

# **A R B E I T S B E R I C H T**

**Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes**

## **Möglichkeiten zum Einsatz von Natriumsulfitverfahren in der deutschen Zellstoffindustrie**

**von**

**Björn Rose, Othar Kordsachia und Rudolf Patt**



**Bundesforschungsanstalt  
für Forst- und Holzwirtschaft**

**und die**

**Ordinariate für Holzbiologie,  
Holztechnologie und Weltforstwirtschaft der**

**Universität Hamburg**

# Inhaltsverzeichnis

## Zusammenfassung

1. Ausgangssituation und Problemstellung	1
2. Material und Methoden	6
2.1 Rohstoffanalyse der eingesetzten Hölzer	6
2.2 Durchführung der Kochungen	8
2.3 Analyse der Ablaugen	9
2.4 Durchführung der Bleiche	9
2.5 Charakterisierung der Zellstoffe	10
3. Ergebnisse	12
3.1 Ergebnisse Teil I	12
3.1.1 Bewertung der erzielten Aufschlussergebnisse	12
3.1.2 Aufschlussdauer	13
3.1.3 Zusammensetzung der eingesetzten Chemikalien	16
3.1.4 Menge der eingesetzten Chemikalien	17
3.1.5 Selektivität des Aufschlusses	19
3.1.6 Einfluss der Aufschlussbedingungen auf die Zellstofffestigkeit	21
3.1.7 Zwischenfazit, Ergebnisse Teil I	26
3.2 Ergebnisse Teil II	27
3.2.1 Mehrstufige ASA-Aufschlüsse von Kiefern- und Fichtenholz mit Alkalisplitting	27
3.2.1.1 Einfluss des Alkalisplittings	28
3.2.1.2 Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge bei Alkalisplitting	34
3.2.1.3 Einfluss der Temperatur	36
3.2.1.4 Einfluss des Anthrachinons	37
3.2.1.5 Absenkung der Kochertemperatur gegen Ende der Kochung	38
3.2.1.6 Einfluss der Gesamtchemikalienmenge	39
3.2.1.7 Abbau der Kohlenhydrate im ASA-Aufschluss	41
3.2.1.8 Restalkalibestimmung / Ablaugenuntersuchung	45
3.2.2 Aufschlüsse von Buchenholz nach dem ASA-Verfahren	48
3.2.2.1 Voruntersuchungen bei 175°C und 170°C	48
3.2.2.2 Aufschlussoptimierung mit 27,5% Gesamtchemikalien	52
3.2.2.3 Einfluss des Alkalisplittings beim ASA-Aufschluss von Buchenholz	56

3.2.2.4	Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge	61
3.2.2.4.1	Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge auf 25%	61
3.2.2.4.2	Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge auf 22,5 % bzw. 20 %	64
3.2.2.5	Verringerung des Flottenverhältnisses beim ASA-Aufschluss von Buchenholz	65
3.2.3	ASA-Aufschluss von Eukalyptusholz	68
3.2.4	Bleiche von ASA-Zellstoffen	69
3.2.4.1	Bleiche von ASA-Fichtenzellstoff	69
3.2.4.2	Bleiche von ASA-Buchenzellstoff	77
4.	Schlussbetrachtung	82
5.	Literaturverzeichnis	83

## Zusammenfassung

Diesem Forschungsprojekt lag als Zielsetzung zugrunde, ein Holzaufschlussverfahren zu entwickeln, was in besonderem Maße zur Zellstofferzeugung in Deutschland geeignet ist. Die deutsche Zellstoffproduktion basiert im wesentlichen auf den Einsatz des sauren Sulfitverfahrens. Neben der Beschränkung in der Rohstoffauswahl weist dieses Verfahren den sehr gravierenden Nachteil auf, dass die Festigkeiten der erzeugten Zellstoffe gering sind, was wesentliche Einschränkungen der Einsatzmöglichkeiten der Zellstoffe zur Folge hat.

Ausgangspunkt für die im Rahmen dieses Forschungsprojekts durchgeführten Untersuchungen war das ASAM-Verfahren (Alkalischer Sulfitaufschluss mit Zusatz von Anthrachinon und Methanol), das am Institut für Holzchemie entwickelt und bereits in einer Pilotanlage erfolgreich auf seine Industrietauglichkeit getestet wurde. Dieses Verfahren liefert einen sehr hochwertigen Zellstoff mit hervorragenden Festigkeitseigenschaften. Die Umstellung bestehender Sulfitzellstoffwerke auf das ASAM-Verfahren erfordert jedoch hohe Investitionen, zum einen weil eine neue Chemikalienrückgewinnung wegen des Basenwechsels von Magnesium auf Natrium erforderlich ist, zum anderen weil wegen des Methanoleinsatzes ein hoher Kocherdruck entsteht und der gesamte Kochereibereich explosionsgeschützt ausgelegt werden muss. Ein entsprechender Holzaufschluss ohne Methanolzusatz (AS/AQ-Verfahren) liefert dahingegen unbefriedigende Aufschlussresultate. Andererseits wurden die Möglichkeiten, die dieser Aufschluss in modifizierter Form aufgrund der hohen Prozessflexibilität bietet, noch nicht gründlich untersucht.

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens war es daher zu untersuchen, ob das alkalische Sulfitverfahren mit Anthrachinonzusatz durch gezielte Modifikation so verbessert werden kann, dass sich Aufschlussresultate erzielen lassen, die an die Ergebnisse heranreichen, die sich mit dem ASAM-Verfahren oder zumindest mit dem Sulfatverfahren erzielen lassen. In diese Untersuchungen sollte eine umweltfreundliche, chlorfreie Zellstoffbleiche eingebunden werden. Diese Bleiche sollte möglichst nur unter Einsatz von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid durchgeführt werden, um dadurch eine weitgehende Wasserkreislaufschließung zu ermöglichen.

Für die Aufschlussuntersuchungen wurde zunächst Fichtenholz eingesetzt, weil Fichte den für die deutsche Zellstoffindustrie wichtigsten Rohstoff darstellt. Weitere Untersuchungen wurden mit Kiefern-, Buchen- und Eukalyptusholz durchgeführt. Bei der Abprüfung der wichtigsten, den AS/AQ-Aufschluss beeinflussenden Parametern zeigte es sich, dass das Alkaliverhältnis ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{NaOH}$ ) der den Aufschluss maßgeblich prägende Einflussfaktor ist. Deshalb wurde zunächst dieser Einflussfaktor sehr eingehend untersucht, wobei auch der Gesamteinsatz an Chemikalien bezogen auf das eingesetzte Holz und die Aufschlussdauer variiert wurden. In allen Versuchen wurden 0,1 % Anthrachinon/atro Holz als Katalysator zugesetzt.

Die Schärfe bzw. die Selektivität des Aufschlusses lässt sich über das eingestellte Alkaliverhältnis steuern. Bei hohem Anteil an Natriumsulfit werden gute Zellstoffeigenschaften erhalten, es gelingt jedoch nicht, auch unter sehr scharfen Reaktionsbedingungen, einen hohen Aufschlussgrad zu erzielen. Mit Erhöhung des Anteils an Natronlauge nimmt die Reaktionsschärfe deutlich zu, und es können auch Zellstoffe mit niedriger Kappazahl (niedrigem Restligningehalt) erzeugt werden. Die Selektivität des Aufschlusses nimmt aber mit steigendem NaOH-Anteil kontinuierlich ab, was sich in einer verringerten Zellstoffqualität widerspiegelt.

Im ASAM-Aufschluss werden die besten Aufschlussergebnisse mit einem Alkaliverhältnis im Bereich von 80/20 bis 70/30 erhalten. Im AS/AQ-Aufschluss, d.h. ohne Methanolzusatz, wird mit einem Alkaliverhältnis in dieser Größenordnung ein zu geringer Aufschlussgrad erreicht. Es ist daher günstiger, den NaOH-Anteil zu erhöhen. Wie die Untersuchungen zeigen, kann mit einem Alkaliverhältnis von 60/40 eine ausreichend niedrige Kappazahl erreicht werden, ohne dass die Zellstoffqualität in starkem Maße beeinträchtigt wird.

In nachfolgenden Untersuchungen wurde basierend auf den vorliegenden Ergebnissen zum einstufigen Aufschluss untersucht, inwieweit das Aufschlussergebnis bei Einsatz von Nadelholz durch eine zwei- oder mehrstufige Kochung weiter verbessert werden kann. Dazu wurde die für den Aufschluss erforderliche Einsatzmenge an Natronlauge in zwei oder mehrere Chargen aufgetrennt und die Chargen zeitlich versetzt dem Aufschlussprozess zugesetzt (Alkalisplitting). Die erste NaOH-Charge wurde dabei zu Beginn der Kochung der Imprägnierlösung zugegeben, die Zudosierung der zweiten Charge erfolgte dann meistens bei Erreichen der maximalen Aufschlussstemperatur. Die besten Ergebnisse wurden erzielt bei einem Alkalisplitting, bei dem 25 bis 50 % der Gesamteinsatzmenge an Natronlauge zu Beginn des Aufschlusses zudosiert wurden und die Restmenge nach der Aufheizphase. Die Delignifizierung konnte beträchtlich gesteigert werden, ohne dass damit Ausbeuteverluste verbunden waren. Zusätzlich konnte eine Erhöhung der Zellstoffviskosität bzw. des Durchschnittspolymerisationsgrades der Cellulose erzielt werden, was sich positiv auf die Zellstofffestigkeit (Durchreißwiderstand) auswirkte. Das Alkalisplitting stellt somit in Kombination mit der Verschiebung des Alkaliverhältnisses in Richtung vermehrten NaOH-Einsatzes den entscheidenden Optimierungsschritt da, weil dadurch sowohl der Aufschlussgrad als auch die Zellstoffviskosität erhöht werden und die Selektivität des Aufschlusses somit in hohem Maße gesteigert wird. Es ist somit gelungen, den alkalischen Sulfitaufschluss derart zu modifizieren, dass damit in hoher Ausbeute Zellstoffe mit hohem Aufschlussgrad und aufgezeichneten Eigenschaften erzeugt werden können (= ASA-Verfahren).

Die an einem mit Alkalisplitting erzeugten Fichten-ASA-Zellstoff durchgeführte TCF-Bleiche unter Anwendung der Sequenz O/Q/OP/Q/P lieferte einen hohen Weißgrad unter Erhalt der guten Festigkeitswerte des Ausgangszellstoffes. Damit kann die Aussage getroffen werden, dass derartige Zellstoffe eine ähnlich gute Bleichbarkeit aufweisen wie ASAM-Zellstoffe.

Die Untersuchungen zum ASA-Aufschluss von Laubholz (Buche, Eukalyptus) lieferten entsprechend gute Ergebnisse. Laubhölzer zeigen sich im Allgemeinen sehr stabil gegen stark alkalische Aufschlussbedingungen, so dass sich ein erhöhter NaOH-Anteil an der Gesamtchemikalienmenge nicht in dem Maße nachteilig auf die Zellstoffviskosität auswirkt wie bei Nadelhölzern. Es war daher auch ohne nennenswerte Nachteile möglich, den NaOH-Anteil an der Gesamtchemikalienmenge stark zu erhöhen und so den Aufschluss zu intensivieren. Der hohe NaOH-Einsatz sowie die generell leichtere Aufschließbarkeit der Laubhölzer sind die Gründe dafür, dass die Kochung zudem mit drastisch reduzierter Aufschlusstemperatur durchgeführt werden konnte, wodurch die Selektivität des Aufschlusses gesteigert wurde. Das Alkalisplitting ist beim ASA-Aufschluss von Laubholz weniger effizient als bei Nadelhölzern, vor allem kann dadurch keine Steigerung des Aufschlussgrades erzielt werden. Andererseits hat es sich aber als vorteilhaft gezeigt, die Natronlauge nicht schon zu Beginn des Aufschlusses, sondern erst nach Erreichen der maximalen Aufschlusstemperatur zuzusetzen, weil sich dadurch die Zellstoffausbeute deutlich steigern lässt.

