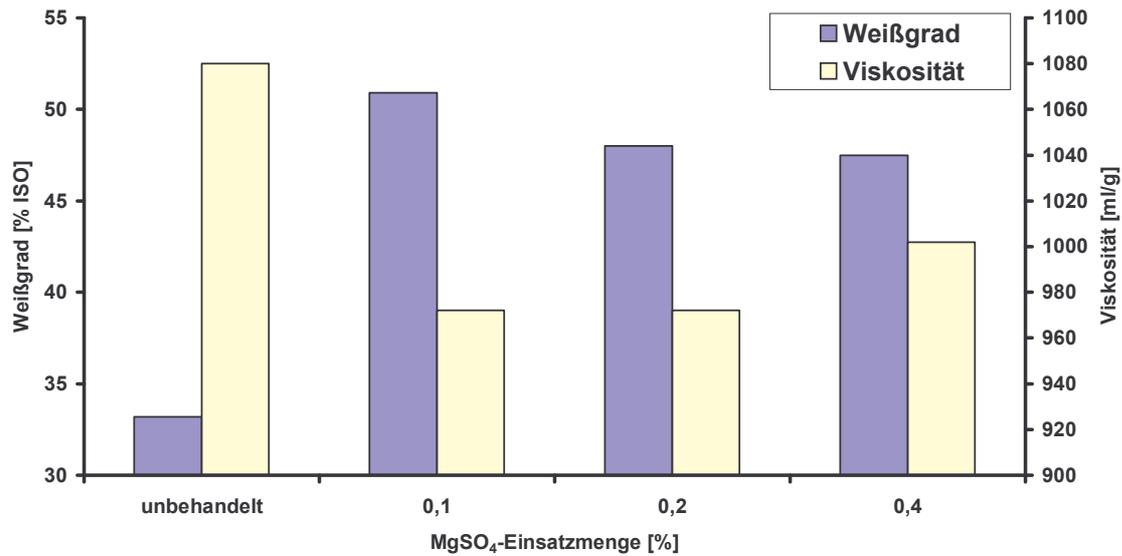
niedrigere Kappazahlen und höhere Weißgrade erhalten. Die Zellstoffviskosität wurde durch die Verschärfung allerdings verringert. Wie der Vergleich der Ergebnisse der Bleichversuche O<sub>4</sub> und O<sub>5</sub> verdeutlicht, war mit der Stoffdichteerhöhung keine Verbesserung der Selektivität der Bleichreaktion verbunden. Die Reaktionsschärfe wurde hingegen erhöht, wodurch Natronlauge eingespart werden konnte.

**Tabelle 37: Sauerstoffbleiche des Buchen-ASA-Zellstoffes: Effekt der NaOH-Einsatzmenge und der Stoffdichte**

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	Stoffd. [%]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	pH <sub>A</sub> [-]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißg. [%ISO]	Kappaz. [-]	Visk. [ml/g]
Ausg.	-	-	-	-	-	-	-	33,2	14,6	1080
O <sub>1</sub>	90	90	10	0,2	2,0	12,6	12,1	46,3	9,4	990
O <sub>2</sub>	90	90	10	0,2	2,5	12,7	12,4	47,1	9,3	981
O <sub>3</sub>	90	90	10	0,2	3,0	12,8	12,5	49,4	9,2	956
O <sub>4</sub>	90	90	10	0,2	3,5	12,9	12,7	48,0	9,1	938
O <sub>5</sub>	90	90	20	0,2	2,0	12,6	12,0	48,5	9,1	938
O <sub>6</sub>	90	90	20	0,2	2,5	12,7	12,2	50,9	8,8	886
O <sub>7</sub>	90	90	20	0,2	3,0	12,8	12,5	51,8	8,7	846
O <sub>8</sub>	90	90	20	0,2	3,5	12,9	12,6	50,8	8,5	823

konstant: Sauerstoffdruck: 0,6 MPa

In weiteren Versuchen zur Optimierung der Sauerstoffbleiche des ASA-Buchenzellstoffs wurde der Einfluss der NaOH- und der MgSO<sub>4</sub>-Einsatzmenge sowie der Temperaturerhöhung von 90°C auf 98°C bei einer konstanten Stoffdichte von 20% untersucht (Tabelle 38). Die Ergebnisse der Versuche O<sub>10</sub>-O<sub>12</sub> zeigten, dass eine Einsatzmenge von 1,5% NaOH bei 20% Stoffdichte ausreichend ist. Eine weitere Absenkung der NaOH-Einsatzmenge auf 1,0% (O<sub>9</sub>) bewirkte dahingegen bereits einen merklichen Kappazahlanstieg. Die Erhöhung der Zusatzmenge an MgSO<sub>4</sub> beeinträchtigte die Weißgradentwicklung, lieferte aber einen Viskositätsanstieg (Abbildung 90).



**Abbildung 90: Einfluss der MgSO<sub>4</sub>-Einsatzmenge auf den Weißgrad und die Viskosität in der O-Stufe**

Durch Erhöhung der Bleichtemperatur von 90°C auf 98°C wird die Sauerstoffdelignifizierung deutlich forciert, was aus den Ergebnissen der Versuche O<sub>13</sub>-O<sub>16</sub> hervorgeht. Verglichen mit den zuvor durchgeführten Versuchen bei niedrigerer Temperatur aber höherem Alkalieinsatz (Tabelle 38) werden bessere Bleichergebnisse erhalten. Die Verschärfung der Bleichreaktion über Erhöhung des NaOH-Einsatzes führt zu einer stärkeren Viskositätsabnahme und zu niedrigeren Weißgraden.

**Tabelle 38: Sauerstoffbleiche des Buchen-ASA-Zellstoffes: Effekt der NaOH-Einsatzmenge, der MgSO<sub>4</sub>-Dosierung und der Bleichtemperatur**

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	Stoffd. [%]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	pH <sub>A</sub> [-]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [%ISO]	Kappaz. [-]	Visk. [ml/g]
Ausg.								33,2	14,6	1080
O <sub>9</sub>	90	90	20	0,2	1,0	12,1	10,7	47,3	9,7	1020
O <sub>10</sub>	90	90	20	0,2	1,5	12,4	11,8	48,0	9,1	972
O <sub>11</sub>	90	90	20	0,1	1,5	12,4	12,0	50,9	8,9	972
O <sub>12</sub>	90	90	20	0,4	1,5	12,4	11,7	47,5	9,1	1002
O <sub>13</sub>	98	90	20	0,2	1,5	12,2	11,6	52,7	8,7	909
O <sub>14</sub>	98	90	20	0,4	1,5	12,2	11,3	51,0	8,8	942
O <sub>15</sub>	98	90	20	0,2	2,0	12,4	12,0	53,0	8,4	889
O <sub>16</sub>	98	90	20	0,4	2,0	12,4	11,9	54,2	8,1	909

konstant: Sauerstoffdruck: 0,6 MPa

Um eine größere Menge an sauerstoffvorgebleichten Zellstoff für die weiteren Bleichuntersuchungen zur Verfügung zu haben, wurde der ASA-Buchenzellstoff anschließend unter den Bedingungen des Vorversuchs O<sub>14</sub> in größerer Charge (4 x 120g) gebleicht und anschließend einer Komplexbildnerbehandlung mit 0,2% DTPA (3 x 150g) unterzogen (Tabelle 39).

**Tabelle 39: Sauerstoffbleiche und Q<sub>1</sub>-Stufe in einer Großcharge**

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	Stoffd. [%]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	DTPA [%]	pH <sub>A</sub> [-]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißg. [%ISO]	Kappaz. [-]	Visk. [ml/g]	Ausbeute [%]
Ausg.									33,2	14,6	1080	-
O <sub>17</sub>	98	90*	20	0,4	1,5	-	12,5	11,5	52,7	9,4	960	97,9
Q <sub>1</sub>	90	30	3	-	-	0,2	5,4	5,8	55,9	8,2	989	99,6

\*zuzüglich 30 min Aufheizzeit und konstantem Sauerstoffdruck von 0,6 MPa

Für die Bleichversuche in großen Chargen wurden größere Bleichautoklaven mit 2 Liter Füllvolumen verwendet. Wegen der längeren Aufheizdauer wurde die Bleichdauer um 30 Minuten verlängert. Die Q-Stufe zur Entfernung der Schwermetalle führte zu einer weiteren Reduzierung der Kappazahl sowie einem leichten Anstieg von Weißgrad und Viskosität.

### 3.8.2.2 Optimierung der Bleichbedingungen in der OP- und P-Bleichstufe

Im Anschluss an die erste Komplexbildnerstufe wurde eine peroxidverstärkte Sauerstoffstufe, eine zweite Q-Stufe sowie eine Peroxidendbleichstufe durchgeführt (Tabelle 40). Die Bedingungen der OP- und der P-Stufe wurden zunächst in Vorversuchen optimiert, dann wurde eine Bleiche mit großer Charge unter den optimierten Bedingungen vorgenommen. In der OP-Stufe konnte ein starker Weißgradanstieg um über 20 Weißgradpunkte erzielt werden, obwohl die Kappazahl nur um 1,4 Einheiten erniedrigt wurde. Die Q<sub>2</sub>-Stufe führte wiederum zu einem zusätzlichen Weißgradgewinn.

In der abschließenden Peroxidstufe mussten die Bleichbedingungen deutlich verschärft werden, um einen geforderten Weißgrad von mindestens 88% ISO zu erzielen. Hierdurch wurde die Zellstoffviskosität reduziert. Dennoch lag die Viskosität des endgebleichten Zellstoffs mit über 800 ml/g auf einem für TCF-gebleichte Zellstoffe sehr hohen Niveau. Die hohe Restkappazahl bei einem Weißgrad von 89% ISO lässt vermuten, dass der Zellstoff hohe Hexenuronsäure-Menge aufweist. Diese könnten durch eine heiße saure Wäsche,

möglicherweise kombiniert mit einer der Komplexbildnerstufen, hydrolysiert und herausgewaschen werden (VUORINEN et al. 1999).

**Tabelle 40: OP-, Q- und P-Stufe in einer Großcharge**

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	Stoffd. [%]	NaOH [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	Restper. [%]	DTPA [%]	pH <sub>A</sub> [-]	pH <sub>E</sub> [-]	Weig. [%ISO]	Kappaz [-]	Visk. [ml/g]	Ausb. [%]
OP	95	150*	12	1,8	2,0	58,0	-	11,4	11,0	80,7	6,8	932	98,6
Q	90	30	3	-	-	-	0,2	5,3	5,9	83,4	6,5	938	99,7
P	98	300	90	2,25	3,0	26,6	-	11,3	12,1	89,0	5,9	813	98,0

\*zuzüglich 30 min Aufheizzeit

OP-Stufe: 0,2 % MgSO<sub>4</sub>, 0,05 % DTPMPA, Sauerstoffdruck: 0,6 MPa

P- Stufe: 0,2 % MgSO<sub>4</sub>, 0,05 % DTPMPA

Diese Bleichergebnisse zeigen, dass auch die ASA-Buchenzellstoffe leicht bleichbar sind. Die Bleiche unter Anwendung der Bleichsequenz O/Q/OP/Q/P erfordert zwar recht drastische Bedingungen, vor allem in der P-Endbleichstufe, dennoch kann von einer leichten Bleichbarkeit im Vergleich zu Sulfatzellstoffen gesprochen werden, die sich mit einer derartigen Bleichsequenz nicht oder nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand auf einen akzeptablen Endweißgrad bleichen lassen.

In Abbildung 91 und Abbildung 92 werden die Reißlängen und die Durchreißfestigkeiten für den ungebleichten und den gebleichten ASA-Buchenzellstoff verglichen. Der ungebleichte Zellstoff weist ein hohes Festigkeitsniveau in Bezug auf die Reißlänge auf. Nach Mahlung in der Jokromhle auf einen Mahlgrad von etwa 30 liegt der Reißlängen-Index (tensile index) bei 90 Nm/g, was einer Reißlänge von über 9 km entspricht. Der gebleichte ASA-Buchenzellstoff zeigt eine wesentlich schnellere Mahlentwicklung als der ungebleichte Zellstoff. Die Reißfestigkeit liegt aber nahezu auf gleichem Niveau (Abbildung 91). Auch der Durchreiß-Index (tear index) liegt für einen Laubholzzellstoff auf hohem Niveau. Dieses bleibt auch nach der TCF-Bleiche erhalten (Abbildung 92).

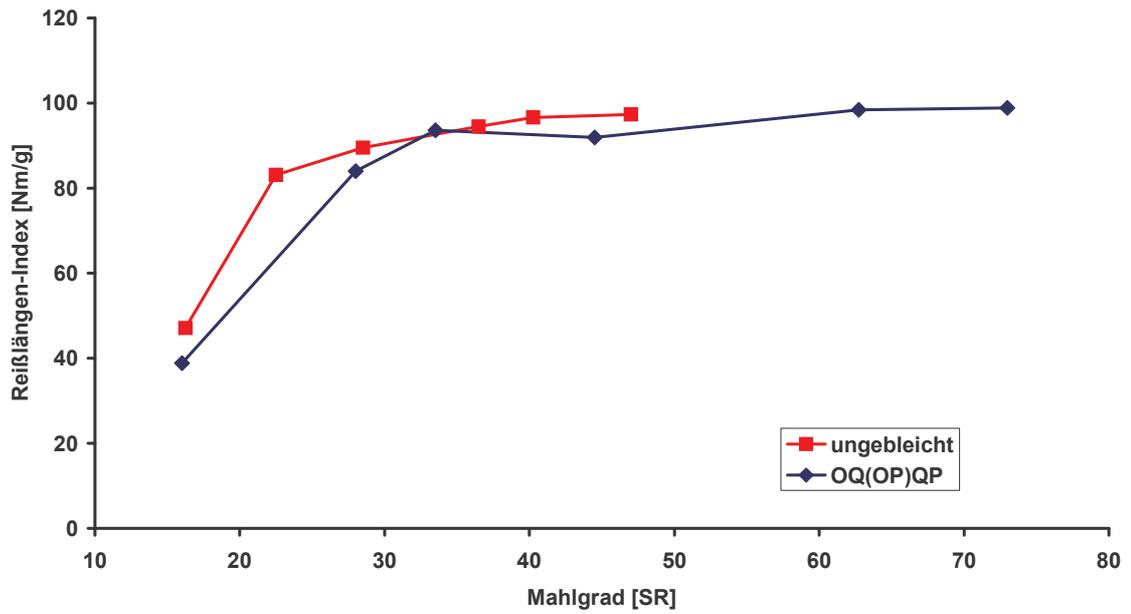


Abbildung 91: Entwicklung der Reißlänge des ASA-Buchenzellstoffes in Abhängigkeit vom Mahlgrad

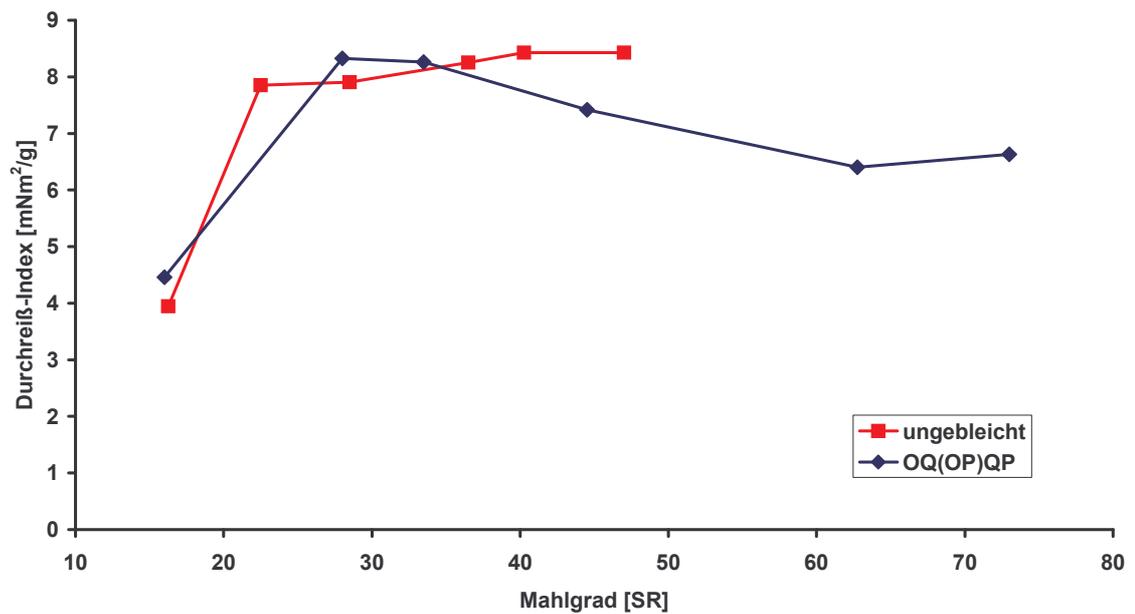


Abbildung 92: Entwicklung der Durchreißfestigkeit des ASA-Buchenzellstoffes in Abhängigkeit vom Mahlgrad

