

Modifikation von alkalischen Sulfitverfahren zur Herstellung hochwertiger Zellstoffe

Zusammenfassung der Dissertation von Björn Rose

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. 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 Aufschlussresultate grundlegend untersucht werden. Dies ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Im **ersten Untersuchungsabschnitt** wurde die Wirkungsweise der Prozessparameter untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass das Chemikalienverhältnis (Na_2SO_3 zu NaOH) sowie die Chemikalieneinsatzmenge die wesentlichen, den alkalischen Natriumsulfitaufschluss prägende Einflussfaktoren sind. Eine hohe Chemikalieneinsatzmenge ermöglicht einen hohen Na_2SO_3 -Anteil bei einer ausreichenden Alkalinität der Aufschlusslösung. Hierdurch werden Zellstoffe mit guten Eigenschaften erzeugt. Bei der Verringerung der Chemikalieneinsatzmenge muss der 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 Na_2SO_3 -Anteil an der Aufschlusslösung gleichzeitig reduziert wird. Ein geringer Na_2SO_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_{\max} eine Kappazahl von 25 bei einer Zellstoffviskosität von 1000 ml/g erreicht. Die Erhöhung des Na_2SO_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 Nadelholz Zellstoffe 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 Aufschlusstemperatur 20°C unter der minimalen Aufschlusstemperatur 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 (Na_2SO_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 Na_2SO_3 als Aufschlusschemikalie in der Imprägnierlösung erfolgt. Die gesamte NaOH-Einsatzmenge wird erst beim Erreichen von T_{\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 Aufschlussresultate zeigten, dass das AS/AQ-Verfahren sehr gut geeignet ist, um Eukalyptusholz aufzuschließen. Unter schonenden Aufschlussbedingungen werden niedrige Kappazahlen erhalten. Bei geringer Menge an Splittern 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 ungebleichten 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.