Die Untersuchungen zur Bleiche von ASA-Buchenzellstoffen zeigen, dass sich auch Laubholzzellstoffe leicht bleichen lässt, so dass mit der Bleichsequenz O-Q-OP-Q-P, welche eine weitgehende Wasserkreislaufschließung zulässt, hohe Weißgrade erzielt werden können, ohne die guten Zellstofffestigkeiten in nennenswertem Maße zu beeinträchtigen.

# Abschlussbericht

## Möglichkeiten zum Einsatz von Natriumsulfitverfahren in der deutschen Zellstoffindustrie

### 1. Ausgangssituation und Problemstellung

Die Zellstoffherstellung in Deutschland basiert auf dem sauren Sulfitverfahren, was im Vergleich zum weltweit führenden Sulfat- oder Kraftverfahren erhebliche Nachteile mit sich bringt. Hier sind insbesondere die unbefriedigenden Festigkeitseigenschaften dieser Zellstoffe zu nennen, die ca. um ein Drittel niedriger liegen als bei Sulfatzellstoffen. Von Nachteil ist auch der in sauren Sulfitverfahren sehr begrenzte Einsatz des in Deutschland vorhandenen Holzartenspektrums. So werden in Deutschland fast ausschließlich Fichte und Buche zur Zellstoffherstellung eingesetzt.<sup>1,2</sup> Das Kraftverfahren und das - allerdings großtechnisch noch nicht erprobte - ASAM-Verfahren sind dagegen in der Lage, praktisch alle in Deutschland vorkommenden Holzarten zu verwerten und daraus hochfeste Zellstoffe herzustellen. Die Umrüstung eines Sulfitzellstoffwerkes auf diese Verfahren erfordert jedoch erhebliche Investitionen. Das einzige Sulfatzellstoffwerk in Deutschland, das Zellstoffwerk Rosenthal in Blankenstein/Thüringen wurde im Jahr 2000 vom sauren Magnesiumbisulfit- auf das Kraftverfahren umgestellt. Die Investition lag in der Größenordnung von etwa 300 Mio. Euro, wobei die Kapazität des Werkes von 160.000 t auf 280.000 t/Jahr erhöht wurde.

Während das Zellstoffwerk Rosenthal Marktzellstoff produziert, arbeiten alle anderen deutschen Zellstofffabriken weitgehend integriert. Die Werke sind zur Zeit in der Lage, profitabel zu arbeiten, da die Anlagen abgeschrieben sind und die Zellstoffproduktion nach dem sauren Sulfitverfahren kostengünstiger ist als nach dem Sulfatverfahren. Längerfristig werden diese Werke jedoch nicht nur wegen der Defizite des sauren Sulfitaufschlusses nicht mehr konkurrenzfähig sein, sondern auch weil sie technologisch veraltet sind und zu geringe Kapazitäten haben. Über kurz oder lang werden die Sulfitzellstoffhersteller eine grundlegende Entscheidung in bezug auf ihre Zukunft treffen müssen. Als Alternativen bieten sich die Schließung der Werke oder aber die Umstellung auf ein neues leistungsfähigeres Produktionsverfahren an.

Eine Umstellung auf das Kraftverfahren würde erhebliche Investitionen erfordern, weil ein Großteil der Anlagen für die Anwendung des Sulfatverfahrens ungeeignet ist. Da Kraftzellstoffe wesentlich schwerer zu bleichen sind und die chlorfreie Bleiche dieser Zellstoffe immer noch problematisch ist, sind vor allen Dingen in diesem Bereich - aber auch in der Chemikalienrückgewinnung - erhebliche Investitionen erforderlich. Trotz der in den letzten Jahren erzielten deutlichen Fortschritte hinsichtlich der Umweltfreundlichkeit von Sulfatzellstofffabriken dürfte deren Ansiedlung in dichtbesiedelten Gebieten, wo heute die meisten deutschen Zellstoffwerke stehen, auf Probleme stoßen, da zumindest potentiell eine Geruchsbelästigung durch reduzierte Schwefelverbindungen nicht ausgeschlossen werden kann.

Das ASAM-Verfahren (Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol) ist in dieser Beziehung unproblematisch. Es ist in der Fachwelt inzwischen zudem als das Verfahren anerkannt, das die qualitativ besten Zellstoffe herstellt<sup>3-7</sup>. Hinsichtlich der erforderlichen Investitionskosten beim Umbau einer Sulfitzellstofffabrik unterscheidet es sich aber nicht wesentlich vom Sulfatverfahren. Obwohl es weitestgehend auf konventionelle Technologie zurückgreift, ist bei einer ersten Umsetzung in den technischen Maßstab ein erhöhtes Risiko vorhanden. Eine besondere Schwierigkeit stellt die Markteinführung des ASAM-Verfahrens dar, weil Methanol als Additiv im Aufschlussprozess eingesetzt wird, was höhere Kocherdrücke bedingt und Exschutz der Kocherei erfordert. Dadurch ist es nicht möglich, dieses Verfahren in bestehenden Zellstoffwerken zu testen.

Geringere Investitionskosten würde eine Umstellung vom Magnesiumbisulfit- auf ein Natriumsulfitverfahren erfordern. Eine solche Umstellung würde auch ökonomische, technologische und ökologische Vorteile haben. Natriumsulfitverfahren sind in der Zellstoffindustrie wohlbekannt, wurden aber in der Vergangenheit aus verschiedenen Gründen nur selten angewandt. Ihr größter Nachteil war bisher die sehr aufwendige und komplizierte Chemikalienrückgewinnung. Auf diesem Gebiet sind für solche Ablaugen inzwischen entscheidende Fortschritte erzielt worden. Aufgrund des heutigen Entwicklungsstandes kann prognostiziert werden, dass bei der thermischen Verwertung und Chemikalienrückgewinnung von natriumhaltigen Ablaugen die Pyrolysetechnologie eine wichtige Rolle spielen wird. Solche Pyrolyseprozesse haben in der Zellstoffindustrie bereits eine lange Tradition. In den 60er Jahren wurde der SCA-Billerud-Prozess zur Entsorgung von Ablaugen eines nach dem neutralen Natriumsulfitverfahren arbeitenden Halbzellstoffwerks eingesetzt<sup>8</sup>. Die prinzipiellen Vorteile der Pyrolyse zur Verbrennung von natrium- und schwefelhaltigen Ablaugen haben in den letzten Jahren zu verstärkten Anstrengungen geführt, die Weiterentwicklung dieser Verfahren zu betreiben und bisher vorhandene Mängel abzustellen. Zur Zeit werden von verschiedenen Firmen unterschiedliche Modifikationen der Ablaugenpyrolyse entwickelt, deren Details hier nicht beschrieben werden sollen<sup>9-13</sup>. Der Niedertemperaturpyrolyse liegt das Prinzip zugrunde, dass aufkonzentrierte Ablaugen unter Sauerstoffausschluss bzw. niedrigem Sauerstoffgehalt im Reaktor bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Natriumcarbonat thermisch zersetzt werden. Dabei gehen die Natriumverbindungen in Natriumcarbonat über, das als pulvrige Asche anfällt. Ein Teil der organischen Substanz der Ablauge fällt zusammen mit der Asche als Kohlenstoff an, der übrige Teil verlässt zusammen mit dem Schwefel als niedermolekulare Verbindungen gasförmig den Prozess. Die Auftrennung zwischen Natrium- und Schwefelverbindungen ist bei entsprechender Prozessführung nahezu hundertprozentig. Ein großer Vorteil ist der staubförmige Anfall des Natriumcarbonats. Bei den konventionellen Rückgewinnungsprozessen liegt das Natriumcarbonat in der Schmelze vor. Diese stellt aufgrund ihres großen Wärmeinhalts ein großes Sicherheitsrisiko dar. Das pulvrige Natriumcarbonat wird in Wasser gelöst und der Kohlenstoff zusammen mit den wasserunlöslichen Nichtprozesschemikalien abfiltriert. Der Energieinhalt dieses Kohlenstoffs kann in einem Reststoffverbrennungskessel genutzt werden. Die Gasfraktion der Pyrolyse geht in eine Nachverbrennung. Die enthaltenen Schwefelverbindungen werden zu SO<sub>2</sub> oxidiert und die niedermolekularen organischen Verbindungen zur Energieerzeugung



genutzt. Pyrolyseprozesse arbeiten energetisch sehr viel günstiger als konventionelle Ablaugenverbrennungskessel. Das  $\text{SO}_2$  reagiert mit dem im Wasser gelösten Natriumcarbonat und bildet je nach den stöchiometrischen Verhältnissen Natriumsulfit- oder Natriumbisulfitlösungen, wodurch ein weiter pH-Bereich abgedeckt werden kann. Durch die Trennung von Natrium- und Schwefelverbindungen in der Pyrolyse ist es auch möglich, Bleichstufen mit Alkali zu versorgen. Es sind erfolgreich Versuche durchgeführt worden, in Alkali-Sauerstoffstufen und Peroxidstufen mit Mischungen von Natriumcarbonat und Natriumhydroxid als Alkaliquelle zu arbeiten. Die erforderliche Natronlauge kann entweder als Make-up-Chemikalie dem Prozess zugeführt werden oder eine geringe Menge des im Kreisprozess anfallenden Natriumcarbonats muss kaustiziert werden.

Die neuentwickelten Pyrolyseprozesse sind in Pilot- und Demonstrationsanlagen in der Industrie ausgiebig getestet worden. Für eines dieser Verfahren liegt ein Engineering-Auftrag von einem großen südafrikanischen Zellstoff- und Papierhersteller vor. Man kann daher davon ausgehen, dass innerhalb der nächsten zwei Jahre eine industrielle Anlage in Betrieb gehen wird. Neben den erwähnten Vorteilen führt die Pyrolyse zu einer erheblichen Reduktion der Anlagekosten für die Ablaugenaufarbeitung und zu einer erheblichen Senkung der Betriebskosten. Die Anlagen können jeder Betriebsgröße angepasst werden. Auch ist es möglich, in einem Betrieb mehrere Anlagen ohne Kostennachteil parallel zu betreiben.

Nicht nur wegen der sich abzeichnenden Möglichkeit einer einfacheren und auf die Belange einer modernen Zellstoffherstellung ausgerichteten Recovery ist es notwendig, ist das Interesse an Natriumsulfitverfahren wieder stark gestiegen. Auch der Einsatz von Anthrachinon in alkalischen Aufschlüssen hat das Potential alkalisch eingestellter Sulfitlösungen zur weitgehenden Delignifizierung von Holz erheblich verbessert. Des weiteren könnte die in der Kraftzellstoffindustrie heute weit verbreitete Technologie der *Extended Delignification*<sup>15-17</sup> genutzt werden, um Natriumsulfitaufschlüsse selektiver zu führen, um dadurch zu höheren Ausbeuten und besseren Festigkeitseigenschaften des Zellstoffs zu gelangen.