### 3.8.3 Bleiche von ASA-Eukalyptuszellstoffen

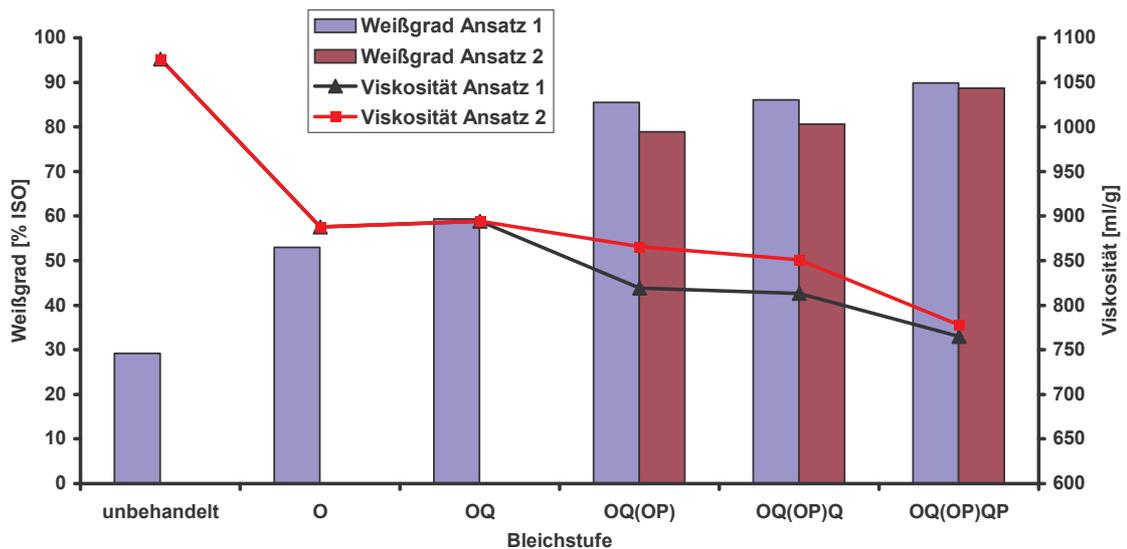
Analog zu den Bleichuntersuchungen an ASA-Fichten- und Buchenzellstoffen wurde die TCF-Bleiche von Eukalyptuszellstoffen untersucht. Hierbei wurde ebenfalls die O/Q<sub>1</sub>/OP/Q<sub>2</sub>/P-Bleichsequenz angewendet. Es wurde ein AS/AQ-Eukalyptuszellstoff mit einer Kappazahl von 16,2 und einer Ausgangsviskosität von 1076 ml/g verwendet. Der Aufschluss erfolgte analog der Kochung 2 (siehe Tabelle 28 im Abschnitt 3.6). In der Tabelle 41 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst. Ausgehend von einer 90-minütigen Sauerstoffstufe bei 95°C und 6 bar Druck erfolgte eine Q-Stufe unter Einsatz von 0,1% DTPA. In der O-Stufe wurde die Kappazahl von 16,2 auf 8,2 reduziert. Die Viskosität fiel hierbei auf 888 ml/g. Im Anschluss an die Q<sub>1</sub>-Stufe wurde das Bleichverhalten in zwei Bleichsequenzen mit unterschiedlicher Chemikaliendosierung untersucht. Im ersten Bleichansatz wurden höhere NaOH- und Peroxid-Einsätze in der OP-Stufe verwendet. In der P-Stufe wurden dahingegen mit 1,75% NaOH und 2% Peroxid geringere Chemikalienmengen eingesetzt. Im zweiten Ansatz wurden nur 1% NaOH und 0,5% Peroxid in der OP-Stufe verwendet. Die P-Endbleiche erfolgte jedoch bei einem NaOH-Einsatz von 2% und einer Peroxideinsatzmenge von 2,5%. Die Bedingungen der Q<sub>2</sub>-Stufe waren für beide Bleichansätze gleich.

**Tabelle 41: TCF-Bleiche von ASA-Eukalyptuszellstoffen**

Bleichsequenz	Zeit [min]	Temp. [°C]	DTPA [%]	DTPMPA [%]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	pH <sub>A</sub> [-]	pH <sub>E</sub> [-]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Verbr. [%]	Weißg. [% ISO]	Kappaz. [-]	Visko. [ml/g]
-											29,2	16,2	1076
O	90	95	-	-	0,4	2,5	12,2	12,2	-	-	53	8,2	888
OQ <sub>1</sub>	30	60	0,1	-	-	-	4,9	5,8	-	-	59,3	8	894
Ansatz 1:													
OQ <sub>1</sub> (OP <sub>1</sub> )	150	95	-	0,05	0,2	1,75	11,5	11,9	2	85	85,5	6,5	819
OQ <sub>1</sub> (OP <sub>1</sub> )Q <sub>2</sub>	30	60	0,1	-	-	-	5,2	5,5	-	-	86,1	6,3	813
OQ <sub>1</sub> (OP <sub>1</sub> )Q <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	240	90	-	0,05	0,3	1,75	11,3	12,1	2	81,3	89,9	5,8	765
Ansatz 2:													
OQ <sub>1</sub> (OP <sub>2</sub> )	150	95	-	0,05	0,2	1	11,7	11,2	0,5	60,1	78,9	6,8	866
OQ <sub>1</sub> (OP <sub>2</sub> )Q <sub>2</sub>	30	60	0,1	-	-	-	5,3	5,5	-	-	80,6	6,7	851
OQ <sub>1</sub> (OP <sub>2</sub> )Q <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	240	90	-	0,05	0,3	2	11,4	12,1	2,5	81	88,7	5,9	778

Die relativ scharfen Bedingungen in der OP-Stufe der ersten Bleichsequenz führten zu einem deutlichen Weißgradanstieg auf 85,5% ISO. Die Viskosität fiel hierbei jedoch auf 819 ml/g ab. In der P-Endbleichsequenz wurde der Weißgrad bis auf 89,9% ISO gesteigert. Dieser Weißgradanstieg um 4,4 Punkte war jedoch mit einem Abfall der Viskosität auf 765 ml/g verbunden. Die schonenderen Bedingungen der zweiten Bleichsequenz spiegeln sich in dem geringeren Weißgradanstieg der Zellstoffe wider. In der OP-Stufe stieg der Weißgrad auf 78,9% ISO und in der P-Endbleiche auf 88,7% ISO an. Aufgrund des geringen NaOH- und

Peroxideinsatzes in der OP-Stufe lag die Viskosität 50 Einheiten über der Zellstoffviskosität des ersten Bleichansatzes. Dieser Vorteil wurde jedoch nicht in der Endbleichstufe aufrechterhalten. Die Viskosität des gebleichten Zellstoffes aus dem zweiten Bleichansatz lag nur noch geringfügig über der Viskosität der Zellstoffe aus dem ersten Ansatz. In der Abbildung 93 ist die Entwicklung des Weißgrades und der Viskosität in Abhängigkeit vom angewandten Bleichansatz dargestellt.



**Abbildung 93: Entwicklung des Weißgrades und der Viskosität in der Bleiche von AS/AQ-Eukalyptuszellstoffen**

In Abbildung 94 und Abbildung 95 sind die Festigkeiten der AS/AQ-Eukalyptuszellstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad und der verwendeten Bleichsequenz dargestellt. Die Abbildungen verdeutlichen, dass durch die TCF-Bleiche der Zellstoffe nur ein geringer Festigkeitsverlust eintritt. Zusätzlich besteht nur ein geringer Unterschied zwischen den Festigkeiten unterschiedlich gebleichter Zellstoffe. Die Festigkeiten der beiden Zellstoffe sind bei einem Mahlgrad von 25 nahezu identisch. Bei höheren Mahlgraden liegen die Festigkeiten der Zellstoffe aus dem ersten Bleichansatz mit 2% Peroxideinsatz in der OP-Stufe fast auf gleichem Festigkeitsniveau wie die Festigkeiten des ungebleichten Zellstoffes. In den orientierenden Untersuchungen zur TCF-Bleiche von AS/AQ-Eukalyptuszellstoffen konnte somit gezeigt werden, dass eine Bleiche auf 89-90% ISO bei einer Viskosität von 765 ml/g möglich ist.

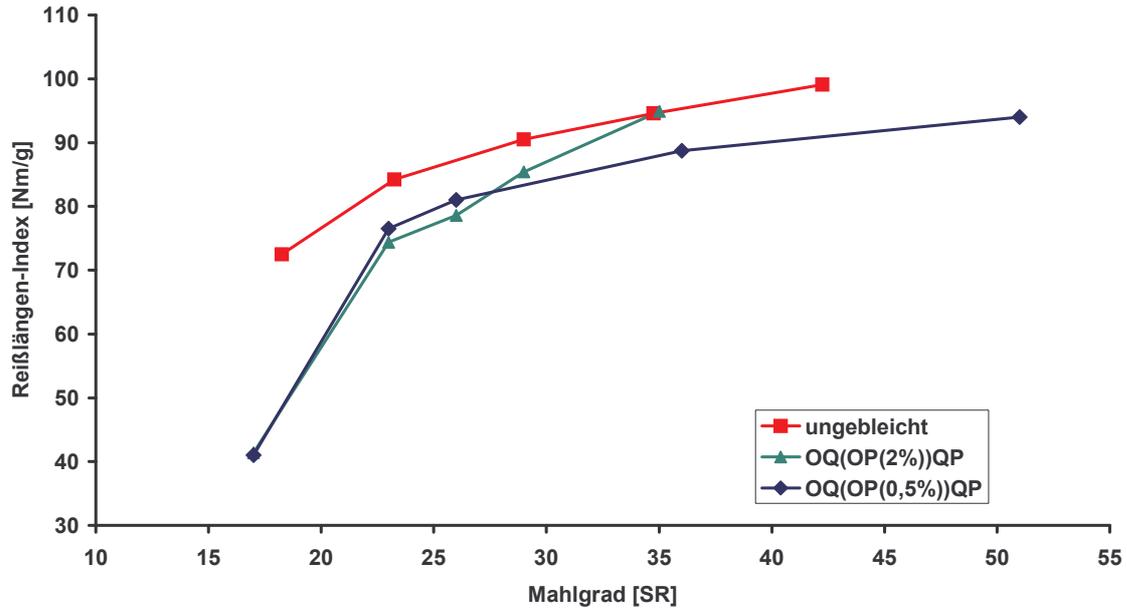


Abbildung 94: Entwicklung der Reißlänge von ungebleichten und gebleichten AS/AQ-Eukalyptuszellstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad

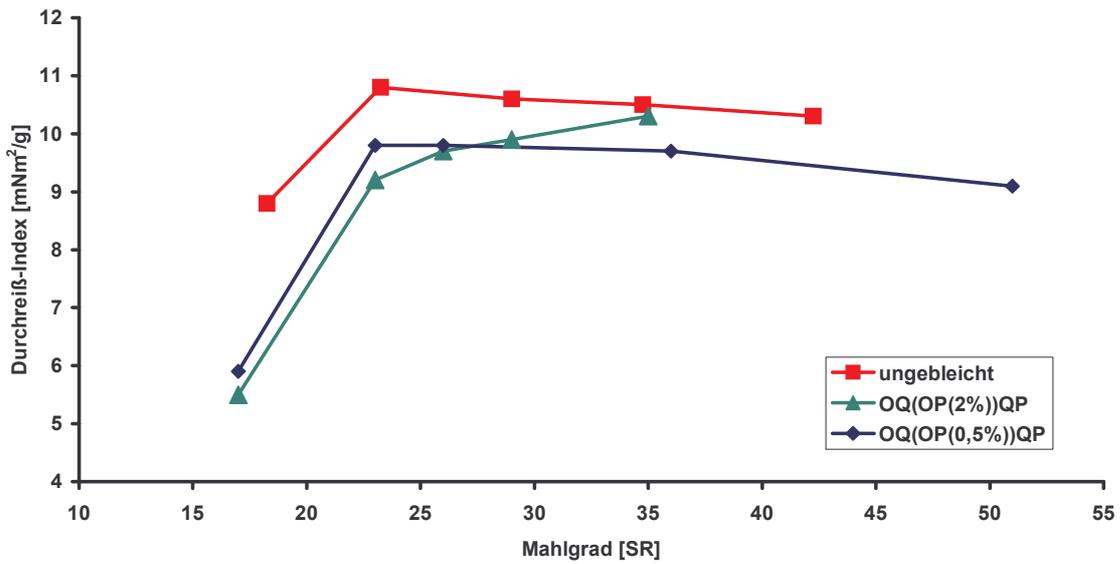


Abbildung 95: Entwicklung der Durchreißfestigkeit von ungebleichten und gebleichten AS/AQ-Eukalyptuszellstoffen in Abhängigkeit vom Mahlgrad

## **4 Experimenteller Teil - Material und Methoden**

### **4.1 Untersuchungen am Rohstoff**

Die für die Aufschlussuntersuchungen verwendeten Hackschnitzel wurden bei  $-18^{\circ}\text{C}$  eingelagert. Um eine Homogenisierung der Hackschnitzel zu erreichen, wurden diese mit der Hand über ein Sieb mit 2,5 mm Lochgröße sortiert. Hierdurch konnten Feinstoff, Eis, Rindenteile und Grobgut abgetrennt werden. Zur Überprüfung der Stoffdichte wurde anschließend eine Probe entnommen. Für die erste Versuchsreihe erfolgte dieser Arbeitsschritt direkt vor dem Aufschluss. Da es in den Lagerbehältern durch die Entnahme der Kochungschargen zur Entmischung der Hackschnitzel kam, wurde im zweiten Abschnitt der Untersuchungen jeweils die gesamte Hackschnitzelcharge gesiebt. Die gewonnene Fraktion wurde anschließend portioniert und erneut bei  $-18^{\circ}\text{C}$  eingelagert. Im Anschluss an die Sortierung wurden folgende Rohstoffanalysen durchgeführt:

#### **Aschbestimmung**

Der Aschegehalt wurde nach TAPPI T 211 om-93 bzw. TAPPI T 413 om-93 bestimmt.

#### **Extraktstoffgehalt**

Die Ermittlung des Extraktstoffgehaltes erfolgte durch Heißwasser- und Cyclohexan/Ethanol-Extraktion (2:1) in Anlehnung an TAPPI 204 om-88.

#### **Ligningehalt**

Der Ligningehalt wurde nach TAPPI 222 om-88 als Rückstand nach Klason bestimmt. Die Quantifizierung des säurelöslichen Lignins wurde nach TAPPI 250 (1976) vorgenommen. Der Gesamtligningehalt errechnet sich aus der Summe des säurelöslichen Lignins und des Klason-Lignins. Als Extinktionskoeffizient zur Berechnung des säurelöslichen Lignins wurde für das Fichtenholz 95,5 g/l und für das Buchenholz 110 g/l verwendet. Die Ligningehalte der Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf des ASA-Aufschlusses von Buchenholz wurden aus den Kappazahlen der Zellstoffe berechnet.

#### **Kohlenhydratzusammensetzung**

Die Bestimmung der Kohlenhydratzusammensetzung erfolgte in Anschluss einer Totalhydrolyse mit 72%-Schwefelsäure durch Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie (PULS 1982).

## Trockengehalt

Der Trockengehalt wurde nach 48-stündiger Trocknung bei  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank gravimetrisch bestimmt. Der Trockengehalt der Rohstoffproben wurde mittels Drillingsproben ermittelt.

## 4.2 Durchführung der Kochungen

Im ersten Versuchsabschnitt erfolgte der Aufschluss in einem Einstufenverfahren. Es wurde ein 7 Liter Drehkocher mit elektrischer Mantelheizung verwendet. In den Kochungen wurden 700 g atro (absolut trocken) Fichtenholz-Hackschnitzel eingesetzt. Die Hackschnitzel wurden vor dem Aufschluss 30 Minuten gedämpft. Der Aufschluss erfolgte bei einem Flottenverhältnis von 4:1 und Temperaturen zwischen  $175^\circ\text{C}$  und  $180^\circ\text{C}$ . Das Flottenverhältnis beschreibt das Gewichtsverhältnis von Aufschlusslösung, inklusive des im Holz vorliegenden Wassers, zur eingesetzten absolut trockenen (atro) Holzmasse. Die Aufheizzeit, inklusive Einregelung, betrug 90 Minuten. Das Aufheizen unter konstanter Last erfolgte nahezu linear. Die Aufschlussdauer wurde zwischen 60 und 240 Minuten variiert. Um den Einfluss der Aufschlussdauer auf die Zellstoffqualität zu untersuchen, wurde eine Schrittweite von 30 Minuten gewählt. Die Chemikalienmenge (berechnet als NaOH) lag zwischen 22,5% und 30% bezogen auf das Atro-Gewicht (absolut trocken) der eingesetzten Holzmenge. Das Chemikalienverhältnis, d.h. das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu NaOH deckte eine Spanne von 70/30 bis 30/70 ab. In den Aufschlüssen wurde AQ als Katalysator mit einer Einsatzmenge von 0,1% /atro Holz verwendet (Ausnahme siehe. Kapitel 3.3.5).