Sulfitprozesse auf Natriumbasis können einen pH-Bereich von 1,5 bis nahezu 14 abdecken. Damit hat man in Einstufenprozessen und - in noch stärkerem Maße - in mehrstufigen Prozessen durch Variation des pH-Wertes die Möglichkeit, die Aufschlussbedingungen zu gestalten und unter Berücksichtigung der Holzart bzw. der chemischen Zusammensetzung des Holzes Zellstoffe mit spezifischer Zusammensetzung und spezifischen technologischen Eigenschaften zu erzeugen<sup>18,19</sup>. Besonders interessant ist der Natriumsulfitaufschluss unter alkalischen Bedingungen, da nur dieser die Herstellung hochfester Zellstoffe zulässt. Die Delignifizierung verläuft unter alkalischen Bedingungen in den verschiedenen Zellwandschichten relativ gleichmäßig und führt zu einer intakten, gut gequollenen Faser. Bei sauren Aufschlussbedingungen dagegen beginnt die Delignifizierung in der Mittellamelle und schreitet von dort über Primärwand und S1 zur Sekundärwand S2 hin fort. Dabei werden die Kohlenhydrate in Primärwand und S1 relativ intensiv angegriffen, so dass eine weniger intakte Zellwand entsteht.

Ein ganz wesentlicher Einflussfaktor im alkalischen Sulfitaufschluss ist das Alkaliverhältnis, d.h. das Verhältnis von Natriumsulfit zu Natronlauge und oder Natriumcarbonat. Über dieses Alkaliverhältnis kann der Aufschluss in Bezug auf Reaktionsschärfe und Selektivität gesteuert werden. Aus der Literatur sind verschiedene Arbeiten zum alkalischen oder „neutralen“ (halbalkalischen) Sulfitaufschluss mit Anthrachinoneinsatz (AS/AQ- bzw. NS/AQ-Verfahren) bekannt<sup>20-25</sup>. Die durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich auf die Anwendung von Aufschlusslösungen mit hohem Natriumsulfitanteil. Üblicherweise wurde ein Alkaliverhältnis von 80/20 oder 70/30 gewählt. Bei Einstellung eines derartigen Alkaliverhältnisses 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. Ein vielversprechender Lösungsweg bestand im Zusatz von Methanol zum AS/AQ-Aufschluss. Durch Anwendung des ASAM-Verfahrens konnte der Ligningehalt ohne Selektivitätsverlust drastisch gesenkt werden und die Zellstoffe erwiesen sich als leicht bleichbar. Pilotanlagenversuche zum ASAM-Verfahren konnten zudem zeigen, dass das Methanol-Handling ein technisch lösbares Problem darstellt. Wie zuvor aufgeführt, ist die industrielle Umsetzung dieses Verfahrens jedoch wegen des Methanoleinsatzes erheblich erschwert.

Das Ziel der durchgeführten Untersuchungen zum modifizierten alkalischen Sulfitverfahren mit Anthrachinonzusatz (ASA) bestand darin, die in Deutschland vorkommenden Laub- und Nadelhölzer zu einem hochwertigen Zellstoff mit guten technologischen Eigenschaften aufzuschließen. Dies sollte mit einem umweltfreundlichen Verfahren erfolgen, wobei eine chlorfreie Bleiche dafür eine wesentliche Voraussetzung ist. Die angestrebten Zellstoffqualitäten sollen denen von Sulfatzellstoffen entsprechen oder zumindest sehr nahe kommen, um die deutschen Zellstoffwerke wettbewerbsfähiger zu machen. Ganz wesentlich ist, dass auch das Holzartenspektrum für diese Werke deutlich erweitert wird und insbesondere Kiefer, aber auch Douglasie oder Lärche, mit aufgeschlossen werden können. Bei den Laubhölzern sollte auch der Einsatz von Eiche und Birke - zumindest in Mischung mit Buche - möglich sein. Ganz wesentlich ist auch, dass dieses Verfahren eine Verbesserung der Umweltfreundlichkeit von Sulfitaufschlüssen ermöglichen muss. Sulfitaufschlüsse galten in der Vergangenheit als umweltfreundlicher als das Sulfatverfahren. Diese Aussage beruhte in erster Linie auf der leichteren Bleichbarkeit der Sulfitzellstoffe, die auch die Anwendung absolut chlorfreier Bleichsequenzen ermöglichte. Die weitere Verbesserung der Umweltfreundlichkeit des in Deutschland praktizierten sauren Magnesiumbisulfitverfahrens stößt jedoch an Grenzen. Zur Erzielung hoher Weißgrade in der chlorfreien Bleiche ist die ausschließliche Verwendung von Magnesiumhydroxid als Alkaliquelle nicht ausreichend. Es muss auch Natronlauge verwendet werden, wenn Zellstoffe mit hohem Weißgrad und hoher Reinheit erzeugt werden sollen. Die dabei anfallenden Bleichfiltrate können nicht der Chemikalienrückgewinnung zugeführt werden, da die sich ansonsten bildenden Natriumverbindungen unter den Verbrennungsbedingungen zu einer Schmelze führen, sich mit den Magnesiumoxidstäuben verbinden und zu Ablagerungen auf den Kesselwandungen führen. Natriumhaltige Bleichfiltrate müssen aus dem Prozess ausgeschleust werden und gehen über die biologische Abwasserreinigung in die

Vorfluter. Eine Rückgewinnung des eingesetzten Alkalis ist nicht möglich. Dies bedeutet auch, dass die erreichbare Wasserkreislaufschließung begrenzt ist. Ein Sulfitverfahren auf Natriumbasis dagegen würde ein Recycling der Bleichfiltrate und damit eine weitgehende Schließung des Wasserkreislaufs ermöglichen.

Die Entwicklung eines gut funktionierenden Natriumsulfitverfahrens würde die wirtschaftliche Situation der deutschen Zellstoffindustrie erheblich verbessern und bietet die Grundlage für eine gesteigerte Wettbewerbsfähigkeit gegenüber der Sulfatzellstoffindustrie. Aufgrund der günstigen Holzpreise in Deutschland und der integrierten Produktion sind wichtige Voraussetzungen für die Wirtschaftlichkeit der Zellstoffherstellung in Deutschland bereits gegeben<sup>1</sup>. Durch Verbreiterung des Rohstoffeinsatzspektrums auf bisher nicht von der Zellstoffindustrie nutzbare einheimische Hölzer, wie Kiefer, Lärche, Douglasie und Eiche, können die Rohstoffkosten für die Zellstoffherstellung nochmals gesenkt werden. Außerdem könnte dadurch ein wichtiger Beitrag zur Verwertung von Problemholzsortimenten der Forstwirtschaft geleistet werden.

Durch Anwendung alkalischer Aufschlussbedingungen besteht die Möglichkeit, die technologischen Zellstoffeigenschaften entscheidend zu verbessern, wodurch der wesentlichste Nachteil der Sulfitzellstoffe gegenüber den Sulfatzellstoffen beseitigt werden könnte. Darüber hinaus legt die beabsichtigte Entwicklung die Basis für eine bisher in der Zellstoffherstellung noch nicht erreichte Umweltfreundlichkeit. Die Gegenstromführung der Ablaugen und aller Waschfiltrate durch den gesamten Prozess und deren gemeinsame Entsorgung in der Pyrolyse verbunden mit der Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien und des Bleichalkalis ermöglichen den Betrieb einer wasserseitig geschlossenen Zellstofffabrik. Da durch die Ablaugenpyrolyse auch der Energiebedarf der Fabrik gedeckt wird, kann die Zellstoffherstellung zu einer der ökologisch fortschrittlichsten Industrieproduktionen werden. Die erfolgreiche Anwendung dieses zu entwickelnden Verfahrens soll die Zellstoffhersteller auch ermutigen, ihre über viele Jahre stagnierende Produktion zu erhöhen und dadurch mehr deutsches Holz zu nutzen.

Diese Verfahrensumstellung würde auch eine spätere Anwendung des zur Erzeugung der derzeit besten Zellstoffqualität befähigten ASAM-Verfahrens erleichtern, da wichtige Prozessschritte wie Bleiche der Zellstoffe und Rückgewinnung von Aufschluss- und Bleichchemikalien bei Natriumsulfitverfahren und ASAM identisch sind.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Rohstoffanalyse der eingesetzten Hölzer

Als Ausgangsmaterial für die Kochungen wurden folgende Holzarten verwendet:

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

Die Fichtencharge I wurde von der Firma Ruser (Bornhöved) bezogen. Es handelte sich um Hackschnitzel in CTMP-Qualität. Mit der Charge I wurden die Versuche ASA 1 bis 91 sowie Vergleichskochungen nach dem ASAM-Verfahren durchgeführt.

Die Fichtencharge II wurde von Zellstoffwerk SCA Mannheim bereitgestellt. Mit der Charge II wurden die Versuche Fichte 8 bis Fichte 17 durchgeführt.

#### **Kiefer** (*Pinus sylvestris*)

Das Kiefernholz wurde ebenfalls von der Firma Ruser bezogen.

#### **Buche** (*Fagus sylvatica*)

Es wurden zwei Chargen an Industriebackschnitzel für die Untersuchungen zum ASA-Aufschluss von Buchenholz eingesetzt. Die Chargen stammten von folgenden Firmen: Charge I: Chemiezellstoffwerk Lenzing (Österreich).

Charge II: Zellstoffwerk M-Real Stockstadt.

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

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

Im Anschluss an eine Sortierung wurden an den Hölzern folgende Rohstoffanalysen durchgeführt:

#### **Aschebestimmung**

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 Fichten- und Kiefernholz 95,5 g/l und für das Buchenholz 110 g/l verwendet.

## Kohlenhydratzusammensetzung

Die Bestimmung der Kohlenhydratzusammensetzung erfolgte in Anschluss an eine Totalhydrolyse mit 72%- Schwefelsäure durch Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie<sup>26</sup>.

## 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.

## Fraktionierung der Hackschnitzel

Die für die Aufschlussuntersuchungen angelieferten Hackschnitzel wurden bei  $-18^\circ\text{C}$  eingelagert. Um eine Homogenisierung der Hackschnitzel zu erreichen, wurden diese mit der Hand über einem 25 mm Sieb sortiert. Hierdurch konnten die unterdimensionierte Feinfraktion, Rindenteile und Grobgut abgetrennt werden. Zur Überprüfung der Stoffdichte wurde anschließend eine Probe entnommen. Für den ersten Versuchsabschnitt erfolgte dieser Arbeitsschritt direkt vor dem Aufschluss. Da es in den Lagerbehältern durch die Entnahme der Proben zu einer Entmischung der Hackschnitzel kam und die Stoffdichte gewissen Schwankungen unterlag, wurde danach jeweils eine gesamte Charge Hackschnitzel gesiebt. Die gewonnene Fraktion wurde anschließend portioniert und erneut bei  $-18^\circ\text{C}$  eingelagert. Die Fraktionierung erfolgte mittels 10-minütiger Siebung in einer Siebkolonne.

Die für den Aufschluss verwendeten Hackschnitzelchargen teilten sich in die in **Abbildung 1** dargestellten Fraktionen auf.

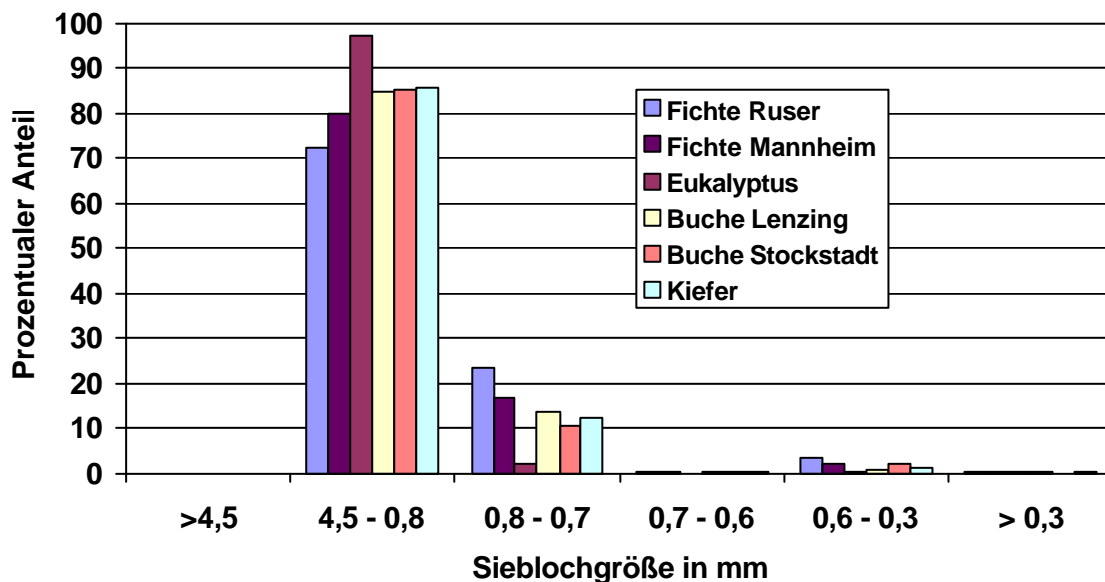


Abb. 1: Fraktionen der vorgesiebten Hackschnitzeln

## 2.2 Durchführung der Kochungen

In der ersten Versuchsphase erfolgte der Aufschluss des Holzes in einem Einstufenverfahren. Es wurde ein 7 Liter-Drehkocher mit elektrischer Mantelheizung verwendet. In jeder Kochung wurden 700 g atro (absolut trocken) Fichtenholzhackschnitzel eingesetzt. Die Hackschnitzel wurden vor dem Aufschluss 30 Minuten gedämpft. Der Aufschluss erfolgte bei einem Flottenverhältnis von 4:1 und einer Temperatur von 180°C. Die Aufheizzeit, inklusive Einregelung, betrug 90 min. Das Aufheizen unter konstanter Last erfolgte nahezu linear.

Sämtliche Versuche der ersten Versuchsphase erfolgten bei einer Aufschluss-temperatur von 180°C. Die variierenden Versuchsparameter waren:

Dauer

Chemikalienmenge

Chemikalienzusammensetzung (Alkaliverhältnis)

Die Aufschlussdauer wurde zwischen 60 und 240 min variiert. Um den Einfluss der Aufschlussdauer auf die Zellstoffqualität zu untersuchen, wurde eine Schrittweite von 30 min gewählt.

Die Chemikalienmenge (berechnet als NaOH) lag zwischen 22,5% und 30% bezogen auf das Atro-Gewicht der eingesetzten Holzmenge. Das Alkaliverhältnis, d.h. das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu NaOH deckte eine Spanne von 70/30 über 60/40, 50/50 bis 30/70 ab. Mit Ausnahme der Vergleichsversuche ohne Anthrachinonzusatz (s. Kap. 3.2.1.4) wurde in allen Aufschlussversuchen AQ als Katalysator eingesetzt, und zwar in einer Menge von 0,1 %/atro Holz.

Der zweite Abschnitt der Aufschlussversuche erfolgte in zwei Kochern der Firma M/K-Systems. Diese 7 Liter-Kocher arbeiten mit stationärer Autoklave und Laugenzirkulation. Das veraltete analoge Regelungssystem wurde ausgebaut und durch einen digitalen Programmregler der Firma *Jumo* ersetzt. Zusätzlich wurden die Thermoelemente durch hochgenaue PT 100- Widerstandsthermometer ausgetauscht. Aufgrund des neuen Regelungssystems ist es möglich, jedes beliebige Temperaturprofil für einen Aufschluss exakt zu regeln und somit mehrstufige Kochung reproduzierbar zu realisieren. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, den Temperaturverlauf im Kocher durch einen Computer mitzuloggen.

Die Aufschlüsse der zweiten Versuchsreihe wurden analog der ersten Versuchsreihe durchgeführt. Bei Durchführung mehrstufiger Aufschlüsse mit Zudosierung einer Natronlauge n-lösung im Aufschlussprozess während der Kochung wurde das Flottenverhältnis jedoch während der Kochung von 4:1 auf 5:1 erhöht. Im Anschluss an die Optimierung der Aufschlussbedingungen konnte das Flottenverhältnis für die Buchen- und Fichtenkochungen in einigen Zusatzversuchen auf 3,5:1 reduziert werden. Die Versuchstemperatur variierte zwischen 155°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 durchgeführten Zeitreihe wurde aufgrund der speziellen Probennahme um eine Lagerung in dest. H<sub>2</sub>O erweitert. Es wurde nach folgendem Schema aufgearbeitet:

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

### **2.3 Analyse der Ablaugen**

Die Ablaugenproben wurden direkt nach dem Abkühlvorgang des Kochers genommen. Im Anschluss an die pH-Wertmessung wurden die Proben bei -18°C eingelagert.

Bestimmung des Gehalts an Natriumhydroxid und Natriumcarbonat in den Ablaugen  
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 einer einmolaren NaOH-Lösung auf ca. 13 angehoben. Anschließend wurde mit 0.1 molarer HCl gegentitriert. Durch die erste Titration konnte der Gesamtalkaligehalt ermittelt werden. Im zweiten Schritt wurden vor der Titration 2 ml einer 1 molaren BaCl<sub>2</sub> 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 wurde dann der Natriumcarbonatgehalt in den Ablaugen berechnet.

### **2.4 Durchführung der Bleiche**

Die Bleichversuche wurden an einem Fichten- und einem Buchen-ASA-Zellstoff durchgeführt. Als Ausgangszellstoffe wurden die Zellstoffe aus den optimierten Kochungen verwendet. Es wurde die Bleichsequenz O/Q<sub>1</sub>/OP/Q<sub>2</sub>/P angewendet.

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% abgeschleudert, manuell gezupft, in Polyethylenbeutel verschweißt und bei ca. 5°C eingelagert.

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

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

Die Zellstoffprobe wurde zuvor mit den Chemikalien und dem Verdünnungswasser gemischt. Das Magnesiumsulfat und die Natronlauge wurden getrennt zugegeben, um einer Ausfällung des  $MgSO_4$  vorzubeugen. Nach dem Einmischen der Chemikalien erfolgte eine Messung des pH-Wertes. 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 im 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 (Diethylentriaminpentaessigsäure) als Komplexbildner zugegeben. Die Komplexbildnerstufe wurde in verschweißten Polyethylenbeuteln im Wasserbad bei einer Temperatur von 60°C für 30 min durchgeführt.

### **Peroxidstufe (P)**

Die Vorversuche zur Peroxidstufe wurden mit 5g atro Stoffchargen mit einer Stoffdichte von 12% durchgeführt. Die Optimalbedingungen wurden anschließend in einer P-Stufe mit 120g atro Zellstoff angewendet. Der Zellstoff wurde in Polyethylenbeuteln eingewogen und schrittweise mit den Bleichchemikalien vermischt. Jede Chemikalie wurde 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 sauerstoffverstärkten Peroxidstufe werden zusätzlich zu den Bedingungen der Sauerstoffstufe Wasserstoffperoxid zugesetzt und der Restperoxidgehalt im Filtrat bestimmt.

## **2.5 Charakterisierung der Zellstoffe**

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

- Ausbeute
- Kappazahl
- Grenzviskosität
- Weißgrad
- Kohlenhydratanalyse
- Physikalische Stoffprüfung

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 Splittern 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) wurde berechnet, indem der Ligningehalt im Zellstoff durch Multiplikation der Kappazahl mit dem Faktor 0,15 ermittelt und von der Gesamtausbeute abgezogen wurde.

### **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 auch nur Viskosität genannt) des Zellstoffes 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. Außerdem erlaubt die Viskosität eine Aussage über das ungefähre Festigkeitspotential des Zellstoffes.

### **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 erstellten Prüfblättern gemessen.

### **Festigkeiten**

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

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- und Burst-Index erfolgte gemäß TAPPI 220 sp-96

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

### 3. Ergebnisse

Der Ergebnisteil ist thematisch in zwei Teilabschnitte untergliedert. Im ersten Ergebnisteil werden die Ergebnisse der Optimierung des AS/AQ-Verfahrens präsentiert unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses des Alkaliverhältnisses und der Möglichkeit, das Ausmaß der Delignifizierung in diesem Aufschluss durch Erhöhung des NaOH-Anteils am Gesamtchemikalieneinsatz deutlich zu steigern. Der zweite Ergebnisteil beschäftigt sich im Wesentlichen mit der Möglichkeit, diesen modifizierten Alkalischen Sulfitaufschluss mit Anthrachinonzusatz (ASA) durch zeitlich versetzte Zugabe der Natronlauge während des Kochprozesses (Alkalisplitting) weiter zu verbessern.

#### 3.1 Ergebnisse Teil I

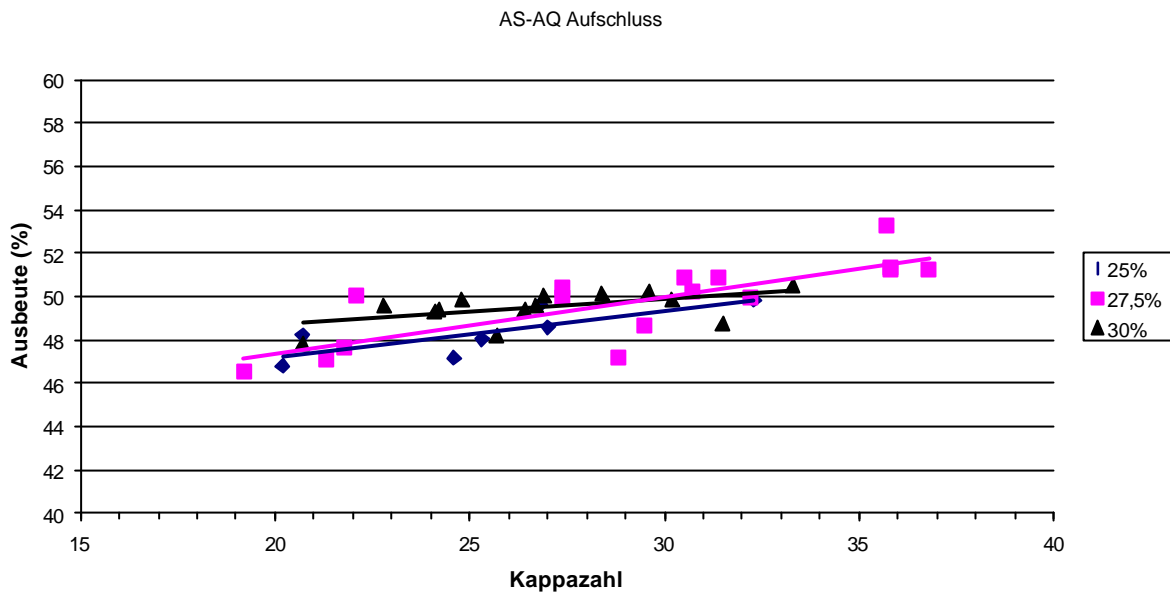
##### 3.1.1 Bewertung der erzielten Aufschlussergebnisse

Zur Bewertung des Aufschlussergebnisses wurden jeweils die Aufschlussbedingungen (Temperatur, Zeit, Chemikalienmenge), die erzielte Ausbeute sowie die Zellstoffeigenschaften herangezogen. Es wurden immer die Einzelresultate oder Parameter im Zusammenhang mit dem Gesamtbild betrachtet. Beispielsweise ist ein hoher Aufschlussgrad für sich betrachtet zunächst nur ein Indiz für ein ausreichendes Aufschlussvermögen der Kochung. Wird dieser hohe Aufschlussgrad jedoch auf Kosten der Zellstofffestigkeiten erzielt, verliert der Vorteil des niedrigen Ligningehaltes seinen Stellenwert, da der Zellstoff die geforderten Festigkeitskriterien nicht erfüllt. Dementsprechend ist ein hoher Aufschlussgrad nicht akzeptabel, wenn andererseits die Ausbeute zu niedrig liegt.