Im zweiten Abschnitt der Aufschlussversuche erfolgte der Holzaufschluss in zwei Kochern der Firma M/K-Systems. Diese 7 Liter-Kocher arbeiten mit stationärer Autoklave und Laugenzirkulation. Die Kocher werden durch einen digitalen Programmregler der Firma *Jumo* gesteuert. Die Aufschlusstemperatur wurde durch ein PT 100 Widerstandsthermometer gemessen. Das Temperaturprofil kann durch das Regelungssystem exakt geregelt werden. Somit ist der Verlauf der mehrstufigen Kochung sehr gut reproduzierbar. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, den Temperaturverlauf im Kocher durch einen Computer mitzulegen.

Die Aufschlüsse der zweiten Versuchsreihe wurden analog der ersten Versuchsreihe durchgeführt. Das Flottenverhältnis wurde durch die Zudosierung der zweiten NaOH-Charge von 4:1 auf 5:1 erhöht. In den Reihenuntersuchungen zum Aufschluss von Fichte, Kiefer und Buche wurde auf die Maximalbefüllung des Kochers verzichtet, da aufgrund der unterschiedlichen Schüttvolumina die Füllmenge und die hieraus resultierende Chemikalienzusammensetzung bei jedem Versuch unterschiedlich ausfiel. Vielmehr wurden die Holzeinsatzmengen konstant gehalten. Hierdurch lagen in jedem Versuch gleiche

Laugenmengen vor, wodurch die Reproduzierbarkeit der Versuche erhöht wurde. Eine Ausnahme hiervon war die Buchenversuchsreihe mit einem Flottenverhältnis von 3,5:1 (siehe Abschnitt 3.5.3.4). Die Versuchstemperatur variierte zwischen 145°C und 175°C. Im Anschluss an die Kochung wurde eine Ablaugenprobe genommen und der pH-Wert bestimmt. Die Einlagerung der Ablaugen erfolgte bei -18°C.

Das erhaltene Kochgut wurde gewaschen, in einem Labor-Pulper zerfasert und anschließend in einem Schlitzsortierer mit 0,15 mm Schlitzbreite in Gut- und Grobstoff (Splitter) sortiert. Die Aufarbeitung des Kochgutes der Untersuchungen zum Zeitlichen Verlauf des ASA-Aufschlusses wurde um eine Lagerung in dest. H<sub>2</sub>O erweitert. Es wurde hierbei nach folgendem Schema aufgearbeitet:

1. 10 Minuten im Siebkorb mit kaltem Wasser waschen und anschließend für 10 Minuten abtropfen lassen.
2. Kochgut in ein Behältnis mit destilliertem Wasser überführen und 24 Stunden einlagern.
3. Nach 24 Stunden vorsichtig in ein Sieb überführen und 10 Minuten abtropfen lassen. Falls möglich zu Zellstoff aufarbeiten.

### **4.3 Untersuchungen am Zellstoff**

Die Aufschluss- und Bleichergebnisse wurde anhand folgender Untersuchungen am Zellstoff bewertet:

- Ausbeute
- Kappazahl
- Grenzviskosität
- Weißgrad
- Kohlenhydratzusammensetzung
- Physikalische Zellstoffeigenschaften

Bei den Untersuchungen handelt es sich um standardisierte Verfahren, die für alle Proben identisch ausgeführt wurden.

#### **Ausbeute**

Die Ausbeute ist der prozentuale Anteil der Masse des Aufschlussgutes von der eingesetzten Masse des Holzes. Die Massen beziehen sich auf absolut trockene Massen. Das Aufschlussgut setzt sich aus Gutstoff und Splintern zusammen. Der Feststoffgehalt wurde nach 24-stündiger

Trocknung bei  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank gravimetrisch bestimmt. Der Trockengehalt des Gutstoffes wurde mittels Drillingsproben, der Trockengehalt der Splitter durch die Trocknung der gesamten Splittermenge ermittelt. Die Nettoausbeute (ligninfreie Ausbeute) errechnet sich aus der Differenz zwischen faktorisierte Kappazahl und Gesamtausbeute. Hierzu wurde die Kappazahl der Zellstoffe mit dem Faktor 0,15 multipliziert. Durch die Angabe der Nettoausbeute ist der direkte Vergleich des Holocellulosegehaltes verschiedener Zellstoffe möglich.

### **Kappazahl**

Die Kappazahl ist ein Maß für den Restligningehalt des Zellstoffes. Die Bestimmung erfolgte nach Zellcheming-Vorschrift IV/37/80 in einer semiautomatischen Titrieranlage der Firma Merck.

### **Grenzviskosität**

Die Grenzviskosität (im Folgenden nur Viskosität genannt) wurde nach Zellcheming-Vorschrift IV/36/61 in einer Kupferethyldiamin-(Cuen)-Lösung mittels Kapillarviskosimeter gemessen. Die Viskosität des Zellstoffes ist ein Maß für den durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP-Wert) der Cellulose. Der DP-Wert wird im Holzaufschluss durch Angriff der Chemikalien auf die Cellulose verringert. Über die Viskosität des Zellstoffes kann eine Aussage über die Selektivität des Aufschlusses getroffen werden. Zusätzlich ermöglicht die Viskosität eine Aussage über das zu erwartende Festigkeitspotential der Zellstoffe.

### **ISO- Weißgrad, Lichtstreuungskoeffizient und Opazität**

Der ISO- Weißgrad wurde nach SCAN C 11:75, der Lichtstreuungskoeffizient nach SCAN C 26:76 und die Opazität nach Zellcheming-Vorschrift VI/I/66 mittels eines Elrepho 2000 der Firma Datacolor ermittelt. Der Lichtstreuungskoeffizient und die Opazität wurden an den für die Festigkeitsbestimmungen hergestellten Prüfblättern gemessen.

### **Festigkeiten**

Um die Festigkeitseigenschaften der Zellstoffe zu untersuchen, wurde der Zellstoff in einer Jokro-Mühle gemahlen. Die Mahldauer betrug einheitlich 0, 15, 30, 45, 60 und 75 Minuten. Anschließend wurden auf einem Labor-Blattbildner der Firma Frank Prüfblätter erstellt. Die Prüfblattherstellung erfolgte nach Zellcheming-Vorschrift V/8/76 und die Mahlung gemäß Zellcheming-Vorschrift V/3/62.

Diese Prüfblätter wurden auf folgende Eigenschaften untersucht:

- 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
- Die Berechnung von Tensile-/ Tear-/ Burst-Index erfolgte gemäß TAPPI 220 sp-96

An einigen ausgewählten Proben wurden zusätzlich die Zuckerzusammensetzung und der Klasonligningehalt bestimmt.

#### **4.4 Analyse der Ablauge**

Die Ablaugenproben wurden direkt nach dem Abkühlvorgang des Kochers genommen. Im Anschluss an die pH-Wertmessung wurden die Proben bei  $-18^{\circ}\text{C}$  eingelagert.

##### **pH-Wert**

Der pH-Wert der Ablaugen wurde mit einem pH-Meter pH 330 der Firma WTW gemessen.

##### **Gehalt an Natriumhydroxid und Natriumcarbonat**

Die Titration von freiem Natriumhydroxid und Natriumcarbonat erfolgte mit einem Titrationsapparat *Titronic T 110* der Firma Schott. Die Bestimmung wurde in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurden 2 ml Ablauge mit 25 ml deionisiertem Wasser verdünnt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 1 ml 1 molarer NaOH auf ca. 13 angehoben. Anschließend wurde mit 0.1 molarer HCl gegentitriert. Durch die erste Titration wurde der Gesamtalkaligehalt ermittelt. Im zweiten Schritt wurde vor der Titration 2 ml 1 molare  $\text{BaCl}_2$  Lösung zugegeben. Durch die Zugabe des Bariumchlorids wurden Bariumcarbonat und Bariumsulfid ausgefällt. Der pH-Wert musste auf ca. pH 13 angehoben werden, damit vor dem Ausfällen sämtliches Hydrogencarbonat in Carbonat übergeführt wird. Durch die zweite Titration konnte somit der Natriumhydroxidgehalt der Proben bestimmt werden. Durch Differenzbildung zwischen beiden Titrationsen konnte der Natriumcarbonatgehalt in den Ablaugen berechnet werden.

#### **4.5 Durchführung der Bleiche**

Die Bleichversuche wurden an Fichten-, Eukalyptus- und Buchen-Zellstoffen durchgeführt. Als Ausgangszellstoffe wurden Zellstoffe aus optimierten Kochungen verwendet. Es wurde die Bleichsequenz O/Q<sub>1</sub>/OP/Q<sub>2</sub>/P verwendet. Für alle Bleichstufen wurde in der Bleichflotte und zur anschließenden Wäsche deionisiertes Wasser verwendet. Im Anschluss an die Bleiche wurde der Zellstoff auf eine Stoffdichte von ca. 34% zentrifugiert, manuell gepulft, in Polyethylenbeutel verschweißt und bei ca.  $5^{\circ}\text{C}$  eingelagert.

##### **Sauerstoffstufe (O)**

Die Sauerstoffstufen wurden in 200 ml bzw. 2 Liter-Autoklaven durchgeführt. Diese mit Teflon ausgekleideten Autoklaven wurden in einem Silikonölbad beheizt. Die

Durchmischung der Zellstoffe erfolgte durch eine Rotation der Autolaven um die Y-Achse. Der Zellstoff wurde vor der Befüllung der Autoklaven mit den Chemikalien und dem Verdünnungswasser gemischt. Das Magnesiumsulfat und die Natronlauge wurden getrennt zugemischt, um einer Ausfällung des  $\text{MgSO}_3$  vorzubeugen. Nach dem Einmischen der Chemikalien erfolgte eine pH-Wert Messung. Anschließend wurde der Bleichansatz in die Autoklaven überführt und Sauerstoff mit 0,6 MPa Druck eingeleitet. Ein Teil des Bleichfiltrates wurde nach Beendigung des Versuches abgepresst und zur Bestimmung des End- pH-Wertes verwendet.

### **Komplexbildnerstufe (Q)**

Zur Komplexierung und Auswaschung der in Zellstoff vorhandenen Übergangsmetallionen wurden die zu bleichenden Zellstoffe bei 3% Stoffdichte mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 5,0 - 5,5 angesäuert. Anschließend wurde 0,2 % DTPA als Komplexbildner zugegeben. Die Komplexbildnerstufe wurde in verschweißten Polyethylenbeuteln im Wasserbad bei einer Temperatur von 60°C für 30 Minuten durchgeführt.

### **Peroxidstufe (P)**

Die Vorversuche der Peroxidstufe wurden mit 5g atro Stoffchargen und einer Stoffdichte von 12% durchgeführt. Die Optimalbedingungen wurden anschließend in einer P-Stufe mit 120g atro Zellstoff angewendet. Hierzu wurde der Zellstoff in Polyethylenbeuteln eingewogen und schrittweise mit den Bleichchemikalien vermischt. Nach jeder Zudosierung wurden die Chemikalien gründlich eingemischt. Die Bleiche wurde im temperierten Wasserbad unter Schütteln bei einer Temperatur von 85-90°C durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte analog der Sauerstoffstufe. Zusätzlich wurde der Restperoxidgehalt im Filtrat bestimmt.

### **Sauerstoffverstärkte Peroxidstufe (OP)**

Bei der peroxidverstärkten Sauerstoffstufe wurden zusätzlich zu den Bedingungen der Sauerstoffstufe Wasserstoffperoxid zugesetzt. Im Anschluss wurde der Restperoxidgehalt im Filtrat bestimmt.

### **Bestimmung des Restperoxidgehaltes**

Der Restperoxidgehalt der Bleichfiltrate aus den O- und OP-Stufen wurde iodometrisch bestimmt. Hierbei wurde Ammoniummolybdat als Katalysator und Stärke als Indikator verwendet.

## **4.6 UV-spektroskopische Untersuchungen**

Die Identifizierung und Charakterisierung der phenolischen Inhaltsstoffe erfolgte an den Universal-Mikrospektralphotometern UMSP I (UV-Mikrofotografie) und UMSP 80 (Punktanalysen und Flächen-Scanning-Aufnahmen) der Firma ZEISS an 1µm dicken

Semidünnschnitten. Mit Hilfe der Universalmikrospektralphotometrie können sowohl Untersuchungen des Reaktionsgewebes als auch topochemische Analysen auf subzellulärer Ebene durchgeführt werden.

### **Präparation des Probenmaterials für die UV-spektroskopischen Analysen**

Für die UV-spektroskopischen Untersuchungen wurden Proben der Delignifizierungsreihe verwendet (siehe Abschnitt 3.3.1). Im Anschluss an die Aufarbeitung des Kochgutes (Abschnitt 4.2) wurden repräsentative Proben für die UV-spektroskopischen Untersuchungen ausgewählt. Die Herstellung der Semidünnschnitte erfolgt nach dem Präparationsverfahren für die Elektronenmikroskopie. Kleine Holzproben ( $1'1'5 \text{ mm}^3$ ) wurden mit einer Rasierklinge aus den zu untersuchenden Bereichen herauspräpariert. Die Proben wurden in einem Exsikkator für drei bis fünf Tage vorgetrocknet, in einer Acetonreihe vollständig entwässert und nach SPURR (1969) in Epoxydharz eingebettet. Die eingebetteten Proben wurden unter einem Binokular mit einer Apolloklinge auf ein Trapez von ca.  $0,5 \text{ mm}^2$  bis  $1 \text{ mm}^2$  vorgetrimmt. An einem Ultradünnschnittmikrotom (LKB, Bromma, 2218, Historange) mit mechanischem Vorschub wurden mit einem Diamantmesser 1mm dicke Querschnitte hergestellt. Die Semidünnschnitte wurden auf nicht-absorbierende Quarzglas-Objektträger übertragen und auf einer Heizplatte gestreckt.

### **Gerätedaten des Universal-Mikrospektralphotometer UMSP 80 (Fa. ZEISS)**

Für die UV-spektroskopischen Untersuchungen wurde das Universal-Mikrospektralphotometer UMSP 80 mit integrierter Scanningeinrichtung der Fa. ZEISS verwendet. Mit dem UMSP 80 können mikrospektralphotometrische Punktmessungen (Messpunktfläche  $1 \text{ mm}^2$ ) bei sequentiell veränderter Wellenlänge (Wellenlängenbereich 240-700 nm) durchgeführt werden. Hierdurch werden topochemische Analysen auf subzellulärer Ebene ermöglicht. Durch die integrierte Scanningeinrichtung können zudem Flächen-Scanning-Aufnahmen eines größeren Bereiches bei einer definierten Wellenlänge ausgeführt werden.

## 5 Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Aufschlussverfahrens, das in der Lage ist, das in Deutschland vorliegende Holzartenspektrum zu nutzen, um Zellstoffe mit hervorragenden Eigenschaften zu erzeugen. Hierdurch kann die wirtschaftliche Situation der deutschen Zellstoffindustrie erheblich verbessert werden. Alkalische Natriumsulfitverfahren, in denen Anthrachinon als Katalysator verwendet wird (AS/AQ-Verfahren), sind in der Lage, hochfeste Zellstoffe bei hohen Ausbeuten zu erzeugen. Die aus der Literatur bekannten Aufschlussvarianten weisen jedoch deutliche Nachteile gegenüber dem Kraftverfahren auf. Der primäre Nachteil ist die geringe Delignifizierungsleistung, die auch durch die Anwendung einer hohen Aufschlusstemperatur und einer langen Aufschlussdauer nicht wesentlich gesteigert werden kann. Die Arbeiten von INGRUBER et al. (1985) deuten jedoch auf das hohe Potential des alkalischen Sulfitaufschlusses hin. Durch die Anhebung der Alkalinität der Aufschlusslauge kann die Delignifizierung deutlich gesteigert werden. Durch eine Modifizierung des Aufschlusses analog zum modifizierten Kraftverfahren ist es zusätzlich möglich, die Selektivität eines alkalischen Aufschlusses zu verbessern. Der alkalische Sulfitaufschluss stellt somit die ideale Grundlage zur Entwicklung eines neuen Aufschlussverfahrens dar. Damit dieses Potential genutzt werden kann, muss jedoch die Wirkungsweise der Aufschlussparameter (Temperatur, Aufschlussdauer, Chemikalieneinsatzmenge und Chemikalienzusammensetzung) sowie der Einfluss der Prozessführung auf die Aufschlussergebnisse grundlegend untersucht werden. Dies ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Im **ersten Untersuchungsabschnitt** wurde die Wirkungsweise der Prozessparameter untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass das Chemikalienverhältnis ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{NaOH}$ ) sowie die Chemikalieneinsatzmenge die wesentlichen, den alkalischen Natriumsulfitaufschluss prägende Einflussfaktoren sind. Eine hohe Chemikalieneinsatzmenge ermöglicht einen hohen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil bei einer ausreichenden Alkalinität der Aufschlusslösung. Hierdurch werden Zellstoffe mit guten Eigenschaften erzeugt. Bei der Verringerung der Chemikalieneinsatzmenge muss der  $\text{NaOH}$ -Anteil an der Aufschlusslauge erhöht werden, damit die Alkalinität der Aufschlusslauge weiterhin ausreichend ist. Nur auf diese Weise kann der geforderte Delignifizierungsgrad erreicht werden. Dieses bedeutet jedoch, dass der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil an der Aufschlusslösung gleichzeitig reduziert wird. Ein geringer  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil führt zur Reduzierung der Viskosität und der Zellstofffestigkeiten. Somit muss ein Optimum bei der Wahl der Chemikalieneinsatzmenge und des Chemikalienverhältnisses gefunden werden.