In der **Abbildung 2** sind die bei gleichem Chemikalieneinsatz im alkalischen Natriumsulfitaufschluss erhaltenen Ausbeuten in Abhängigkeit von der Kappazahl als Trendlinien dargestellt. Es wurden sämtliche Daten, die im Aufschluss bei 180 °C bei der Variation des Alkaliverhältnisses ermittelt wurden, zu Kurven mit konstanten Chemikalieneinsatzmengen zusammengefasst und gegen die Kappazahl des erzeugten Zellstoffes abgetragen. Diese Darstellung zeigt, dass es mit einem einstufigen alkalischen Sulfitaufschluss mit Anthrachinon-Zusatz (ASA-Aufschluss) durchaus möglich ist, niedrige Kappazahlen von 20 zu erreichen, wenn ein niedriges Alkaliverhältnis eingestellt wird. Diese Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als dass in den einschlägigen Publikationen über den AS/AQ-Aufschluss berichtet wird, dass die mit diesem Aufschlussverfahren erreichbare Delignifizierung gering ist und eine Kappazahl von 35-40 nicht unterschritten werden kann. Allerdings wurde stets mit hohem Sulfitanteil gearbeitet.

Die Anwendung sehr drastischer Bedingungen für den Aufschluss auf niedrige Kappazahlen führt allerdings dazu, dass die Gutstoffausbeuten deutlich unter 50 % absacken. Unter milden Aufschlussbedingungen werden bei noch hohen Kappazahlen von über 35 Gutstoffausbeuten über 50 % erhalten. Die nahezu gleiche Steigung der Trendlinien für die mit gleichem Gesamtchemikalieneinsatz durchgeführten Aufschlüsse zeigt, dass der Gesamtchemikalieneinsatz keinen signifikanten Einfluss

auf die Verhältnis von erzielter Ausbeute zu Kappazahl hat. Somit ist die Ausbeuteselektivität des ASA-Aufschlusses offensichtlich nicht vom Gesamtchemikalieneinsatz abhängig.



**Abb.2 :** Ausbeute in Abhängigkeit von der erzielten Kappazahl für Aufschlüsse mit unterschiedlich hohem Gesamtchemikalieneinsatz

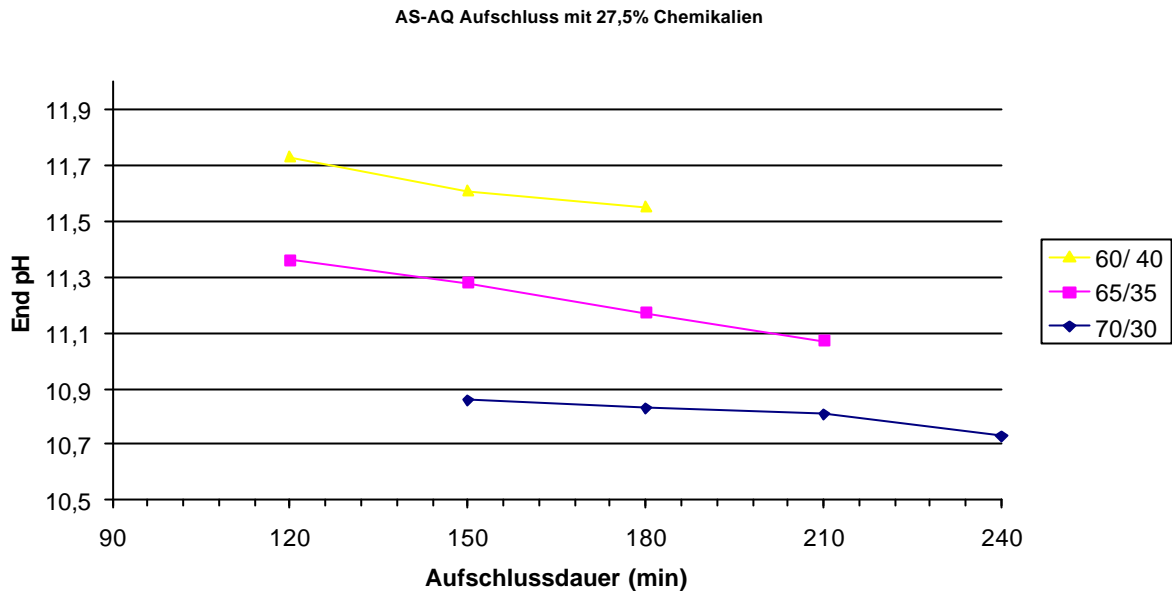
Der industrielle Holzaufschluss lässt sich maßgeblich über die Parameter Zeit, Temperatur und Beschaffenheit der Aufschlusslösung steuern. Die Variation dieser Parameter kann im Laborversuch leicht umgesetzt werden. Im Folgenden wird der Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Zellstoffeigenschaften dargestellt.

### 3.1.2 Aufschlussdauer

Für alle Kochungen wurden zunächst die maximale Aufschlussstemperatur (180 °C) sowie die Dauer der Aufheizphase und der Abkühlphase des Kochers konstant gehalten. Die Aufschlussdauer bei Maximaltemperatur wurde zwischen 60 bis 240 min variiert.

Mit Verlängerung des Aufschlusses nimmt der pH-Wert der Aufschlusslösung nur langsam ab. Im Mittel verringerte sich der pH-Wert nur um 0,3 zwischen minimaler und maximaler Aufschlussdauer (**Abbildung 3**). Ein starker pH-Wert-Abfall tritt bereits in der Aufheizphase ein, in der bereits ein Großteil der Hemicellulosen in Lösung geht und die sauren Bestandteile, insbesondere die abgespaltenen Acetatgruppen, verseift werden.

Die Zusammensetzung der Aufschlusslösung bestimmt den pH-Wert maßgeblich. Bei einer konstanten Einsatzmenge von 27,5% Chemikalien bezogen auf die eingesetzte Menge Holz hängt der pH-Wert direkt vom Alkaliverhältnis bzw. vom NaOH-Anteil der Aufschlusslösung ab.



**Abb. 3:** Abnahme des pH-Wertes der Ablauge mit Verlängerung der Aufschlussdauer in Kochungen mit unterschiedlichem Alkaliverhältnis

In **Abbildung 4** ist die Entwicklung der Kappazahl in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer dargestellt. Die einzelnen Kurven ergeben sich aus der Variation der Chemikalienszusammensetzung bei einer konstanten Einsatzmenge von 27,5% Chemikalien. Bei einem Alkaliverhältnis von 70/30 betrug die gewählte Mindestaufschlussdauer 150 Minuten. Unter diesen Bedingungen lagen die Kappazahl mit 36,9 und der Splittergehalt mit 8,7 noch viel zu hoch. Durch Verlängerung der Aufschlussdauer um 90 min wurde eine Kappazahl von 31,4 erhalten, es gelang also bei diesem hohen Alkaliverhältnis trotz erheblicher Ausdehnung der Kochzeit bei 180 °C nicht, eine Kappazahl unter 30 zu erreichen.

Bei einem Alkaliverhältnis von 50/50 wurde in allen Aufschlüssen ein niedriger Splittergehalt unter 2 % erhalten. Ein hoher NaOH-Anteil bewirkt eine starke Quellung des Holzes und fördert somit die Imprägnierung der Hackschnitzel mit den Aufschlusschemikalien. Durch eine höhere Einsatzmenge an Natronlauge wird auch die Delignifizierung stark beschleunigt. Bereits nach 60 min Kochdauer bei 180 °C wurde eine Kappazahl von 30 erhalten, nach 150 min betrug die Kappazahl 22. Mit weiterer Verlängerung der Kochung mit diesem Alkaliverhältnis konnte sogar eine Kappazahl unter 20 erreicht werden. Der hohe Alkalianteil fördert somit die Delignifizierung im ASA-Aufschluss beträchtlich. Auffallend ist dabei, dass es auch noch bei langer Aufschlussdauer zu einer weiteren Abnahme der Kappazahl kommt.

Geht man davon aus, dass ein Zellstoff, der chlorfrei gebleicht werden soll, eine Kappazahl unter 30 aufweisen sollte, um eine Bleiche auf einen ausreichend hohen Endweißgrad mit wirtschaftlich vertretbarem Chemikalieneinsatz durchführen zu können, muss im ASA-Aufschluss mit einem verhältnismäßig hohen NaOH-Anteil gearbeitet werden. Ein Alkaliverhältnis von 70/30 oder gar 80/20, wie für den ASAM-

Aufschluss, ist selbst bei hohem Gesamtchemikalieneinsatz nicht dazu geeignet, den angestrebten Aufschlussgrad im ASA-Aufschluss zu erzielen.