Beim Einsatz von 27,5% Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 60/40 wurde nach 210 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{\text{max}}$  eine Kappazahl von 25 bei einer

Zellstoffviskosität von 1000 ml/g erreicht. Die Erhöhung des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteils bewirkte den Anstieg der Viskosität auf über 1150 ml/g. Die Delignifizierung ist jedoch mit einer Kappazahl von 30 nicht ausreichend. Ein höherer NaOH-Anteil an der Aufschlusslösung steigert wiederum die Delignifizierung. Der Restligningehalt der Zellstoffe wird auf eine Kappazahl von 20 reduziert. Hierbei fällt die Viskosität auf 850 ml/g. Die geringe Viskosität spiegelt sich in den geringen Zellstofffestigkeiten wider.

Modifizierte Kraftverfahren liefern Nadelholzzellstoffe mit einer Viskosität von ca. 1100ml/g bei einer Kappazahl von 23-25 (JOHANSSON et al. 1984). Dieses Aufschlussergebnis konnte mit dem AS/AQ-Aufschluss nicht erreicht werden. Um ein entsprechendes Ergebnis im AS/AQ-Aufschluss zu erzielen, muss die Selektivität des Verfahrens gesteigert werden. Der vielversprechendste Ansatz, das Potential des AS/AQ-Aufschlusses weiter auszuschöpfen, ist ebenfalls die Modifikation der Prozessführung. Die Wirkungsweise von Prozessmodifikationen wurde im zweiten Teilabschnitt der Arbeit untersucht. Als Grundlage für die weiteren Untersuchungen wurden die Aufschlussbedingungen ausgewählt, die das optimale Verhältnis zwischen Delignifizierung und Zellstoffviskosität ergaben. Dieses war ein Aufschluss mit einem Einsatz von 27,5% Gesamtchemikalien bei einem Chemikalienverhältnis von 60/40.

Im **zweiten Untersuchungsabschnitt** wurde der Einfluss von Prozessmodifikationen im Aufschluss von Fichten-, Kiefern-, Buchen- und Eukalyptusholz untersucht. Bei der modifizierten Prozessführung wurde die Aufschlusslauge in mehrere Chargen aufgeteilt. Der Anteil des Natriumhydroxids, der in der Imprägnierlösung enthalten ist, wurde hierbei stufenweise reduziert. Der restliche Anteil des Natriumhydroxids wurde anschließend durch eine Dosierpumpe direkt in den Aufschlussautoklaven injiziert. Die Aufteilung der NaOH-Einsatzmenge in mehrere Chargen wurde als Alkalisplitting bezeichnet. In Abgrenzung zum herkömmlichen AS/AQ-Prozess wird der modifizierte AS/AQ-Aufschluss mit Alkalisplitting als ASA-Prozess bezeichnet. Durch die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlauge wird die Selektivität des Aufschlusses gesteigert. Eine verbesserte Selektivität des Aufschlusses ermöglicht die Steigerung des Delignifizierungsgrades, ohne dass es zu Einbußen der Festigkeitseigenschaften kommt.

Bei dem ASA-Aufschluss von Nadelholz wurde durch das Alkalisplitting eine deutliche Verbesserung der Aufschlussresultate erzielt. Durch die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung wurde der Restligningehalt des Zellstoffes verringert. Die maximale Delignifizierung wurde beim Einsatz von 25% des Gesamt-NaOH in der Imprägnierlauge erzielt. Die Kappazahl wurde hierbei um 6,5 Einheiten bei dem Einsatz von Fichtenholz und um 9,3 Einheiten bei dem Einsatz von Kiefernholz reduziert. Mit einer weiteren Verringerung des initialen NaOH-Anteils stieg die Kappazahl wieder an.

Die schrittweise Verringerung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung führte zusätzlich zum Anstieg der Viskosität. Bei Einsatz von 37,5-50% der gesamten NaOH-Menge zu Beginn des Aufschlusses wurde ein Maximalwert für die Viskosität erreicht. Die Viskosität wurde hierbei in Abhängigkeit von Aufschlussbedingungen um ca. 130 Einheiten beim Einsatz von Fichtenholz und um 70 Einheiten beim Einsatz von Kiefernholz erhöht. Mit weiterer Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung fiel die Viskosität der Zellstoffe wieder ab.

Somit konnte durch die Modifizierung des Aufschlusses der gleiche Aufschlussgrad wie im modifizierten Kraftaufschluss erreicht werden. Die ungebleichten Nadelholzzellstoffe wiesen hierbei nahezu identische Festigkeitseigenschaften wie die Kraftzellstoffe auf.

In Untersuchungen zum topochemischen Verlauf der Delignifizierung wurde gezeigt, dass im ASA-Aufschluss eine homogene Delignifizierung der Zellwand erfolgt. Die Aufschlusslauge wird durch die Zelllumen in die inneren Bereiche des Hackschnittzels transportiert. Über die Tüpfelkanäle und durch die Quellung der Zellwand dringt die Aufschlusslauge sehr schnell in die Zellwand ein. Dies wird durch die starke Delignifizierung der Tüpfelkanalregionen und der lumenseitigen Zellwandbereiche deutlich. Aufgrund der sehr guten Penetration kommt es bereits im frühen Stadium des Aufschlusses über die gesamte Zellwand zu Delignifizierungsreaktionen. Nach 240 Minuten Kochdauer ist der Aufschlussprozess abgeschlossen. Es liegt eine weitgehende und homogene Delignifizierung der gesamten Zellwand vor. Über weite Bereiche der Zellwand liegen die Restligningehalte in der Holocellulose-Matrix im *underflow*-Messbereich der UV-Detektion. Einzig die Zellzwickel weisen noch eine geringe Absorption von  $\log \text{Abs}_{280\text{nm}} 0.3$  auf.

Im ASA-Aufschluss von Buchenholz wurde der Temperaturbereich von 145 bis 175°C untersucht. Im Gegensatz zu dem Aufschluss von Nadelholz war es möglich, das Buchenholz sogar bei 145°C zufrieden stellend aufzuschließen. Damit lag die Untergrenze der Aufschlussstemperatur 20°C unter der minimalen Aufschlussstemperatur für Nadelhölzer. Der untersuchte Bereich für die eingesetzte Gesamtchemikalienmenge variierte zwischen 20 und 27,5%. Im Vergleich zum Nadelholzaufschluss konnte die Gesamtchemikalienmenge beim ASA-Aufschluss von Buchenholz um 5% reduziert werden. Das untersuchte Chemikalienverhältnis ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu NaOH) variierte zwischen 70/30 und 30/70.

Es wurde gezeigt, dass ein Aufschluss von Buchenholz mit 27,5% Gesamtchemikalien bei 145°C oder 150°C zu guten Ergebnissen führt. Es war möglich, Buchenzellstoffe mit einer Kappazahl von 15-20 und einer Viskosität über 1100 ml/g herzustellen. Die Gutstoffausbeuten der Zellstoffe lagen in diesem Kappazahlbereich bei 48-50%. Beim Einsatz von 25% Gesamtchemikalien führte die Verschärfung des Aufschlusses durch eine Erhöhung des NaOH-Anteils am Chemikalienverhältnis ebenfalls zu guten Ergebnissen. Im Gegensatz

zu den ASA-Aufschlüssen von Nadelholz führte die Reduzierung des Chemikalieneinsatzes beim ASA-Aufschluss von Buchenholz zur Steigerung der Selektivität. Durch die Erhöhung des NaOH-Anteils war es möglich, vergleichbare Ergebnisse wie bei einem Aufschluss mit 27,5% Chemikalieneinsatz zu erzielen.

Bei der Anwendung des Alkalisplittings beim Aufschluss von Buchenholz zeichnete sich für die Zellstoffausbeute bei Anwendung des Alkalisplittings ein deutlicher Trend ab. Mit sinkendem NaOH-Anteil an der Imprägnierlauge stieg die Ausbeute um 2-5% an. Der Ausbeuteanstieg ist hierbei von der eingesetzten Gesamtchemikalienmenge abhängig und ergab sich durch die Erhöhung der Cellulose- und Xylanausbeute. Die Kappazahlen des Aufschlusses ohne NaOH-Einsatz in der Imprägnierlauge lagen hierbei im Durchschnitt der jeweiligen Versuchsreihe. Somit ist es empfehlenswert, beim Buchenholz das Alkalisplitting in der Weise vorzunehmen, dass der Aufheizvorgang ausschließlich mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  als Aufschlusschemikalie in der Imprägnierlösung erfolgt. Die gesamte NaOH-Einsatzmenge wird erst beim Erreichen von  $T_{\text{max}}$  zudosiert.

In den Untersuchungen zum Aufschluss von Eukalyptusholz wurde sowohl das AS/AQ-Verfahren als auch das ASA-Verfahren mit Alkalisplitting getestet. Die Aufschlüsse erfolgten in Anlehnung an die ASA-Aufschlüsse von Buchenholz mit einem Gesamtchemikalieneinsatz von 22,5 bis 27,5% und bei niedrigen Temperaturen von 160-165°C. Beim Einsatz von 27,5% Gesamtchemikalien bewirkte das Alkalisplitting eine Reduzierung der Kappazahl und der Ausbeute. Mit einer weiteren Verringerung der Chemikalieneinsatzmenge auf 25% führte das Alkalisplitting zur Reduzierung der Ausbeute und der Viskosität bei einem gleichzeitigen Anstieg der Kappazahl. Somit ist der AS/AQ-Aufschluss mit hohem NaOH-Anteil in der Aufschlusslauge in diesem Fall dem ASA-Aufschluss vorzuziehen. Die Aufschlussergebnisse zeigten, dass das AS/AQ-Verfahren sehr gut geeignet ist, um Eukalyptusholz aufzuschließen. Unter schonenden Aufschlussbedingungen werden niedrige Kappazahlen erhalten. Bei geringer Menge an Splintern lagen die erzielten Gutstoffausbeuten deutlich über 50%. Zusätzlich ist es möglich, den Chemikalieneinsatz auf 22,5% zu verringern. Hierbei wurden Kappazahlen unter 20 bei Ausbeuten von über 55% erreicht. Die Festigkeiten der unbleichten AQ/AQ-Zellstoffe sind mit den Festigkeiten der Kraftzellstoffe vergleichbar.

Im **dritten Untersuchungsabschnitt** wurden TCF-Bleichen von ASA-Fichten-, Buchen-, und Eukalyptuszellstoffen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass es möglich ist, einen ASA-Fichtenzellstoff in der Sequenz O/Q/OP/Q/P auf einen Weißgrad von 88,6% ISO mit einer Restkappazahl von 4,6 und einer Endviskosität von 770 ml/g zu bleichen. ASA-Buchenzellstoff wurde ebenfalls unter Anwendung der Bleichsequenz O/Q/OP/Q/P, auf einen Weißgrad von 89% ISO bei einer Viskosität von 813 ml/g gebleicht. In den orientierenden Untersuchungen zur TCF-Bleiche von AS/AQ-Eukalyptuszellstoffen wurde gezeigt, dass eine Bleiche auf 90% ISO bei einer Viskosität von 765 ml/g möglich ist. Die Zellstofffestigkeiten

der ungebleichten Zellstoffe sind mit den Festigkeiten der Kraftzellstoffe vergleichbar. Die hohen Festigkeiten der Fichten- und Buchenzellstoffe blieben in der TCF-Bleiche nahezu erhalten. Bei der Bleiche des Eukalyptuszellstoffes kam es hingegen zu einer leichten Reduzierung der Festigkeiten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass es gelungen ist, den alkalischen Sulfitaufschluss derart zu modifizieren, dass Zellstoffe mit hohem Aufschlussgrad und ausgezeichneten Eigenschaften bei hohen Ausbeuten erzeugt werden können. Der Vergleich der Ergebnisse aus den Kraftaufschlüssen und den optimalen ASA-Aufschlüssen zeigt deutlich, dass die Ausbeute, Viskosität, Restligningehalt und Festigkeit der ASA-Zellstoffe denen der Kraftzellstoffe ebenbürtig sind, bzw. diese sogar übertreffen. Die Untersuchungen zur Bleiche von ASA-Zellstoffen zeigen, dass sich dieser Zellstofftyp leicht bleichen lässt, so dass mit der Bleichsequenz O/Q/OP/Q/P hohe Weißgrade bei guten Festigkeitseigenschaften erzielt werden können. Hierbei wurden die Zellstofffestigkeiten nur in geringem Maße beeinträchtigt.

## 6 Literaturverzeichnis

ABUHASAN, M.J.; U.S. SERGI; H. JAMEEL; H-M. CHANG und A.G. KIRKNAM:

The effects of alkali charge and white liquor sulfidity on rapid displacement heating (RDH) kraft pulping. Tappi Pulping Conference II, S. 1023-1036 (1992)

ADLER, E.:

Lignin chemistry - past, present and future. Wood Science and Technology **11**, S. 169-218 (1977)

AKHTARUZZAMAN, A.F.M. und N.-E. VIRKOLA:

Influence of chip dimensions in kraft pulping. Part 1: mechanism of movement of chemicals into chips. Paperi ja Puu **61** (9), S. 578-580 (1979)

ALÉN, R. und A. VIKKULA:

Formation of lignin monomers during alkaline delignification of softwood. Holzforschung **43** (6), S. 397-400 (1989)

ANNERGREN, G.:

Technical aspects of pulping chemistry. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Stockholm **38** (2), S. 3-11 (1981)

ANNERGREN, G.; S. RYDHOLM und S. VARDHEIM:

Influence of raw material and pulping process on the chemical composition and physical properties of paper pulps. Svensk Papperstidning **66** (6), S. 196-210 (1963)

ANNERGREN, G.E. und S. A. RYDHOLM:

On the stabilization of glucomannan in the pulping processes. Svensk Papperstidning **63** (18), S. 591-605 (1960)

ANNERGREN, G.E. und S.A. RYDHOLM:

On the behavior of the hemicelluloses during sulfite pulping. Svensk Papperstidning **31** (20), S. 737-746 (1959)

ANNERGREN, G.E.; I. CROON; F. ENSTRÖM und S.A. RYDHOLM:

On the stabilization of spruce glucomannan in wood and holocellulose. Svensk Papperstidning **64** (10), S. 386-393 (1961)

APR:

<http://www.a-p-r.de/archiv/hefte/1998/APR2798.pdf>. Allgemeine Papier-Rundschau (1998) Abrufdatum: 16.04.2003.