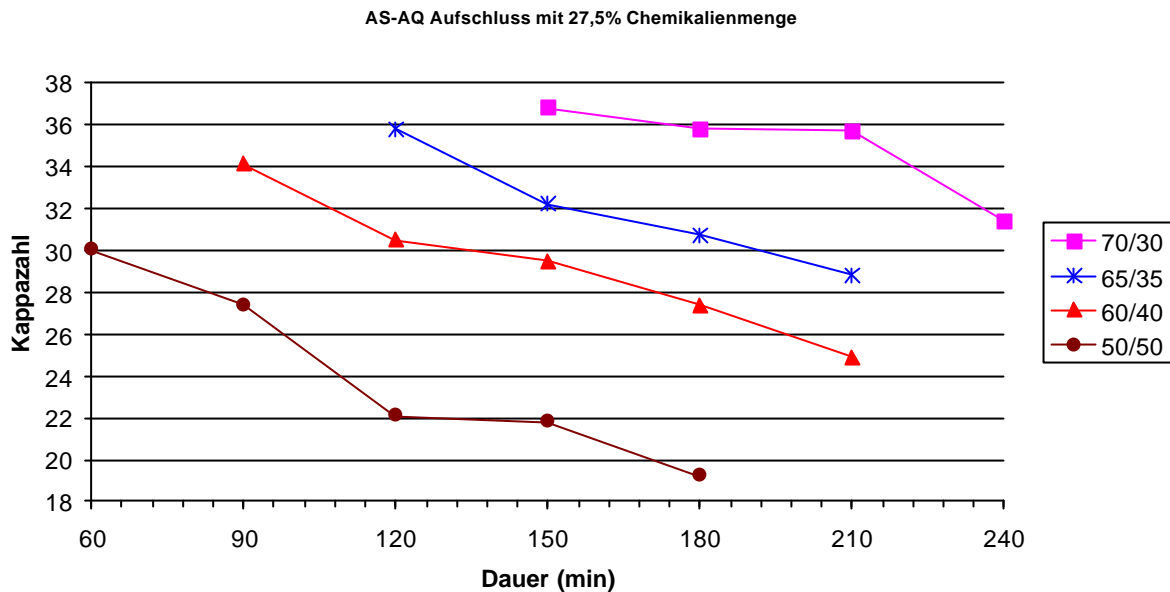
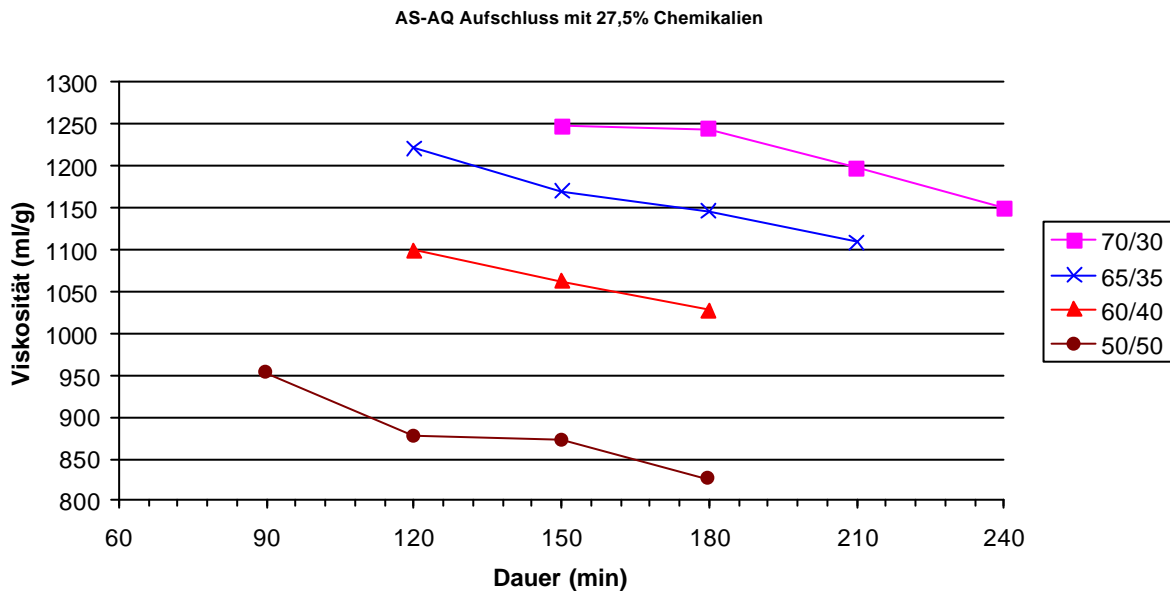


Abb. 4: Kappazahl in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer (Variation der Chemikalienzusammensetzung bei konstanter Einsatzmenge)

Analog zur Reduzierung der Kappazahl verringert sich auch die Viskosität des Zellstoffes mit Verlängerung der Kochdauer. In **Abbildung 5** ist die Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer abgebildet. Die einzelnen Kurven ergeben sich, in Entsprechung zu Abb. 4, aus der Variation der Chemikalienzusammensetzung.

Die höchsten Viskositäten werden bei hohem Alkaliverhältnis von 70/30 erhalten. Bei diesem Alkaliverhältnis sinkt die Viskosität von 1250 ml/g nach einer Aufschlussdauer von 150 Minuten auf 1150 ml/g bei 240 Minuten. Damit verringert sich die Viskosität bei einer Verlängerung der Aufschlussdauer um 90 Minuten nur um 100 Einheiten. Dies zeigt, dass die Verlängerung der Aufschlussdauer bei hohem Sulfitanteil an der Aufschlusslösung sich nicht nur im geringen Maße auf den Ligninabbau auswirkt, auch die Kohlenhydrate werden kaum angegriffen. Dies kann auf den niedrigen pH-Wert der Aufschlusslösung in der Endphase der Kochung zurückgeführt werden. Wird der Alkalianteil in der Aufschlusslösung erhöht, fällt die Viskosität bei Verlängerung der Aufschlussdauer stärker ab. So verringerte sich die Viskosität bei einem Alkaliverhältnis von 50/50 von 950 ml/g nach 90 min. um 125 Einheiten auf 825 ml/g bei 180 min Aufschlussdauer. Der Aufschluss mit hohem NaOH-Anteil bewirkt somit nicht nur eine wesentlich stärkere Delignifizierung, sondern erfolgt auch wesentlich weniger selektiv. Es muss also als Kompromiss ein Alkaliverhältnis ermittelt werden, bei dem einerseits ein ausreichend starker Ligninabbau stattfindet, andererseits aber der Celluloseabbau noch in akzeptablen Grenzen gehalten wird.

Ein wichtiges Kriterium für die Wahl der Aufschlussbedingungen ist, dass die Viskosität nicht unter einen kritischen Grenzwert fällt. Da die Zellstofffestigkeit (Durchreißwiderstand) üblicherweise eng mit der Viskosität korreliert, sollte die Viskosität des Zellstoffes im Aufschlussprozess nicht unter 1000 ml/g fallen. Für die Optimierung des Aufschlusses wird eine möglichst niedrige Kappazahl bei einer höchstmöglichen Viskosität angestrebt. Die niedrigen Viskositäten für die Zellstoffe, die mit Einstellung eines Alkaliverhältnisses von 50/50 erzeugt wurden, zeigen deutlich, dass sich das Viskosität/Kappazahl-Verhältnis drastisch verschlechtert, wenn der Natriumsulfitanteil an der Aufschlusslösung verringert wird. Bei gleicher Kappazahl wird mit höherem Sulfitanteil eine wesentlich bessere Viskosität des Zellstoffes erreicht, also die Cellulose in geringerem Maße angegriffen und abgebaut. Dies deutet darauf hin, dass das Alkaliverhältnis im ASA-Aufschluss im Bereich von zwischen 50/50 und 70/30 gewählt werden sollte. Die untere Grenze ergibt sich aus der mangelnden Selektivität bei zu hohem NaOH-Anteil, die obere Grenze aus der unzureichenden Delignifizierung bei zu hohem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteil.



**Abb. 5:** Viskosität in Abhängigkeit von Aufschlussdauer und Alkaliverhältnis (Variation der Chemikalienzusammensetzung bei konstanter Einsatzmenge)

### 3.1.3 Zusammensetzung der eingesetzten Chemikalien

Die Zusammensetzung der Aufschlusslösung wurde ausgehend von einer konstanten Gesamtmenge an Chemikalien, berechnet als NaOH, variiert. Die Variation des Alkaliverhältnisses (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/NaOH) umfasste den Bereich von 70/30 bis 30/70. Mit der Erhöhung des NaOH-Anteils in der Aufschlusslösung steigt der pH-Wert der Aufschlusslösung sowie der Ablauge deutlich an. Der gesteigerte Alkalianteil wirkt sich im starken Maße auf den Aufschluss aus. Bei gleicher Aufschlussdauer verringern sich die Kappazahl und der Splittergehalt, aber auch die Viskosität des Zellstoffes nimmt deutlich ab.

Die Betrachtung der Kappazahlentwicklung (siehe Abbildung 4) verdeutlichte bereits den starken Einfluss des Alkalianteils auf die Delignifizierung. In den Versuchen mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz wurden nach 150 Minuten Aufschlussdauer in Abhängigkeit vom Alkaliverhältnis Kappazahlen zwischen 37 bis 22 erhalten (**Tabelle 1**).

**Tabelle 1:** Entwicklung der Kappazahl und der Viskosität in Abhängigkeit von der Chemikalienszusammensetzung (150 min. Aufschlussdauer)

Alkaliverhältnis	70/30	65/35	60/40	50/50
Kappazahl	36,8	32,2	29,5	21,8
Viskosität (ml/g)	1248	1170	1062	872

Die Verschärfung der Aufschlussbedingungen durch Verringerung des Alkaliverhältnisses von 70/30 auf 50/50 führte zu einer Abnahme der Kappazahl um 15 Einheiten. Bei einer Aufschlussdauer von 180 Minuten nahm die Kappazahl mit entsprechender Verringerung des Alkaliverhältnisses sogar um nahezu 17 Einheiten ab. Im Vergleich dazu führte die Verlängerung der Kochdauer von 90 auf 180 Minuten bei einem Alkaliverhältnis von 50/50 nur zu einer Abnahme der Kappazahl um 8,2 Einheiten (siehe Abbildung 4).

Die Viskosität des Zellstoffes nahm ebenfalls durch die Verschärfung der Aufschlussbedingungen über die Verringerung des Alkaliverhältnisses stark ab (siehe Abb. 5). Die Viskosität fiel von 1248 ml/g bei einem Alkaliverhältnis von 70/30 auf 872 ml/g bei einem Alkaliverhältnis von 50/50. Damit fiel die Viskosität um 376 Einheiten (Tabelle 1). Die Verlängerung der Kochdauer um 90 min. bei einem Alkaliverhältnis von 50/50 ergab dahingegen nur eine Abnahme der Viskosität um 182 Einheiten. Somit wirkte sich die Verschärfung des Aufschlusses durch Erhöhung des Alkalianteils bei 180°C noch deutlicher auf den Abfall der Viskosität aus als auf den Abfall der Kappazahl.

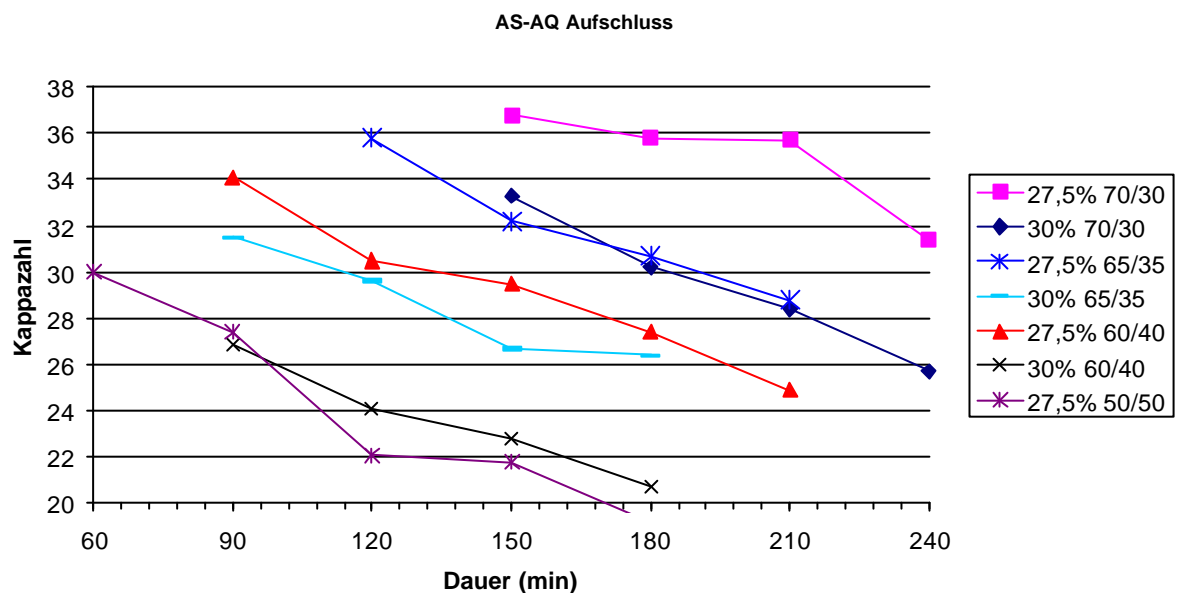
Diese vergleichende Betrachtung verdeutlicht, dass das Alkaliverhältnis den maßgeblichen, schärfsten Einflussparameter im ASA-Aufschluss darstellt. Bereits geringe Veränderungen im Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  : NaOH zeigen starke Auswirkungen sowohl auf das Ausmaß als auch auf die Selektivität der Delignifizierung.