AXELSSON, S.; I. CROON und ENSTRÖM B.:

Dissolution of hemicelluloses during sulphate pulping. Svensk Papperstidning **65** (18), S. 693-697 (1962)

BACHNER, B.; K. FISCHER und E. BÄUKER:

Zusammenhang zwischen Aufbau und Festigkeitseigenschaften bei Faserstoffen von konventionellen Aufschlussverfahren. Das Papier **47** (10A), S. V30-V40 (1993)

BACKLUND, E.A.:

Extended delignification of softwood kraft pulp in a continuous digester. Tappi J. **67** (11), S. 62-65 (1984)

BÄCKSTRÖM, M.; M. HÄGGLUND und L. OLM:

Effekt of cooking temperature during extended delignification - selectivity, strength properties and TCF-bleachability. Paperi ja Puu **78** (6), S. 392-397 (1996)

BEATSON, R.B.; C. HEITNER; M. RIVEST und D. ATACK:

Sulphite treatment of aspen. Factors affecting the formation of carboxylate and sulphonate groups. Paperi ja Puu **11** (9), S. 702-708 (1985)

BEATSON, R.P.; GANCET C. und C. HEITNER:

The topochemistry of black spruce sulfonation. Tappi J. **67** (3), S. 82-85 (1984)

BEATSON, R.P.:

The topochemistry of aspen sulfonation. Holzforschung **40** (12), S. 11-15 (1986)

BERTHOLD, F. und G. GELLERSTEDT:

Reactive structures formed during the initial phase of a kraft cook. 7<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proceedings, Beijing, P.R. China **3**, S. 160-163 (1993)

BLIXT, J. und C.A-S. GUSTAVSSON:

Temperature dependence of residual phase delignification during kraft pulping of softwood. Nordic Pulp and Paper Research Journal **15** (1), S. 12-17 (2001)

BONIFACE, A.:

Introduction and principals of chemical recovery. In: GREEN, R. P. und HOUGH, G.:  
Chemical recovery in the alkaline pulping processes. Tappi Press, S. 1-4 (1992)

BORGARDS, A.; R. PATT; O. KORDSACHIA und J. ODERMATT:

A comparison of ASAM and kraft pulping and ECF/TCF bleaching of southern pine.  
Tappi Pulping Conference, Atlanta **2**, S. 629-636 (1993)

BRUUN, H.; L. GADDA und M. STORSJO:

Soda pulping with anthraquinone - effect on the delignification of the tracheid cell-  
wall. Tappi J. **62** (4), S. 65-68 (1979)

BUCHERT, J.; A. TELEMAN; V. HARJUNPÄÄ; M. TENKANEN; L. VIKARI und T.  
VUORINEN:

Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft  
pulp. Tappi J. **78** (11), S. 125-130 (1995)

CAMERON, D.W.; B. JESSUP; P.F. NELSON; W.D. RAVERTY; E. SAMUEL und N.  
VANDERHOEK:

The response of pine and eucalypts to NSSC-AQ pulping. International Symposium  
on Wood and Pulping Chemistry Stockholm **38** (2), S. 64-71 (1981)

CASEY, J.P.:

Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology. In: JOHN WILEY & SONS: A  
Wiley-Interscience Publication. Bd. 1. (1980)

CHAI, X.S.; Q. LUO; S.H. YOON und J.Y. ZHU:

The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. Journal of  
Pulp and Paper Science **27** (12), S. 403-406 (2001)

CHEN, H.T.; M. GHAZY, M. FUNAOKA und Y.Z. LAI:

The influence of anthraquinone in sulfite delignification of norway spruce. I. Liquor  
pH and sulfonation. Cellulose Chemistry and Technology. **28**, S. 47-54 (1994a)

CHEN, H.T.; M. FUNAOKA und Y.Z. LAI:

The influence of anthraquinone in sulfite delignification of norway spruce. II.  
Phenolic hydroxyl group formation. Holzforschung **48**, S. 140-145 (1994b)

CHIVUKULA, S.; H. JAMEEL; H. CHANG und W. WIZANI:

Effect of sulfidity and anthraquinon on modified batch pulping processes. Tappi Pulping Conference (Vol I), S. 161-170 (1999)

CHRISTEN, H.R.:

Chemie, Säure/Base-Gleichgewichte Redoxvorgänge. Sauerländer AG, S. 1-43 (1976)

CROON, I.:

Softwood sulphite pulps in increased yield by the alkali-sulphite (A-S) method. Svensk Papperstidning **66** (1), S. 1-5 (1963)

CROON, I. und ENSTRÖM B.:

The hemicelluloses in sulphate pulps from scots pine. Svensk Papperstidning **65** (16), S. 595-599 (1962)

EAGLE, A. und T.J. MCDONOUGH:

A kinetic study of high yield AQ-sulfite pulping of loblolly pine. Appita Journal **41** (2), S. 141-145 (1988)

EK, M.; C. GUSTAVSSON; J. KADIRIC und A. TEDER:

Formation and dissolution/degradation of hexenuronic acids during kraft pulping of eucalyptus globus. 7<sup>th</sup> Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components, S. 99-106 (2001)

ENGSTRÖM, J.; B. LÖNNBERG und O. PEKKALA:

Black liquor pretreatment in kraft cooking. Paperi ja Puu **76** (1), S. 59-66 (1994a)

ENGSTRÖM, N.; A. VIKKULA und T. VUORINEN:

Structure of hemicelluloses in pine kraft cooking liquors. ISWPC **8** (III), S. 195-200 (1994b)

ENKVIST, T.:

Determinations of the consumption of alkali and sulfur at various stages of sulfate, soda and alkaline and neutral sulfite digestion of spruce wood. Svensk Papperstidning **60** (17), S. 616-620 (1957)

ERIKSSON, E.; O. SAMUELSON und A. VIALE:

Adsorption of hemicellulose Isolated from sulfite cooking liquors by cellulose fibers. Svensk Papperstidning **66** (10), S. 403-406 (1963)

FENGEL, D.:

The ultrastructure of cellulose from wood. *Wood Science and Technology* **3**, S. 203-217 (1969)

FENGEL, D.:

Isolierung, Charakterisierung und Struktur von Polyosen. *Das Papier* **37** (12), S. 567-572 (1983)

FENGEL, D. und G. WEGENER:

Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter (1989)

FERGUS, B.J. und D.A.I. GORING:

The topochemistry of delignification in kraft and neutral sulphite pulping of birch wood. *Pulp and Paper Magazine of Canada* **70** (9), S. 65-73 (1969)

FERGUS, B.J. und D.A.I. GORING:

The distribution of lignin in birch wood as determined by ultraviolet microscopy. *Holzforschung* **24** (4), S. 118-124 (1970)

FERGUS, B.J.; A.R. PROCTER; J.A.N. SCOTT und D.A.I. GORING:

The distribution of lignin in sprucewood as determined by ultraviolet microscopy. *Wood Science and Technology* **3**, S. 117-138 (1969)

FISEROVÁ, M.; E. OPÁLENÁ und J. FARKAS:

Effect of hemicelluloses on the papermaking properties of pulp prepared from poplar wood. *Cellulose Chemistry and Technology* **21** (4), S. 419-430 (1987)

FLEMING, B.I.; G.J. KUBES; J.M. MACLEOD und H.I. BOLKER:

Soda pulping with anthraquinone - a mechanism. *Tappi J.* **61** (6), S. 43-46 (1978)

FOSSUM, T.; N. HARTLER und J. LIBERT:

Inorganic content of wood. *Svensk Papperstidning* **75** (8), S. 305-309 (1972)

FREUDENBERG, K.:

Nachtrag zu der Mitteilung über Methycellulose. Zugleich 6. Mitteilung über Lignin und Cellulose. *Annalen der Chemie* **461**, S. 130-131 (1928)

FUKAZAWA, K. und H. IMAGAWA:

Quantitative analysis of lignin using an UV microscopic image analyser. Variation within one growth increment. *Wood Science and Technology* **15**, S. 45-55 (1981)

GELLERSTEDT, G.:

The reactions of lignin during sulfite pulping. Svensk Papperstidning **79** (16), S. 537-543 (1976)

GENCO, J.M.; N. BUSAYASAKUL; H.K. MEDHORA und W. ROBBINS:

Hemicellulose retention during kraft pulping. Tappi J. **73** (4), S. 223-233 (1990)

GIERER, J.:

The reactions of lignin during pulping. Svensk Papperstidning **73** (18), S. 571-596 (1970)

GIERER, J.:

Über die Reaktionen des Lignins während der Sulfit- und Sulfatkochung. Das Papier **27** (12), S. 629-633 (1973)

GIERER, J.:

Chemikal aspects of kraft pulping. Wood Science and Technology **14**, S. 241-266 (1980)

GIERER, J.:

The chemistry of delignification, part I. Holzforschung **36**, S. 43-51 (1982a)

GIERER, J.:

The chemistry of delignification, part II. Holzforschung **36**, S. 55-64 (1982b)

GIERER, J.:

Mechanisms of bleaching with oxygen-containing species. Proceedings 4th Int. Symposium on Wood and Pulping Chemistry (Paris), S. 279-288 (1987)

GIERER, J.:

The reactions of lignins with oxygen containing species., S. 301-307 (1993)

GIERER, J.:

Formation and involvement of superoxide (O<sub>2</sub><sup>-</sup>/HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and hydroxyl (OH<sup>·</sup>) radicals in TCF bleaching processes: a review. Holzforschung **51** (1), S. 34-46 (1997)

GIERER, J.; O. LINDENBERG und I. NORÉN:

Alkaline delignification in the presence of anthraquinone/anthrahydroquinone. Holzforschung **33** (6), S. 213-214 (1979)

GOMIDE, J.L. und J.M. DE ALMEIDA:

Carbohydrates and lignin degradation during continuous kraft pulping of eucalyptus wood. 6<sup>th</sup> Braz. Symp. Chem. Lignins Wood Components **Vol VII**, S. 45-51 (2001)

GORING, D.A.I.:

Some aspects of the topochemistry of lignin in softwoods and hardwoods. 1st ISWPC Stockholm **1**, S. I1-I10 (1981)

GRATZL, J.S.:

Abbaureaktionen von Kohlenhydraten und Lignin durch chlorfreie Bleichmittel - Mechanismen sowie Möglichkeiten der Stabilisierung. Das Papier **41** (3), S. 120-130 (1987)

GRATZL, J.S.:

Die chemischen Grundlagen der Zellstoffbleiche mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Ozon - ein kurzer Überblick. Das Papier **46** (10A), S. V1-V8 (1992)

GRIGNON, J. und A.M. SCALLAN:

Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels. Journal of Applied Polymer Science **25**, S. 2829-2843 (1980)

GULLICHSEN, J. und H. SUNDQVIST:

On the importance of impregnation and chip dimensions on the homogeneity of kraft pulping. Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symposium on Wood and Pulping Chem. **Vol.1**, S. 169-176 (1995)

GUSTAFSON, R.R.:

The role of diffusion during initial delignification of alkaline pulping. Tappi J. **71** (4), S. 145-147 (1988)

GUSTAFSON, R.R.; G. JIMÉNEZ; W.T. MCKEAN und D. CHIAN:

The role of penetration and diffusion in nonuniform pulping of softwood chips. Tappi J. **72** (8), S. 163-167 (1989)

GUSTAVSSON, C.A.S. und AL-DAJANI W.W.:

The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping of softwood. Nordic Pulp and Paper Research Journal **15** (2), S. 160-167 (2000)

HAKANS DOTTER, L. und OLM L.:

The influence of temperature on delignification and carbohydrate degradation in soda-AQ pulping of softwood. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **16** (3), S. 183-187 (2001)

HANSSON, J.A. und N. HARTLER:

Alkaline degradation of xylans from birch and pine. *Svensk Papperstidning* **71** (9), S. 358-365 (1968)

HANSSON, J.A. und N. HARTLER:

Sorption of hemicelluloses on cellulose fibres. I. Sorption of xylans. *Svensk Papperstidning* **72** (17), S. 521-530 (1969)

HANSSON, J.A. und N. HARTLER:

Alkaline degeneration of pine glucomannan. *Holzforschung* **24** (2), S. 54-59 (1970)

HARTLER, N. und W. ONISKO:

The interdependence of chip thickness, cooking temperature and screenings in kraft cooking of pine. *Svensk Papperstidning* **65** (22), S. 905-910 (1962)

HARTLER, N.:

Extended delignification in kraft cooking - a new concept. *Svensk Papperstidning* **81** (15), S. 483-484 (1978)

HE, P. und Y.-Z. LAI:

Influence of sulfite on the effectiveness of anthraquinone in soda pulping. *Tappi J.* **69** (12), S. 89-99 (1986)

HEIMBURGER, S.A.; D.S. BLEVINS; J.H. BOSTWICK und G.P. DONNINI:

Kraft mill bleach plant effluents: recent developments aimed at decreasing their environmental impact, part 1. *Tappi J.* **71** (10), S. 51-60 (1988)

HERRICK, F.W., CASEBIER, R.L.; J.K. HAMILTON und J.D. WILSON:

Mannose Chemicals. *Appl. Polym. Symp.* **28**, S. 93-108 (1975)

HERSCHMILLER, D.W.:

A new process for pulping with high initial hydrosulfide concentration. *Tappi J.* **80** (3), S. 115-121 (1997)

HISE, R.G.; C.L. CHEN und J.S. GRATZL:

Chemistry of phenolic beta-aryl lignins structures in alkaline pulping. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, S. 166-171 (1983)

HILLIS, W.E.:

Eucalyptus: chemistry, uses. Proc. 6<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, April 30- May 4, Melbourne, Australia **Vol.1**, S. 1-6 (1991)

HOFFMANN, P. und R. PATT:

Einfluss des Hemicellulosegehaltes auf technologische Eigenschaften von Zellstoffen. Das Papier **32** (9), S. 385390 (1978)

HÖGLUND, O.; K. PEHU-LEHTONEN und A. HJORT:

Kraft pulping with black liquor pretreatment. Tappi Pulping Conference Vol II, S. 1225-1231 (1994)

HOLTON, H.:

Soda additive softwood pulping: a major new process. Pulp und Paper Magazine of Canada **78** (10), S. 19-23 (1977)

HULTHOLM, T.; L. ROBERTSÉN; B. LÖNNBERG; A. KETTUNEN und K. HENRICSON:

Impregnation in alkaline pulping. Tappi Pulping Conference **1** (Book 2), S. 897-907 (1997)

INGRUBER, O.; M. STRADAL und J.A. HISTED:

Alkaline sulfite-anthraquinone pulping of eastern canadian woods. Pulp and Paper Canada **83** (12), S. T342-T349 (1982)

INGRUBER, O.V.:

Alkline sulfite for elimination of kraft odor. AIChE Symp. Serie **76** (200), S. 196-208 (1980)

INGRUBER, O.V. und G.A. ALLARD:

Effect of hydrogen ion activity in sulfite pulping of black spruce. Tappi J. **50** (12), S. 597-614 (1967)

INGRUBER, O.V.; M.J. KOCUREK und A. WONG:

Pulp and Paper Manufacture, Sulfite Science & Technology Bd. 4., S. 1-77 (1985)

IVERSEN, T. und B.O. LINDGREN:

Verhalten von Hemicellulosen beim sauren und alkalischen Holzaufschluss. Das Papier **37** (12), S. 573-581 (1983)

JANSON, J.:

Calculation of the polysaccharide composition of wood and pulp. Paperi ja Puu **52** (5), S. 323-328 (1970)

JAYME, G. und A.V. KÖPPEN:

Strukturelle und chemische Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen. Das Papier **4** (23/24), S. 455-462 (1950)

JAYME, G. und H.F. TORGERSEN:

Topochemie der Delignifizierung beim Aufschluss von Fichtenholz nach dem Sulfit- und Sulfatverfahren. Teil I: Ultraviolett-mikroskopische Untersuchungen an teilweise delignifizierten Fichtenholz. Holzforschung **21** (4), S. 110-116 (1967)

JIANG, J.E.:

Extended delignification of southern pine with anthraquinone and polysulfide. Tappi J. **78** (2), S. 126-132 (1995)

JIANG, J.E.; B.F. GREENWOOD; J.R. PHILLIPS und E.S. BECKER:

Extended delignification with a prolonged mild countercurrent cooking stage. Appita Journal **45** (1), S. 19-22 (1992)

JIANG, J.E.; R.W. ALLISON und J.A. LLOYD:

Factors responsible for yield gains from Lo-Solids((R)) pulping of eucalyptus species. Appita Journal **54** (3), S. 304-309 (2001)

JOHANSSON, B.; J. MJÖBERG; P. SANDSTRÖM und A. TEDER:

Modified continuous kraft pulping - now a reality. Svensk Papperstidning **86** (10), S. 30-35 (1984)

JOHANSSON, M.H. und O. SAMUELSON:

Alkaline destruction of birch xylan in light of recent investigations of its structure. Svensk Papperstidning **80** (16), S. 519-524 (1977a)

JOHANSSON, M.H. und O. SAMUELSON:

Reducing end groups in birch xylan and their alkaline degeneration. *Wood Science and Technology* **11**, S. 251-263 (1977b)

KETTUNEN, J.; N.-E. VIRKOLA und I. YRJÄLÄ:

The effect of anthraquinone on neutral sulphite and alkaline sulphite cooking of pine. *Paperi ja Puu* **61** (11), S. 685-700 (1979)

KLEINERT, T.N.:

Mechanisms of alkaline delignification. *Tappi J.* **49** (2), S. 53-57 (1966)

KNOBLAUCH, J.:

Reaktionskinetik und Ablaugenuntersuchung zum Alkalischen Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol (ASAM). Dissertation im Fachbereich Biologie der Universität Hamburg (1989)

KO, C.-H. und Y.-Z. LAI:

Impacts of aryl-ether cleavages in alkaline delignification of softwood. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **21** (1), S. 55-63 (2001)

KOCH, G. und G. KLEIST:

Application of scanning UV microspectrophotometry to localize lignins and phenolic extractives in plant cell walls. *Holzforschung* **52** (6), S. 563-567 (2001)