### 3.1.4 Menge der eingesetzten Chemikalien

Die Gesamtmenge an eingesetzten Chemikalien im ASA-Aufschluss bei 180 °C wurde im Bereich von 22,5% bis 30% variiert. Der Gesamtchemikalieneinsatz wurde in Abhängigkeit vom Alkaliverhältnis gewählt. Bei hohem Sulfitanteil (Alkaliverhältnis 70/30 bis 60/40) wurden 27,5% und 30% eingesetzt, um eine ausreichende Delignifizierung zu erzielen. Mit steigendem NaOH-Anteil musste die Gesamteinsatzmenge an Chemikalien reduziert werden, da sonst ein zu starker Abbau der Cellulose erfolgt wäre. So wurde bei einem Alkaliverhältnis von 50/50 mit 25% und 27,5% Gesamtchemikalien aufgeschlossen, bei 30/70 lag die Obergrenze für die eingesetzten Aufschlusschemikalien bei 25%.

In **Abbildung 6** ist die Entwicklung der Kappazahl in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer dargestellt. Analog der Abb. 4 geht aus dieser Darstellung der Einfluss des Alkaliverhältnisses im Bereich von 70/30 bis 50/50 hervor. Zusätzlich sind die Versuchsreihen mit 30% Gesamtchemikalieneinsatz für die Alkaliverhältnisse von 70/30 bis 60/40 aufgeführt, wodurch der Einfluss der Gesamtchemikalienmenge auf den Aufschluss deutlich wird.

Werden die Kappazahlen der Zellstoffe nach 150 Minuten Aufschlussdauer miteinander verglichen, ergibt sich folgendes Bild: Bei einem Alkaliverhältnis von 70/30 führt eine Steigerung der Einsatzmenge von 27,5% auf 30% zu einer Abnahme der Kappazahl um 3,5 Einheiten. Bei einem Alkaliverhältnis von 60/40 wurde die Kappazahl durch die Steigerung der Einsatzmenge um 6,7 Einheiten erniedrigt (**Tabelle 2**).



**Abb. 6:** Entwicklung der **Kappazahl** in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer (Variation der Chemikalienzusammensetzung sowie der Einsatzmenge)

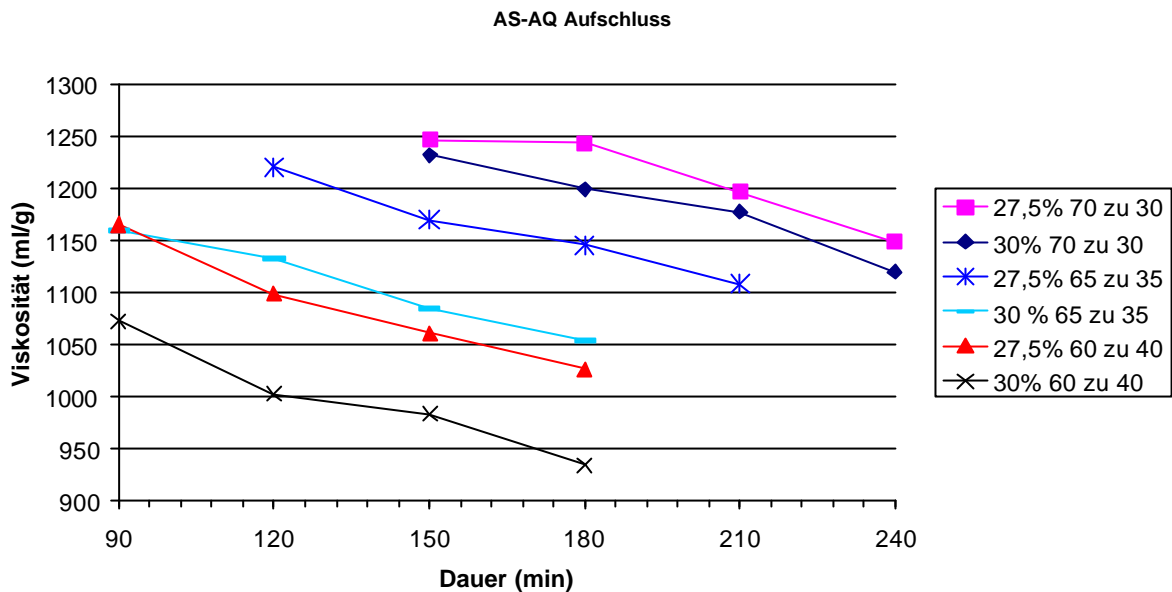
**Tabelle 2:** Entwicklung der **Kappazahl** in Abhängigkeit von der Chemikalienzusammensetzung und der eingesetzten Chemikalienmenge (150 min. Aufschlussdauer)

Alkaliverhältnis	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

Somit wird der Aufschluss durch die Erhöhung der Chemikalienmenge deutlich intensiviert. Bei höherem NaOH-Anteil wirkt sich die Erhöhung der Chemikalienmenge stärker auf die Delignifizierung aus als bei niedrigem NaOH-Anteil.



In der **Abbildung 7** ist die Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer für die Aufschlüsse dargestellt, die mit einem Alkaliverhältnis von 70/30 bis 60/40 mit 27,5 und 30 % Gesamtchemikalieneinsatz durchgeführt wurden.



**Abb. 7:** Entwicklung der **Viskosität** in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer (Variation der Chemikalienzusammensetzung und der Einsatzmenge)

Durch Erhöhung des NaOH-Anteils bzw. Verringerung des  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteils in der Aufschlusslösung kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Viskosität. Bei niedrigem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil bewirkt die Erhöhung der Chemikalienmenge einen stärkeren Abfall der Viskosität als bei Alkaliverhältnissen mit hohem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil (**Tabelle 3**).

**Tabelle 3:** Entwicklung der **Viskosität** in Abhängigkeit von der Chemikalienzusammensetzung und der eingesetzten Chemikalienmenge (Aufschlussdauer 150 min)

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

### 3.1.5 Selektivität des Aufschlusses

Die Selektivität der Delignifizierung, ausgedrückt als Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl, ist in den **Abbildungen 8-10** für die mit unterschiedlichem Alkaliverhältnis durchgeführten Kochungen dargestellt. Hierbei wurden die Ergebnisse der Versuchsreihen mit 25 % (**Abbildung 8**), 27,5% (**Abbildung 9**) und 30% Chemikalieneinsatzmenge (**Abbildung 10**) herangezogen.

In der Versuchsreihe mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz (**Abbildung 9**) liegen die Viskositäten der Zellstoffe, die mit einem Alkaliverhältnis von 70/30 bis 60/40 erzeugt wurden, oberhalb von 1000 ml/g. Der relativ hohe Einsatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  wirkt sich positiv auf die Selektivität aus. Durch die Erhöhung des NaOH-Anteils auf ein Alkaliverhältnis von

50/50 oder sogar 30/70 (**Abbildung 8**) werden zwar niedrige Kappazahlen unter 30 erreicht, jedoch erfolgt der Ligninabbau im starken Maße auf Kosten der Viskosität. Die Viskosität sinkt unter 1000 ml/g, also unterhalb des angestrebten Bereiches. Bei überwiegendem NaOH-Anteil an der Aufschlusslösung liegen die Viskositäten der Zellstoffe unakzeptabel niedrig. Die Festigkeiten dieser Zellstoffe liegen demzufolge auch auf einem niedrigen Niveau (siehe Abbildungen 13-15). 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 und sich die Festigkeitseigenschaften somit weiter verschlechtern.

Diese Ergebnisse bestätigen eindeutig, dass die Selektivität des ASA-Aufschlusses stetig abnimmt, wenn der NaOH-Anteil an der Aufschlusslösung erhöht wird, der Aufschluss also zunehmend in Richtung eines Soda/AQ-Aufschlusses gelenkt wird. Ein hoher Sulfitanteil ist für eine gute Selektivität des Aufschlusses unerlässlich. Der Sulfitanteil sollte unter diesem Gesichtspunkt möglichst hoch gewählt werden. Der begrenzende Faktor ist dabei der Delignifizierungsgrad, der wegen des Bleichaufwandes nicht zu gering ausfallen darf.

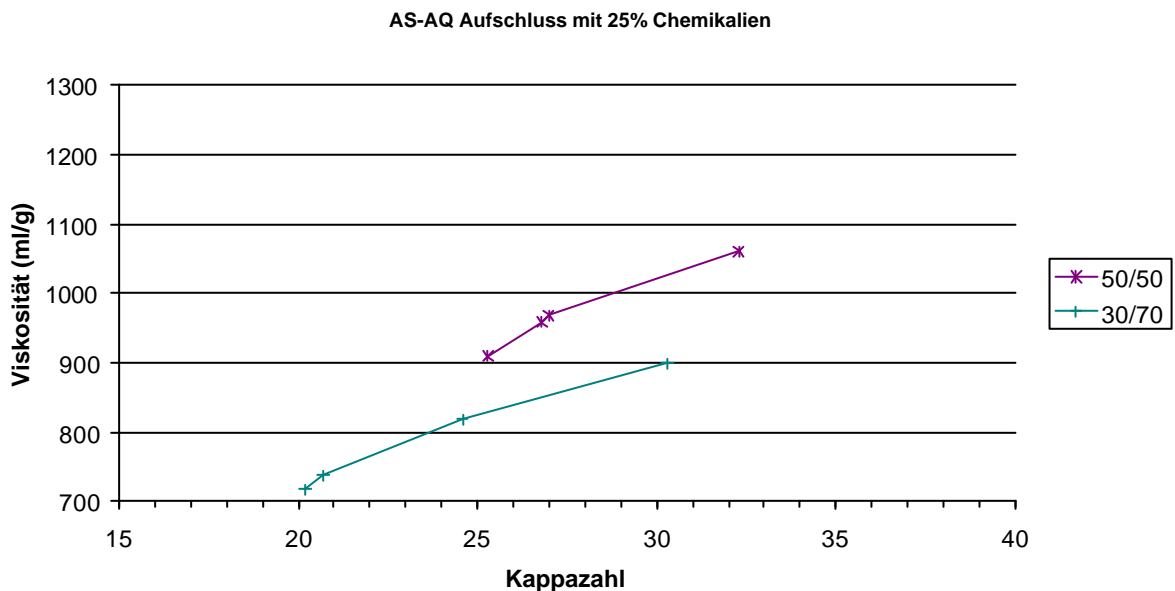


Abb. 8: Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl (Variation der Chemikaliensammensetzung bei konstanter Einsatzmenge von 25%)