KONDO, R. und K.V. SARKANEN:

Kinetics of lignin and hemicellulose dissolution during initial stage of alkaline pulping. *Holzforschung* **38** (1), S. 31-36 (1984)

KÖPPEN, A.V.:

Structural and chemical differences between sulfite and kraft pulps. *Tappi J.* **47** (10), S. 586-595 (1964)

KORDSACHIA, O.:

Die Zellstoffindustrie in Mitteleuropa - Entwicklungsmöglichkeiten und Alternativen. *Ipw International Paperworld - Das Papier* **55** (4), S. 73-79 (2001)

KORDSACHIA, O. und R. PATT:

Untersuchungen zum Aufschluss von Buche nach dem ASAM-Verfahren und zur Bleiche der Zellstoffe in unterschiedlichen Sequenzen. *Das Papier* **41** (7), S. 340-351 (1987)

KORDSACHIA, O. und R. PATT:

Full bleaching of ASAM pulps without chlorine compounds. *Holzforschung* **42** (3), S. 203-209 (1988)

KORDSACHIA, O.; R. PATT und N. MIX:

Aufschluß von Pappelholz nach dem ASAM-Verfahren. *Das Papier* **43** (7), S. 293-301 (1989)

KORDSACHIA, O.; B. REIPSCHLÄGER und R. PATT:

ASAM pulping of birch wood and chlorine free pulp bleaching. *Paperi ja Puu* **72** (1), S. 44-50 (1990)

KORDSACHIA, O.; B. WANDINGER und R. PATT:

Some investigations on ASAM pulping and chlorine free bleaching of eucalyptus from Spain. *Holz als Roh- und Werkstoff* **50**, S. 85-91 (1992)

KOVASIN, K.K. und P.O. TIKKA:

SuperBatch cooking results in super low kappa numbers. The 4<sup>th</sup> SPCI International Conference I, S. 71-88 (1992)

KUCZYNISKI, K.; H. NIJS und H. MAY:

DTPMPA: polyamino polyphosphonic acid and its use in paper processes. *Tappi J.* **70** (6), S. 171-174 (1988)

LACHENAL, D.:

Hydrogen peroxide bleaching. In: DENCE, C.W. und REEVE, D.W.: *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Tappi Press, S. 411-442 (1995)

LAI, Y.Z.; Y. KOJIMA und H.T. CHEN:

The influence of presulfonation on the effectiveness of anthraquinone in sulfite chemimechanical pulping of norway spruce. *Cellulose Chemistry and Technology* **27**, S. 299-305 (1993)

LAPIERRE, L.; J. BOUCHARD; R.M. BERRY und B.VAN LIEROP:

Chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps: an overview. *Journal of Pulp and Paper Science* **21** (8), S. J268-J273 (1995)

LAPIERRE, L.; R. BERRY und J. BOUCHARD:

The effects of the order of chemical addition on the peroxide bleaching of an oxygen-delignified softwood kraft pulp. *Holzforschung* **54** (3), S. 279-286 (2000)

LEMON, S. und TEDER A.:

Kinetics of delignification in kraft pulping. 1. Bulk delignification of pine. *Svensk Papperstidning* **76** (11), S. 407-414 (1973)

LI, Z.; J. LI und G.J. KUBES:

Kinetics of delignification and cellulose degeneration during kraft pulping with polysulphide and anthraquinone. *Journal of Pulp and Paper Science* **28** (7), S. 234-239 (2002)

LINDGREN, C.T. und M.E. LINDSTRÖM:

The kinetics of residual delignification and factors affecting the amount of residual lignin during kraft pulping. *Journal of Pulp and Paper Science* **22** (8), S. J290-J294 (1996)

LLOYD, J.A.; R.W. ALLISON; JIANG J.E. und B.S. MARCOCCIA:

Interaction of chip quality and modified dissolved solids profiles during kraft pulping. *Appita Journal* **51** (3), S. 363-368 (1998)

LÖWENDAHL, L. und O. SAMUELSON:

Carbohydrate stabilization during soda pulping with addition of anthraquinone. *Tappi J.* **61** (2), S. 19-21 (1978)

LOWNERTZ, P.P.H. und D.W. HERSCHMILLER:

Kraft cooking with split white liquors and with initial sulfide concentration - impact on pulping and recovery. *Tappi Pulping Conference (Vol III)*, S. 1217-1224 (1994)

LUNDQUIST, K.:

Lignin reactions in neutral, acid and alkaline media. 11<sup>th</sup> Symposium on Wood and Pulping Chemistry Nice/France **1**, S. 1-4 (2001)

MACLEOD, J.M.:

Alkaline sulfite-anthraquinone pulp from aspen. *Tappi Pulping Conference I*, S. 479-485 (1985)

MACLEOD, J.M.:

Alkaline sulfite-anthraquinone pulp from aspen. *Tappi J.* **69** (8), S. 106-109 (1986)

MACLEOD, J.M.:

Extended delignifications in kraft mills. *Proc. Non-Chlorine Bleaching Sem.* (1992)

MACLEOD, J.M.:

Extended delignification: a status report. *Appita Journal* **46** (6), S. 445-451 (1993)

MACLEOD, J.M. und B.I. FLEMMING:

Delignification rates of alkaline-AQ processes. *Tappi J.* **66** (12), S. 81-82 (1983)

MARCCOCIA, B.S.; R. LAAKSO und G. MCCLAIN:

Lo-Solids (TM) pulping: principles and applications. *Tappi J.* **79** (6), S. 179-188 (1996)

MARCOCCIA, B.S.; B. STROMBERG und J.R. PROUGH:

Achiev major increase in hardwood yield with Lo-Solids cooking: a study in progress. *Tappi Proceedings Braking the Pulp Yield Barrier Symposium*, S. 79-89 (1998)

MASURA, V.:

A mathematical model for neutral sulfite pulping of various broadleaved wood species. *Wood Science and Technology* **32**, S. 1-13 (1998)

MATHEISON, B.A. und R.R. GUSTAFSON:

RDH pulping of southern hardwoods. *Tappi J.* **79** (5), S. 180-187 (1996)

MCDONOUGH, T.J.:

Oxygen delignification. In: DENCE, C.W. und REEVE, D.W.: *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Tappi Press, S. 215-237 (1996)

MEIER, H.:

Distribution of polysaccharides in wood fibers. *Journal of Polymer Science* **51** (155), S. 11-18 (1961)

MERA, F.E. und J.L. CHAMBERLIN:

Extended delignification, an alternative to conventional kraft pulping. *Tappi J.* **71** (1), S. 132-136 (1988)

MERCER:

<http://www.mercerinternational.com/german/regular/outlook.cfm>.

Abrufdatum: 16.04.2003. (2003)

MILANOVA, E. und G.M. DORRIS:

On the determination of residual alkali in black liquors. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **9** (1), S. 4-9, 15 (1994)

MINJA, R.J.A.; S.T. MOE und P.K. CHRISTENSEN:

Extended delignification of kraft pulping by anthraquinone, methanol and black liquor. *Tappi Pulping Conference I*, S. 319-324 (1996)

MINJA, R.J.A.; T. KARLSEN und P.J. KLEPPE:

Modified polysulphide (AQ)-pulping of softwood. *Tappi Pulping Conference I*, S. 721-728 (1997)

MIRANDA, I. und H. PEREIRA:

Kinetics of ASAM and kraft pulping of eucalypt wood. *Holzforschung* **56** (1), S. 85-90 (2002)

MOLIN, U. und H. LENNHOLM:

The influence of alkaline degradation during pulping on the mechanical properties of pulp fibres. *Appita Journal* **54** (6), S. 540-546 (2001)

MOLIN, U. und A. TEDER:

Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **17** (1), S. 14-19 (2002)

NORDEN, S. und A. TEDER:

Modified kraft processes for softwood bleached-grade pulp. *Tappi J.* **62** (7), S. 49-51 (1979)

OHI, H. und A. ISHIZU:

Behavior of lignin during alkaline sulfite-quinone cooking. *Mokuzai Gakkaishi* **35** (8), S. 748-753 (1989)

OHI, H.; N. FUKAGAWA; G. MESHITSUKA und A. ISHIZU:

Reduction of carbohydrate depolymerization by sulfite during quinone pulping and oxygen delignification. *Mokuzai Gakkaishi* **35** (12), S. 1105-1109 (1989)

OHI, H.; G. MESHITSUKA und A. ISHIZU:

A new method to evaluate delignification selectivity and its application to alkaline sulfite-quinone cooking. *Mokuzai Gakkaishi* **38** (1), S. 96-100 (1992)

OHI, H.; G. MESHITSUKA und A. ISHIZU:

Behavior of lignin during alkaline sulfite-quinone cooking III. Delignification mechanism based on b-ether cleavage and sulfonation of lignin models. *Mokuzai Gakkaishi* **40** (4), S. 440-443 (1994)

OJANEN, E.; J. TUPPALA und N.E. VIRKOLA:

Neutral sulphite anthraquinone (NS-AQ) cooking of pine and birch wood chips. *Paperi ja Puu* **64** (8), S. 453-464 (1982)

OKSANEN, T.; J. BUCHERT und VIKARI L.:

The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulp. *Holzforschung* **51** (4), S. 355-360 (1997)

OLDROYD, D.L. und F M. WADLEY:

Optimization of anthraquinone pulping and oxygen delignification through statistical design. *Tappi Pulping Conference* **2**, S. 1443-1453 (1997)

OLM, L. und G. TISTAD:

Kinetics of the initial stage of kraft pulping. *Svensk Papperstidning* **82** (15), S. 454-464 (1979)

OLM, L. und D. TORMUND:

Kraft pulping with sulfide pretreatment Part 2. The influence of pretreatment and cooking conditions on the pulp properties, bleachability in a TCF-sequence and strength properties. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **15** (1), S. 70-79 (2000)

OLM, L.; M. BÄCKSTRÖM und D. TORMUND:

Pretreatment of softwood with sulfide-containing liquor prior to kraft cook. *Tappi Pulping Conference* (1), S. 29-40 (1994)

OLM, L.; D. TORMUND und A. JENSEN:

Kraft pulping with sulfide pretreatment Part 1. Delignification and carbohydrate degradation. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **15** (1), S. 62-69 (2000)

- PARTHASARATHY, V.R.; R. KLEIN; V. SUNDARAM; H. JAMEEL und J.S. GRATZEL:  
Hydrogen-peroxide-reinforced oxygen delignification of southern pine kraft pulp and short sequence bleaching. *Tappi J.* **73** (7), S. 177-178 (1990)
- PATT, R. und O. KORDSACHIA:  
Herstellung von Zellstoffen unter Verwendung von alkalischen Sulfitlösungen mit Zusatz von Methanol. *Das Papier* **40** (10A), S. V1-V8 (1986)
- PATT, R. und O. KORDSACHIA:  
Pulp. In: VCH Verlagsgesellschaft GmbH: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, S. 547-593 (1991)
- PATT, R. und O. KORDSACHIA:  
Entwicklungsperspektiven der Zellstoffindustrie in Deutschland. *Mitteilungen der BFH Hamburg*, Nr. 200: 10. Hamburger Forst- und Holztagung, S. 50-60 (2000)
- PATT, R. und O. KORDSACHIA:  
Developments in pulping and bleaching. 6<sup>th</sup> Braz. Symp. Chem. Lignins Wood Components **Vol VII**, S. 61-70 (2001)
- PATT, R.; O. KORDSACHIA und J. KNOBLAUCH:  
The ASAM process - alkaline sulfite, anthraquinone, methanol pulping. *Proc. ISWPC*, Paris, S. 355-360 (1987)
- PATT, R.; J. KNOBLAUCH; O. FAIX; O. KORDSACHIA und J. PULS:  
Lignin and carbohydrate reactions in alkaline sulfite, anthraquinone, methanol (ASAM) pulping. *Das Papier* **45** (7), S. 389-396 (1991)
- PATT, R.; L.H. SCHUBERT; O. KORDSACHIA; E. OLTMANN und M. KRULL:  
Chlorfreie Bleiche von Sulfit- und ASAM-Zellstoffen im Labor- und Pilotmaßstab. *Das Papier* **45** (10a), S. V8-V22 (1991)
- PERALA, J. und S. HILJANEN:  
SuperBatch: mature and field tested cooking concept. Practical considerations and mill scale results of system performance. *Proc. Tappi Pulping Conf. Book 3*, S. 1015-1021 (1992)

PÖHLER, E.:

Chemische und mikroskopische Untersuchungen zum Delignifizierungsverlauf beim ASAM- und Kraftaufschluss. Diplomarbeit im Fachbereich Biologie der Universität Hamburg (1995)

POLCIN, J.; J. FARKAS und M. KARHANEK:

Morphological structure changes of cellulose fibres during sulphate delignification investigated by electron microscope. Pulp and Paper Magazine of Canada **68** (11), S. T537-T584 (1967)

PROCTER, A.R.; W.Q. YEAN und D.A.I. GORING:

The topochemistry of delignification in kraft and sulphite pulping of spruce wood. Pulp and Paper Magazine of Canada **68** (9), S. T445-T453 (1967)

PULS, J.:

Chemical analysis for lignocellulosic residues. In: STRUB, A.; CARTIER, P. und SCHLESER, G.: Energy from Biomass. Applied Science Publishers Ltd., S. 863-867 (1982)

PULS, J.:

Substrate analysis of forest and agricultural wastes. In: J.N. SADDLER: Bioconversion of forest and agricultural plant residues. CAP International, S. 13-32 (1993)

PURSIAINEN, S.; S. HILJANAN; P. UUSITALO und K. KOVASIN:

Mill-scale experiences of extended delignification with SuperBatch cooking method. Tappi J. **73** (8), S. 115-122 (1990)

PUTHSON, P.; O. KORDSACHIA; J. ODERMATT; M. ZIMMERMANN und R. PATT:

ASAM pulping of eucalyptus camaldulensis and TCF bleaching of the resulting pulps. Holzforschung **51** (3), S. 257-262 (1997)

RAUBENHEIMER, S. und S. H. EGGERS:

Zellstoffkochung mit Sulfit und Anthraquinon. Das Papier **34** (10A), S. V19-V22 (1980)

ROBERTSEN, L. und B. LÖNNBERG:

Diffusion in wood. Part 2. The effects of concentration and temperature. Papperi ja Puu **73** (7), S. 635-639 (1991)

RYDHOLM, S. A.:

Mehrstufenkochung. Das Papier **14** (10A), S. 535-541 (1960)

RYDHOLM, S. A.:

Pulping Processes. Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York. (1965)

SAINIEME, J. und S. HILJANEN:

Using less energy for cooking in the kraft process. Das Papier **41** (5), S. 222-223 (1987)

SAKA, S. und R.J. THOMAS:

A Study of Lignification in Loblolly-Pine Tracheids by the SEM-EDXA Technique. Wood Science and Technology **16**, S. 167-179 (1982)

SAKA, S.; P. WHITING; K. FUKAZAWA und D.A.I. GORING:

Comparative studies on lignin distribution by UV microscopy and bromiation combined with EDXA.. Wood Science and Technology **16**, S. 269-277 (1982a)

SAKA, S.; R.J. THOMAS; J.S. GRATZL und D. ABSON:

Topochemistry of delignification in douglas-fir wood with soda, soda-anthraquinone and kraft pulping as determined by SEM-EDXA. Wood Science and Technology **16**, S. 139-153 (1982b)

SANBORN, I.B. und K.D. SCHWIEGER:

An evaluation of the sulfite-AQ pulping process. Tappi J. **69** (8), S. 102-105 (1986)

SAUCEDO, V.M. und G.A. KRIHNAGOPALAN:

Analysis of delignification dynamics in profiled pulping. Appita Journal **54** (2), S. 221-225 (2001)

SAUCEDO, V.M. und G.A. KRISHNAGOPALAN:

Kinetics of conventional and alkali profiled hardwood cooks using online liquor analysis. Appita Journal **55** (3), S. 202-207 (2002)

SCHMITT, U.; A.P. SINGH; O. KORDSACHIA und E. PÖHLER:

The topochemistry of delignification of pinus radiata during ASAM pulping. New Horizons in Wood Anatomy. Ed. Y.S. Kim. Chonnam Nat. Univ. Press, Kwangju, S. 189-197 (2000)

- SCHÖNBERG, C.; T. OKSANEN; A. SUURNÄKKI; H. KETTUNEN und J. BUCHERT:  
The importance of xylan for the strenght properties of spruce kraft pulp fibres.  
Holzforschung **55** (6), S. 639-644 (2001)
- SCHUBERT, H.L.:  
Chemische und morphologische Untersuchungen zum alkalischen Sulfitaufschluß mit Anthrachinon und Methanol (ASAM). Dissertation im Fachbereich Biologie der Universität Hamburg (1989)
- SCHUBERT, H.L.; O. KORDSACHIA und R. PATT:  
Pilotanlagenversuche zum ASAM-Verfahren. Wochenblatt für Papierfabrikation **22**, S. 977-980 (1990)
- SCHUBERT, H.L.; K. FUCHS; R. PATT; O. KORDSACHIA und BOBIK M.:  
Der ASAM-Prozess - eine industriereife Zellstofftechnologie. Das Papier **47** (10A), S. V6-V15 (1993)
- SCHUBERT, H.L.; O. KORDSACHIA; L.D. SHACKFORD und N.H. SHIN:  
High yield and easy bleachability - the ASAM process. Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium. Atlanta: TAPPI Press, S. 241-246 (1998)
- SCOTT, J.A.N.; A.R. PROCTER; B.J. FERGUS und D.A.I. GORING:  
The application of ultraviolet microscopy to the distribution of lignin in wood. Description and validation of the technique. Wood Science and Technology **3**, S. 73-92 (1969)
- SETH, R.S. und D.H. PAGE:  
Fiber properties and tearing resistance. Tappi J. **71** (2), S. 103-107 (1988)
- SIXTA, H.:  
Comparative evaluation of different concepts of sulfite pulping technology. Das Papier **52** (5), S. 239-249 (1998)
- SJÖBLOM, K.; J. MJÖBERG; M. SÖDERQVIST-LINDBLAD und N. HARTLER:  
Extended delignification in kraft cooking through improved selektivty. Part 2: The effects of dissolved lignin. Papperi ja Puu **70** (4), S. 452-460 (1988)
- SJÖHOLM, R.:  
The effect of anthraquinone on chemimechanical pulping of pine. Papperi ja Puu **64** (10), S. 587-590 (1982)

SJÖSTRÖM, E.:

The behavior of wood polysaccharides during alkaline pulping processes. *Tappi J.* **60** (9), S. 151-154 (1977)

SJÖSTRÖM, E.:

Wood Chemistry, Fundamentals and Applications In: Academic press (1993)

SJÖSTRÖM, K.:

Kraft cooking with varying alkali concentration - influence on TFC-bleachability. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **13** (1), S. 57-63 (1998)

SPURR A.R.:

A low viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy. *J. Ultrastruct. Res.* **26**, S. 31-43 (1969)

STONE, J.E.:

The effective capillary cross-sectional area of wood as a function of pH. *Tappi J.* **40** (7), S. 539-541 (1957)

STONE, J.E. und C. FÖRDERREUTHER:

Studies of penetration and diffusion into wood. *Tappi J.* **39** (10), S. 679-683 (1956)

SUCKLING, I.D.:

The role of anthraquinone in sulphite-anthraquinone pulping. Presented at the 5th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Raleigh, North Carolina, USA (1989a)

SUCKLING, I.D.:

The reactivity of guaiacylglycerol-beta-guaiacyl ether during sulphite pulping in the presence of reduced anthraquinones. *Holzforschung* **43** (2), S. 111-114 (1989b)

SWIFT, L.W. und J.S. DAYTON:

Rapid displacement heating in batch digesters. *Pulp and Paper Canada* **89** (8), S. 70-76 (1988)

TALTON, J.H. und R.H. CORNELL:

Diffusion of sodium hydroxide in wood at high pH as a function of temperature and extent of pulping. *Tappi J.* **70** (3), S. 115-118 (1987)

TEDER, A. und L. OLM:

Extended delignification by combination of modified kraft pulping and oxygen bleaching. *Paperi ja Puu* **63** (4a), S. 315-326 (1981)

TERASHIMA, N:

Formation and ultrastructure of lignified plant cell walls. *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symposium on Wood and Pulping Chemistry.*, S. 24-33 (1993)

TIKKA, P.O. und K.K. KOVASIN:

Displacement vs. conventional batch kraft pulping: delignification patterns and pulp strength delivery. *Paperi ja Puu* **72** (8), S. 733-779 (1990)

TIKKA, P.O.; N-E. VIRKOLA; S.A. PURSIAINEN und I.T. HÄMÄLÄ:

Process chemistry und control of rapid-displacement heating. *Tappi J.* **71** (2), S. 51-58 (1988)

TIMELL, T.E.:

Wood hemicelluloses: part I. *Advances in Carbohydrate Chemistry* **19**, S. 247-302 (1964)

TIMELL, T.E.:

Wood hemicelluloses: part II. *Advances in Carbohydrate Chemistry* **20**, S. 409-483 (1965)

TROUGHTON, N.A.; F. DESPREZ und J. DEVENYNS:

P 100 TCF bleaching of softwood kraft pulps to high brightness. *Proc. Tappi Pulping Conf.*, S. 807-820 (1994)

UPADHYAYA, J.S.; S.P. SINGH; D. DUTT und G. GUPATA:

Studies on alkaline sulfite pulping of *sesbania aculeata*. *Research and Industry* **36** (3), S. 174-183 (1991)

VAALER, D. und S. MOE:

Carbohydrate profiles of kraft pulps manufactured with white liquor additives. *Proceedings 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry II*, S. 279-282 (2001)

VARMA, V.K. und G.A. KRISHNAGOPALAN:

Optimising pulp quality in alkali profiled kraft cooks. *Appita Journal* **53** (4), S. 304-305 (2000)

VILPPONEN, A.; J. GULLICHSEN und C.-A. LINDHOLM:

Delignification by hot alkali extraction. *Tappi J.* **81** (2), S. 134-138 (1993)

VOLK, J.I. und J.J. YOUNG:

Successful Lo-Solids (TM) cooking at Hinton. *Pulp and Paper Canada* **98** (3), S. 47-50 (1997)

VUORINEN, T.; J. BUCHERT; A. TELEMAN; M. TENKANEN und P. FAGERSTRÖM:

Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* **25** (5), S. 155-162 (1999)

WAGENFÜHR, R. und C. SCHREIBER:

Holzatlas, VEB-Fachbuchverlag Leipzig (1989)

WANDELT, P.:

Effect of quinone additives on neutral sulphite cooking of pine. *Paperi ja Puu* **72** (10), S. 884-890 (1990)

WESTERMARK, U.:

The occurrence of p-hydroxyphenylpropane units in the middle-lamella lignin of spruce (*Picea abies*). *Wood Science and Technology* **19**, S. 223-232 (1985)

WHITLEY, D.L.; J.R. ZIERDT und D.J. LEBEL:

Mill experience with conversion of a Kamyr digester to modified continuous cooking. *Tappi J.* **73** (1), S. 103-108 (1990)

WIZANI, W.; A. KROTSCHHECK; W. JULJANSKI und R. BITO:

CBC - continuous batch cooking. The revolution in kraft cooking. *Tappi International Pulping Conference (Preprints)* (2000)

WONG, A.; C. CHUI und R. KRZYWANSKI:

Can sulphite pulp challenge the predominance of kraft pulp successfully?. *Tappi Pulping Conference* **1**, S. 135-141 (1993)

YAMAZAKI, N. und J. NAKANO:

On the formation of sulfonated carbohydrates during various sulfite cookings. *Mokuzai Gakkaishi* **16** (2), S. 85-89 (1972)

ZANUTTINI, M. und V. MARZOCCHI:

Deacetylation effects in pulping processes. 7<sup>th</sup> Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components, S. 115-122 (2001)

ZANUTTINI, M.; M. CITRONI; M. J. MARTÍNEZ und V. MARZOCCHI:

Chemimechanical pulping of poplar wood. Alkaline wood pretreatment at low temperature. *Holzforschung* **52** (4), S. 405-409 (1998)

ZANUTTINI, M.; V. MARZOCCHI und M. CITRONI:

Alkaline treatment of poplar wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* **57**, S. 185-190 (1999)

ZANUTTINI, M.; M. CITRONI und V. MARZOCCHI:

Pattern of alkali impregnation of poplar wood at moderate conditions. *Holzforschung* **54** (6), S. 631-636 (2000)

ZIMMERMANN, M.; R. PATT und O. KORDSACHIA:

ASAM pulping of douglas-fir followed by a chlorine-free bleaching sequence. *Tappi J.* **74** (11), S. 129-134 (1991)

## 7 Anhang

**Tabelle 42: AS/AQ-Aufschluss von Fichtenholz mit 25% Gesamtchemikalieneinsatz bei 180°C. 90 Minuten Aufheizdauer bis  $T_{\max}$**

AS/AQ Nr.	Dauer [min]	Chemikalienv. Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / NaOH	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappzahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]*	Durchreißf. [cN]*	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [% ISO]
2	150	70/30	31,7	21,8	44,0	1357	-	-	10,6	25,1
23	90	50/50	48,5	1,4	32,3	1061	10,3	108,8	12,5	25,8
15	120	50/50	47,9	0,7	27,0	969	9,2	99,5	12,1	26,9
22	150	50/50	48,8	0,8	26,8	959	9,0	100,7	12,2	26,8
14	180	50/50	47,7	0,4	25,3	909	8,8	91,8	11,9	25,4
27	60	30/70	51,1	2,0	30,3	899	9,1	101,3	13,2	25,6
24	90	30/70	46,9	0,3	24,6	819	8,1	97,5	13,0	28,0
17	120	30/70	48,0	0,2	20,7	738	7,2	87,3	12,8	29,2
21	150	30/70	46,5	0,3	20,2	717	7,0	83,3	12,9	28,2

\*Reißlänge und Durchreißfestigkeit in dieser und allen folgenden Tabellen wurden auf einen Mahlgrad von 25 SR interpoliert.

**Tabelle 43: AS/AQ-Aufschluss von Fichtenholz mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz bei 180°C. 90 Minuten Aufheizdauer bis  $T_{\max}$**

AS/AQ Nr.	Dauer [min]	Chemikalienv. Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / NaOH	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappzahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißf. [cN]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [% ISO]
3	150	70/30	42,5	8,8	36,8	1248	11,2	104,3	10,9	24,0
4	180	70/30	44,6	6,7	35,8	1244	11,5	99,6	10,8	26,4
9	210	70/30	44,6	8,7	35,7	1197	10,5	98,3	10,8	26,8
10	240	70/30	43,8	7,1	31,4	1149	10,8	95,0	10,7	28,0
40	90	65/35	47,1	4,2	35,8	1221	11,5	99,9	11,4	24,7
41	120	65/35	47,0	2,9	32,2	1170	11,0	99,9	11,3	25,3
42	150	65/35	47,3	2,9	30,7	1146	10,6	95,7	11,2	26,6
43	180	65/35	47,2	2,0	28,8	1109	10,3	99,8	11,1	27,8
44	90	60/40	49,2	1,7	34,1	1166	11,3	109,2	12,3	26,8
30	120	60/40	49,5	1,5	30,5	1099	9,9	108,3	11,7	26,8
28	150	60/40	48,2	0,5	29,5	1062	10,4	95,7	11,6	26,9
29	180	60/40	48,3	0,7	27,4	1027	9,4	95,7	11,6	26,4
47	210	60/40	46,4	1,2	24,9	1003	9,4	90,8	11,4	27,7
45	60	50/50	48,6	0,6	30,0	1031	10,7	108,8	11,0	25,9
19	90	50/50	49,6	0,8	27,4	952	9,4	107,4	12,7	25,7
13	120	50/50	48,8	1,3	22,1	877	9,1	96,4	12,6	28,8
11	150	50/50	47,4	0,3	21,8	872	9,5	83,5	12,5	29,4
12	180	50/50	46,4	0,1	19,2	825	8,7	76,8	12,0	30,0
20	90	30/70	47,0	0,1	21,3	740	7,3	97,7	13,3	29,8

**Tabelle 44: AS/AQ-Aufschluss von Fichtenholz mit 30% Gesamtchemikalieneinsatz bei 180°C. 90 Minuten Aufheizdauer bis  $T_{max}$**

AS/AQ Nr.	Dauer [min]	Chemikalienv. Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / NaOH	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißf. [cN]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [% ISO]
5	150	70/30	46,8	3,7	33,3	1233	10,7	86,7	11,2	29,3
8	180	70/30	46,4	3,5	30,2	1200	10,5	98,6	11,1	27,0
6	210	70/30	46,2	4,0	28,4	1178	10,6	91,0	11,0	26,7
7	240	70/30	46,0	2,2	25,7	1121	10,1	92,4	11,0	27,9
36	90	65/35	47,5	1,3	31,5	1160	11,4	113,3	12,3	27,0
37	120	65/35	48,3	1,9	29,6	1134	10,8	108,5	11,9	26,3
38	150	65/35	48,3	1,3	26,7	1085	10,5	109,2	11,6	28,1
39	180	65/35	47,9	1,5	26,4	1055	10,4	93,9	11,7	28,5
34	90	60/40	49,1	0,9	26,9	1073	11,1	107,5	12,4	29,0
32	120	60/40	48,8	0,6	24,1	1003	10,0	104,9	12,3	29,0
31	150	60/40	48,7	0,9	22,8	984	9,5	96,7	12,1	29,6
33	180	60/40	47,3	0,6	20,7	935	9,1	97,3	12,0	31,1
35	60	50/50	49,7	0,2	24,8	978	10,2	107,1	13,0	29,6
25	90	50/50	49,0	0,4	24,2	924	9,2	98,8	13,0	29,5
5	150	70/30	46,8	3,7	33,3	1233	10,7	86,7	11,2	29,3

**Tabelle 45: ASA-Aufschluss von Fichtenholz bei 175°C, Chemikalienverhältnis 60/40, 27,5% Gesamtchemikalien und 150 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{max}$**

AS/AQ Nr.	Alkalisplitting [%]*	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißf. [cN]	End pH [-]	Weißgrad [% ISO]
84	0	47,6	45,7	2,0	23,4	1116	10,2	121,2	11,3	30,7
85	12,5	47,8	45,5	2,3	21,4	1202	12,2	112,6	11,3	32,7
86	25	47,7	45,4	2,3	20,2	1228	11,4	137,2	11,4	32,6
87	50	48,4	45,7	2,7	23,0	1249	11,7	126,4	11,4	29,3
89	75	48,3	45,6	2,8	25,8	1160	11,4	119,3	11,3	26,4
90	100	47,8	45,7	2,1	26,7	1125	11,8	118,1	11,4	25,1

\*NaOH-Anteil der in der Imprägnierlösung. Prozentualer Anteil vom Gesamt-NaOH

**Tabelle 46: ASA-Aufschluss von Kiefernholz bei 175°C, Chemikalienverhältnis 60/40, 27,5% Gesamtchemikalien und 150 Minuten Aufschlussdauer bei  $T_{max}$**

AS/AQ Nr.	Alkalisplitting [%]*	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißf. [cN]	End pH [-]	Weißgrad [% ISO]
72	0	48,4	44,6	3,8	28,0	1140	11,6	113,8	9,5	26,0
77	12,5	46,9	43,8	3,1	26,2	1171	10,9	97,1	11,1	29,6
73	25	46,2	42,5	3,7	22,0	1185	11,6	118,4	11,1	28,9
74	50	45,9	42,2	3,7	22,9	1204	11,1	124,3	10,9	27,8
75	75	48,0	42,7	5,3	28,4	1181	11,2	123,0	11,8	23,7
71	100	46,9	42,9	4,0	31,3	1131	11,1	111,4	11,2	25,0

\*NaOH-Anteil der in der Imprägnierlösung. Prozentualer Anteil vom Gesamt-NaOH

**Tabelle 47: Zeitreihe des ASA-Aufschlusses von Fichtenholz (27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 60/40, 175°C Aufschlusstemperatur und Alkalisplitting mit 37,5% vom Gesamt-NaOH in der Imprägnierlösung)**

Dauer [min]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißf. [cN]
30	93,4	-	-	-	-	-	-
60	83,8	-	-	-	-	-	-
90	67,2	-	-	-	-	-	-
120	66,9	55,7	11,2	38,3	1305	11,4	112,9
150	59,6	53,7	5,9	27,5	1326	11,7	129,2
180	57,5	53,2	4,3	23,5	1205	11,2	135,6
210	57,1	52,4	4,7	23,3	1162	10,4	140,7
240	57,9	53,6	4,3	25,3	1119	10,7	134,8

**Tabelle 48: Kohlenhydratzusammensetzung (absolut) für den ASA-Aufschluss von Fichtenholz bei 175°C.**

Dauer [min]	Temperatur [°C]	Lignin (Rückstand) [%]	Glucomannan [%]	Xylan [%]	Cellulose [%]
0	25	29,7	16,3	6,9	43,9
30	122	24,5	12,4	6,8	43,6
60	161	16,7	9,4	6,5	43,8
90	175	8,1	6,7	5,1	42,7
120	175	2,6	4,4	3,3	41,7
150	175	2,0	4,0	3,5	42,2
180	175	1,4	3,7	3,5	41,8
210	175	1,3	3,6	3,6	42,0
240	175	1,1	3,6	3,4	41,8

**Tabelle 49: Zeitreihe des ASA-Aufschlusses von Fichtenholz (27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 60/40, 170°C Aufschlusstemperatur und Alkalisplitting mit 25% vom Gesamt-NaOH in der Imprägnierlösung)**

Dauer [min]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	End-pH [-]	Weißgrad [% ISO]
30	93,4	-	-	-	-	11,8	-
60	85,0	-	-	-	-	9,8	-
90	75,8	-	-	-	-	9,7	-
120	60,1	-	-	-	-	12,2	-
150	54,8	47,5	7,3	41,7	1279	12,1	26,9
180	52,9	49,3	3,6	35,3	1364	12,1	27,4
210	51,6	48,4	3,2	30,4	1311	12,0	26,3
300	49,7	47,1	2,6	23,4	1198	11,2	25,3

**Tabelle 50: Zeitreihe des ASA-Aufschlusses von Fichtenholz (27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 60/40, 170°C Aufschlusstemperatur)**

Dauer [min]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	End-pH [-]	Weißgrad [% ISO]
30	93,6	-	-	-	-	13,0	-
60	76,1	-	-	-	-	12,8	-
90	63,9	-	-	-	-	12,5	-
120	61,5	-	-	-	-	12,5	-
150	56,0	48,5	7,5	49,0	1193	12,6	20,8
180	54,0	49,0	5,1	42,4	1216	12,0	21,4
210	52,0	49,3	2,7	36,6	1204	11,7	22,2
300	49,8	46,7	3,1	29,9	1091	11,4	22,3

**Tabelle 51: Modifikation der Aufschlussbedingungen der ASA-Aufschluss von Buchenholz**

Kochung Nr.	zusätzliche Modifikation der Aufschlussbedingungen
2 und 3	Modifizierung des Standardaufschlusses (Kochung 1) durch Alkalisplitting. In der Kochung 2 wurden 25% und in Kochung 3 37,5 % der Gesamtmenge an NaOH zu Beginn zugegeben. Die jeweilige Restmenge wurde zum Zeitpunkt des Erreichens von $T_{max}$ nach 90 Minuten zudosiert.
4 und 5	Aufschluss mit $Na_2CO_3$ anstelle von NaOH als zusätzliche Alkaliquelle.
5 bis 11	Aufheizen auf 110°C in 30 Minuten, gefolgt von einstündiger Imprägnierung bei 110°C. Anschließendes Aufheizen auf 175°C innerhalb von 60 Minuten.

**Tabelle 52: ASA-Aufschluss von Buchenholz bei 165°C, 27,5% Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 50/50**

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [% ISO]	Reißl. [km]	Durchreißf. [cN]
15	165	270	46,0	46,0	0,0	10,7	942	11,5	36,0	-	-
16	165	150	46,9	46,8	0,1	12,8	1026	11,8	32,5	8,87	81,2
17	165	90	46,8	46,5	0,3	14,9	1071	12,2	30,6	8,78	86,3

**Tabelle 53: ASA-Aufschluss von Buchenholz mit variabler Temperatur zwischen 165 und 155°C (27,5% Gesamtchemikalieneinsatz, Chemikalienverhältnis 50/50, Aufschlussdauer 90 bzw. 150 min)**

Nr.	Temp. [°C]	Dauer [min]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [% ISO]	Reißl. [km]	Durchreißf. [cN]
17	165	90	46,8	46,5	0,3	14,9	1071	12,2	30,6	8,78	86,3
18	160	90	48,3	47,8	0,6	18,1	1134	12,3	29,6	8,99	81,1
19	155	90	52,8	39,9	12,9	33,1	1230	12,4	23,9	-	-
20	155	150	49,8	48,9	0,9	19,5	1158	12,3	29,2	9,07	79,9

**Tabelle 54: Einfluss der Temperatur, der Aufschlussdauer und des Chemikalienverhältnisses im ASA-Aufschluss von Buchenholz mit 27,5% Gesamtchemikalien**

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappzahl [-]	Viskosität [ml/g]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [% ISO]	Reißl. [km]	Durchreißf. [cN]
22	160	150	55/45	48,9	47,4	1,5	17,2	1121	11,8	30,2	9,1	78,4
23	160	150	55/45	51,1	50,0	1,1	16,6	1134	11,8	35,8	8,8	86,6
33	145	150	30/70	51,2	47,9	3,3	30,5	1210	12,3	24,5	8,3	81,1
34	145	210	30/70	48,7	47,9	0,8	24,4	1212	12,4	27,2	8,3	85,9
35	150	150	35/65	49,3	48,6	0,7	22,1	1138	12,4	26,4	-	-
36	150	150	35/65	50,2	49,3	0,9	23,5	1166	12,3	27,3	-	-
38	150	150	40/60	50,3	48,2	2,2	25,7	1198	12,3	25,3	-	-
41	150	210	40/60	49,4	49,4	0,0	15,0	1171	12,2	39,0	-	-
37	155	150	50/50	48,0	37,7	10,3	26,2	1235	11,2	26,0	-	-
40	155	150	50/50	50,0	48,8	1,3	20,4	1129	12,0	33,4	-	-
42	155	150	50/50	50,7	47,7	3,0	22,0	1172	12,3	30,7	-	-

**Tabelle 55: Modifikationen der ASA-Aufschlüsse von Buchenholz**

Versuch	Modifikation
23	Alkalisplitting mit 25% des NaOH-Einsatzes zu Beginn des Aufschlusses.
36	1 Stunde Imprägnierung bei 60°C.
37	0% NaOH und 0% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu Beginn. Zudosierung der Chemikalien nach 90 Minuten.
38	1 Stunde Imprägnierung bei 60°C.
39	Alkalisplitting mit 50% des NaOH zu Beginn des Aufschlusses (wie Buche 28).
40	Alkalisplitting mit 0% NaOH zu Beginn. Dosierung nach 120 Minuten.
41	0% NaOH zu Beginn. Zudosierung nach 90 Minuten.
42	0% NaOH zu Beginn. Zudosierung nach 90 Minuten.

**Tabelle 56: ASA-Aufschlüsse von Buchenholz mit 25% Gesamtchemikalien**

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoausb. [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappaz. [-]	Viskosität [ml/g]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [% ISO]
43	155	150	45/55	46,2	50,0	44,7	5,3	25,1	1260	12,4	26,3
44	155	180	45/55	46,3	49,1	47,5	1,7	19,2	1195	12,4	28,5
51	155	210	45/55	46,4	49,1	48,6	0,6	18,3	1174	12,7	28,3
45	155	180	50/50	47,0	51,1	41,3	9,8	26,9	1240	12,3	27,6
46	160	180	50/50	45,6	48,4	46,3	2,1	19,0	1149	11,9	27,3
48	160	150	45/55	45,4	47,9	47,4	0,5	16,6	1117	12,5	32,1
47	160	180	45/55	44,9	47,2	47,0	0,3	15,2	1092	12,4	33,2
49	160	150	40/60	46,0	48,3	48,1	0,2	15,3	1098	12,6	32,2
50	160	150	40/60	47,0	49,3	49,0	0,4	15,6	1154	12,7	32,5

**Tabelle 57: ASA-Aufschluss von Buchenholz mit 20% Gesamtchemikalien und einem Chemikalienverhältnis von 35/65**

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoaus- beute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappaz. [-]	Viskosität [ml/g]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [% ISO]
59	160	180	35/65	48,0	51,9	44,6	7,3	25,6	1125	11,5	21,6
62	160	210	35/65	46,9	50,5	45,8	4,7	23,9	1074	11,4	22,1

**Tabelle 58: ASA-Aufschluss von Buchenholz mit einem Flottenverhältnis von 3,5:1 bei 160°C und einem Chemikalienverhältnis von 45/55**

Nr.	Temp. [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoausb. [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappaz. [-]	Viskosität [ml/g]	pH <sub>E</sub> [-]	Weißgrad [% ISO]
64	160	180	45/55	45,9	49,1	45,6	3,5	21,6	1112	11,7	26,0
66	160	210	45/55	46,1	49,4	45,3	4,1	21,6	1110	11,5	24,5
65	160	210	40/60	46,0	48,6	47,8	0,8	17,2	1070	12,0	27,7

**Tabelle 59: Einfluss des Alkalisplittings beim ASA-Aufschluss von Buchenholz (27,5% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 50/50, 155°C)**

Nr.	Alkali- dosierung [%]*	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappaz. [-]	Viskosität [ml/g]	End pH [-]	Weißgrad [% ISO]	Reiß- länge [km]	Durchreiß- festigkeit [cN]
24	0	52,8	52,2	0,6	17,9	1149	12,3	34,1	8,6	88,2
25	12,5	51,2	50,7	0,5	18,1	1159	12,3	34,9	8,5	90,1
26	25	51,0	48,8	2,2	20,9	1207	12,1	32,1	9,1	83,0
27	37,5	50,2	47,6	2,7	20,9	1229	12,1	33,4	9,1	87,9
28	50	47,6	45,2	2,4	19,9	1207	12,3	35,3	8,6	88,2
29	75	47,3	45,8	1,5	18,4	1170	12,2	32,2	8,7	90,2
30	100	47,9	47,2	0,7	17,6	1157	12,2	30,7	8,3	86,6
31	25	49,5	47,8	1,6	18,7	1174	11,9	33,9	8,8	87,3
32	37,5	47,8	47,1	0,7	17,7	1168	11,9	33,7	8,8	87,3
39	50	48,0	46,1	1,9	18,4	1223	12,0	34,4	8,3	91,6

\*NaOH-Anteil der in der Imprägnierlösung. Prozentualer Anteil vom Gesamt-NaOH

**Tabelle 60: Zeitreihe des ASA-Aufschlusses von Buchenholz ohne Splitting (25% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 40/60, 160°C Aufschlussstemperatur)**

Dauer	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	End pH [-]	Weißgrad [% ISO]
30	89,4	-	-	-	-	13,5	-
60	76,3	-	-	-	-	13,1	-
90	61,8	-	-	-	-	13,2	-
120	53,6	32,5	21,1	40,1	1112	12,8	22,5
150	50,0	46,5	3,5	24,1	1145	12,8	26,8
180	48,2	47,1	1,1	18,5	1103	12,7	29,0
210	48,1	47,9	0,3	15,7	1073	12,6	30,5
240	48,3	48,1	0,2	15,6	1098	12,6	32,2

**Tabelle 61: Zeitreihe des ASA-Aufschlusses von Buchenholz mit Splitting (25% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 40/60, 160°C Aufschlussstemperatur)**

Dauer	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl [-]	Viskosität [ml/g]	End pH [-]	Weißgrad [% ISO]
30	97,9	-	-	-	-	7,7	-
60	94,9	-	-	-	-	6,8	-
90	88,4	-	-	-	-	6,2	-
120	60,2	-	-	-	-	13,0	-
150	52,2	45,9	6,4	27,5	1175	12,8	28,1
180	50,7	48,6	2,1	20,6	1179	12,9	32,0
210	49,3	48,7	0,7	16,0	1130	12,8	34,4
240	49,4	49,0	0,4	15,6	1154	12,7	32,5

**Tabelle 62: Kohlenhydratzusammensetzung (absolut) für den ASA-Aufschlusses von Buchenholz ohne Alkalisplitting (25% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 40/60, 160°C Aufschlusstemperatur)**

Aufschlussdauer [min]	Lignin [%]	Glucomannan [%]	Xylan [%]	Cellulose [%]
0	23,7	2,2	23,5	46,6
30	21,1	1,5	18,2	41,8
60	18,3	0,2	14,0	39,1
90	9,1	-	12,1	39,0
120	3,2	-	12,1	37,7
150	1,8	-	10,8	36,5
180	1,3	-	11,0	35,4
210	1,1	-	10,8	35,5
240	1,1	-	11,1	35,5

**Tabelle 63: Kohlenhydratzusammensetzung (absolut) für den ASA-Aufschlusses von Buchenholz mit Alkalisplitting (25% Gesamtchemikalien, Chemikalienverhältnis 40/60, 160°C Aufschlusstemperatur)**

Aufschlussdauer [min]	Lignin [%]	Glucomannan [%]	Xylan [%]	Cellulose [%]
0	23,7	2,2	23,8	46,6
30	21,9	2,1	22,7	45,0
60	21,0	1,8	21,4	43,6
90	18,2	1,2	19,8	44,4
120	6,8	0,3	12,4	39,3
150	2,1	0,5	11,4	37,2
180	1,5	0,2	11,1	36,8
210	1,2	0,4	11,0	35,8
240	1,1	0,2	11,3	35,8

**Tabelle 64: Kraftkochungen mit 25% Gesamtchemikalien, 40% Sulfitität, 75 Minuten Aufheizdauer, Aufschluss bei 160°C. Dosierung der zweiten NaOH-Charge im Alkalisplitting erfolgte im Anschluss an den Aufheizvorgang**

Holzart	Dauer [min]	Modifikation	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitte [%]	Kappa [-]	Viskosität [ml/g]	End-pH	Weißgrad [%ISO]	Reißlänge [km]	Durchreiß [cN]
Buche 1	80	Standard	46,7	46,6	0,1	23,6	1143	13,2	24,9	8,9	85,5
Buche 2	120	Standard	46,4	46,4	< 0,03	17,9	1026	13,0	25,8	-	-
Buche 3	120	50% zu Beginn	47,2	47,2	< 0,03	19,1	1126	13,0	24,5	-	-
Buche 4	120	25% zu Beginn	46,8	46,8	< 0,03	17,5	1078	12,9	25,1	-	-
Eukalyptus 1	155	Standard	53,4	53,0	0,3	19,9	1158		26,2	8,8	106,5
Eukalyptus 2	170	Standard	52,2	52,1	0,1	18,3	1140		26,5	9,2	109,3
Eukalyptus 3	155	Standard + 0,1% AQ	54,1	53,8	0,3	18,3	1129		26,0	8,7	106,0
Fichte 1	150	Standard	49,4	48,8	0,6	35,4	1108	13,2	22,5	-	-
Fichte 3	180	Standard	46,6	46,6	< 0,03	27,0	1079	13,1	21,8	10,8	126,8
Fichte 2	210	Standard	46,2	46,2	< 0,03	25,9	1023	13,0	24,2	10,1	133,9
Fichte 4	240	Standard	45,4	45,4	< 0,03	24,0	1022	13,1	22,2	10,3	136,3
Fichte 5	180	25% zu Beginn	47,8	47,8	< 0,03	33,7	1192	13,1	20,5	-	-
Fichte 6	200	50% zu Beginn	47,1	47,1	< 0,03	31,0	1210	13,0	20,9	-	-
Fichte 7	180	50% zu Beginn	48,0	48,0	< 0,03	34,6	1239	13,0	19,4	10,9	136,1
Kiefer 1	180	Standard	47,2	47,2	< 0,03	29,1	1063	13,0	22,7	9,2	140,9
Kiefer 2	180	50% zu Beginn	45,0	45,0	< 0,03	23,2	970	13,4	27,5	-	-
Kiefer 3	180	50% zu Beginn + 01% AQ	47,7	47,7	0,0	ca.31	1168	12,9	23,1	-	-

## Lebenslauf

Name, Vorname: Rose, Björn  
Geburtsdatum: 10. März 1972  
Geburtsort: Hamburg  
Familienstand: ledig

## Schulausbildung

1978 – 1982 Grundschole Moorflagen, Hamburg  
1982 Grundschole Neubergerweg, Hamburg  
1982 – 1985 Gymnasium Langenhorn, Hamburg  
1985 – 1992 Heilwig-Gymnasium, Hamburg  
Abschluss: allgemeine Hochschulreife

## Hochschulstudium

SS 1992 – SW 1995 Studium der Verfahrenstechnik an der TU-Harburg  
SS 1995 – SS 1999 Studium der Holzwirtschaft an der Universität Hamburg  
Abschluss: Diplom-Holzwirt  
01/04/2000 – 11/07/2003 Promotion an der Universität Hamburg im Fachbereich Biologie  
im Ordinariat für Holztechnologie-Holzchemie

## Berufstätigkeit

16/11/1999 – 30/04/2000 wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg im  
Ordinariat für Holztechnologie-Holzphysik  
01/05/2000 – 31/03/2002 wissenschaftlicher Mitarbeiter der Bundesforschungsanstalt für  
Forst- und Holzwirtschaft  
01/04/2002 - 31/03/2003 wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg im  
Ordinariat für Holztechnologie-Holzchemie

Hamburg, den 20.05.2003



---

Björn Rose

## Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere, diese Arbeit selbständig angefertigt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich aus anderen Quellen übernommenen Stellen sind von mir als solche kenntlich gemacht worden. Die Inanspruchnahme fremder Hilfen habe ich namentlich aufgeführt.

An einer anderen Universität wurde bisher kein Promotionsantrag gestellt oder mit einer Promotion begonnen.

Hamburg, den 20.05.2003

  
Björn Rose