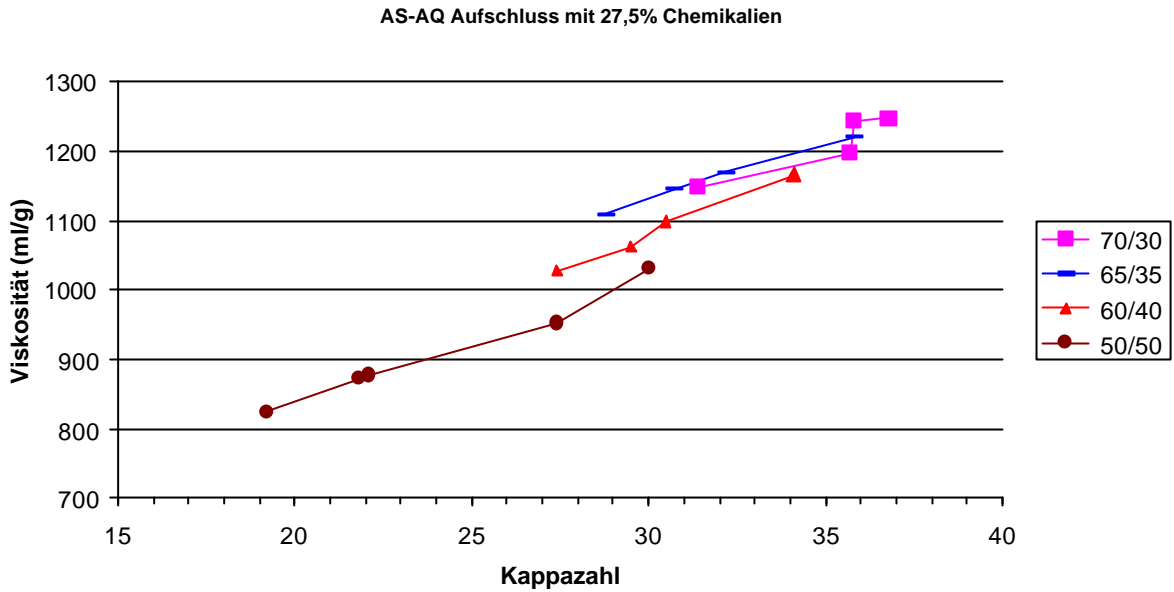


Abb. 9: Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl (Variation der Chemikalienzusammensetzung bei konstanter Einsatzmenge von 27,5%)

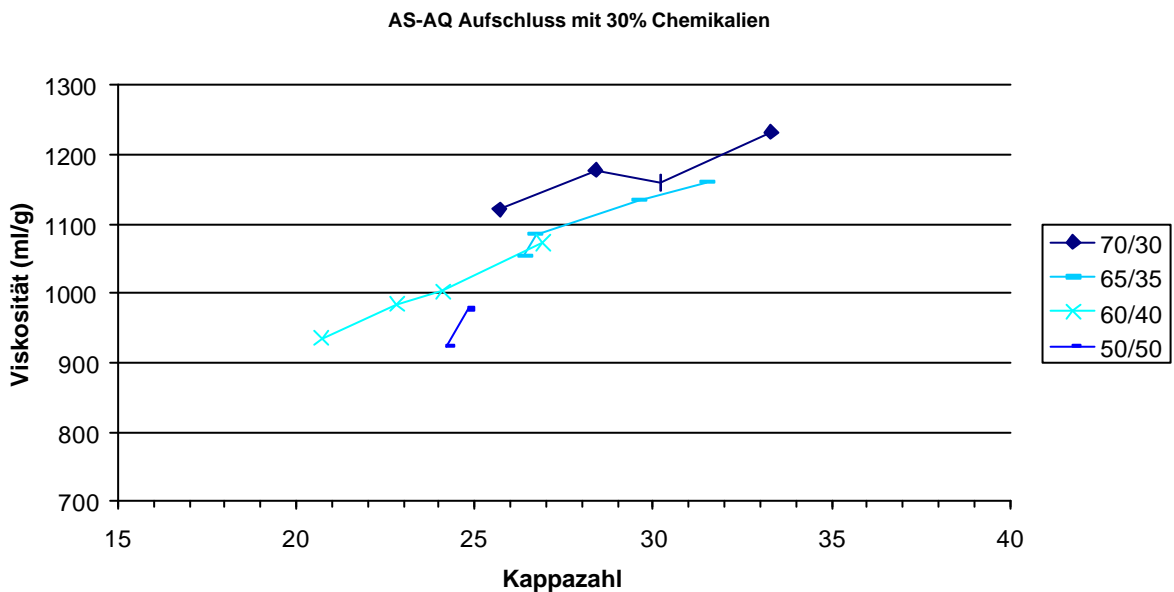


Abb. 10: Viskosität in Abhängigkeit von der Kappazahl (Variation der Chemikalienzusammensetzung bei konstanter Einsatzmenge von 30%)

### 3.1.6 Einfluss der Aufschlussbedingungen auf die Zellstofffestigkeit

Zwischen den Festigkeiten der erzeugten Zellstoffe und der chemisch-morphologischen Beschaffenheit, wie z.B. Kappazahl und Viskosität, besteht in der Regel ein enger Zusammenhang.

In **Abbildung 11** ist die Entwicklung der Reißlänge, interpoliert auf einen Mahlgrad von 25 °SR, in Abhängigkeit von der Kappazahl für die Zellstoffe aus den Kochungen mit unterschiedlichem Alkaliverhältnis bei einer Gesamtchemikalienmenge von 27,5 % dargestellt. Der Bereich der erzielten Kappazahlen reicht von 37 (70/30 bei 150 min Aufschlussdauer) bis 19 (50/50 bei 180 min Aufschlussdauer). Mit Abnahme der Kappazahl nimmt die Reißlänge ebenfalls ab. 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.

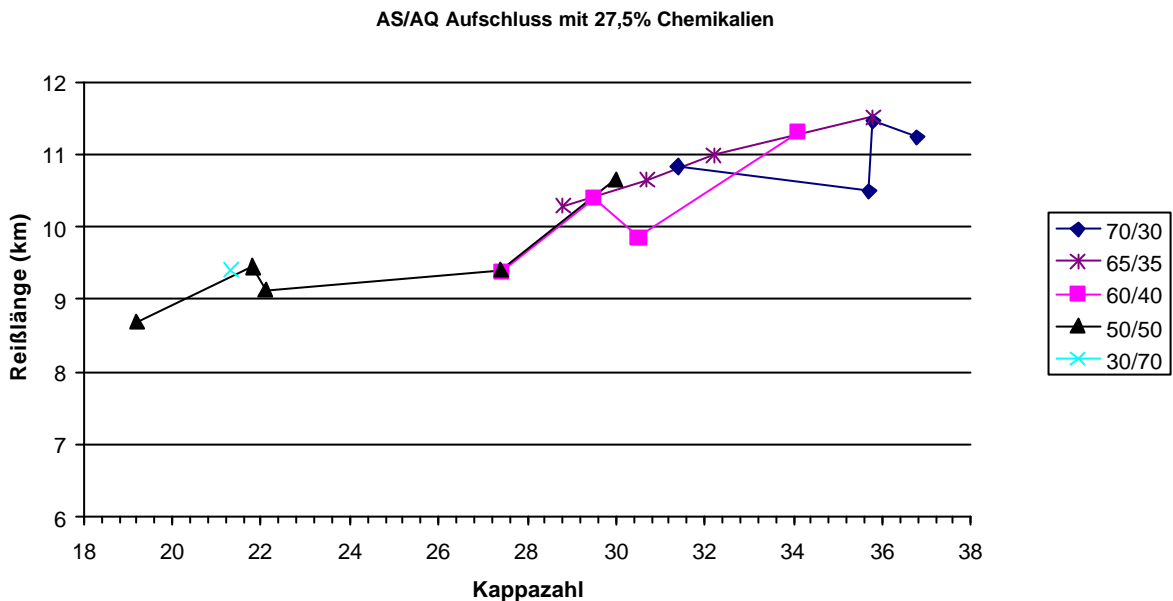


Abb. 11: Reißlänge in Abhängigkeit von der Kappazahl (Variation der Chemikalienzusammensetzung bei konstanter Einsatzmenge von 27,5%)

Für die Versuchsreihen mit 30% und 25% Chemikalieneinsatz ist ebenfalls eine kontinuierliche Abnahme der Reißlänge mit Abnahme der Kappazahl zu verzeichnen. Dieses wird in den **Abbildungen 12 und 13** dargestellt.

Durch die Gruppierung der Daten ist es möglich, einen Trend für die Abhängigkeit der Reißlänge von der Kappazahl aufzuzeigen. Hierbei wird der Reißlänge nur in Abhängigkeit von der Chemikalieneinsatzmenge gegen die Kappazahl abgetragen (**Abbildung 14**). 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. Diese Aussage kann dahingehend interpretiert werden, dass die Erhöhung der Chemikalienmenge eine selektivere Möglichkeit darstellt die Delignifizierung zu verstärken als die Verschärfung anderer Aufschlussparameter. Dies trifft sicherlich insofern zu, als dass die Verschärfung des Aufschlusses durch Erhöhung des NaOH-Anteils an der Aufschlusslösung weniger selektiv wirkt, wie zuvor gezeigt wurde. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass die Aufschlüsse mit hohem Chemikalieneinsatz überwiegend mit hohem Sulfitanteil durchgeführt wurden, während bei geringerem Gesamtchemikalieneinsatz mit höherem NaOH-Anteil gearbeitet wurde. Diese Unterschiede in den Aufschlüssen mit unterschiedlich hohem Gesamtchemikalieneinsatz erklären auch die unterschiedliche Steigung der in **Abbildung 14** gezeigten Trendlinien.

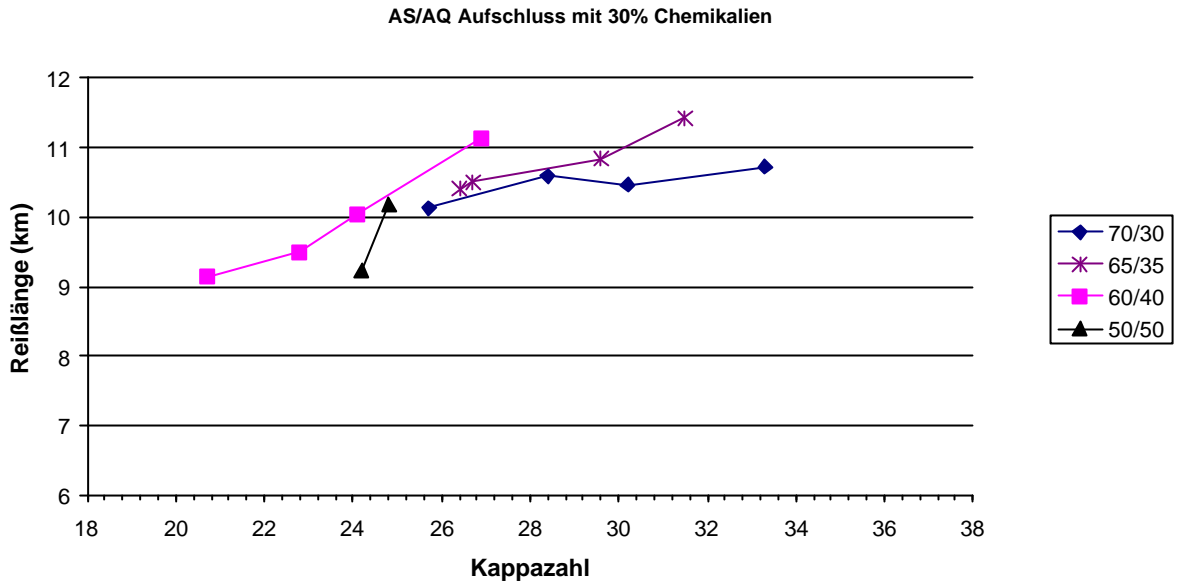


Abbildung 12: Reißlänge in Abhängigkeit von der Kappzahl (Variation der Chemikalienzusammensetzung bei konstanter Einsatzmenge von 30%)

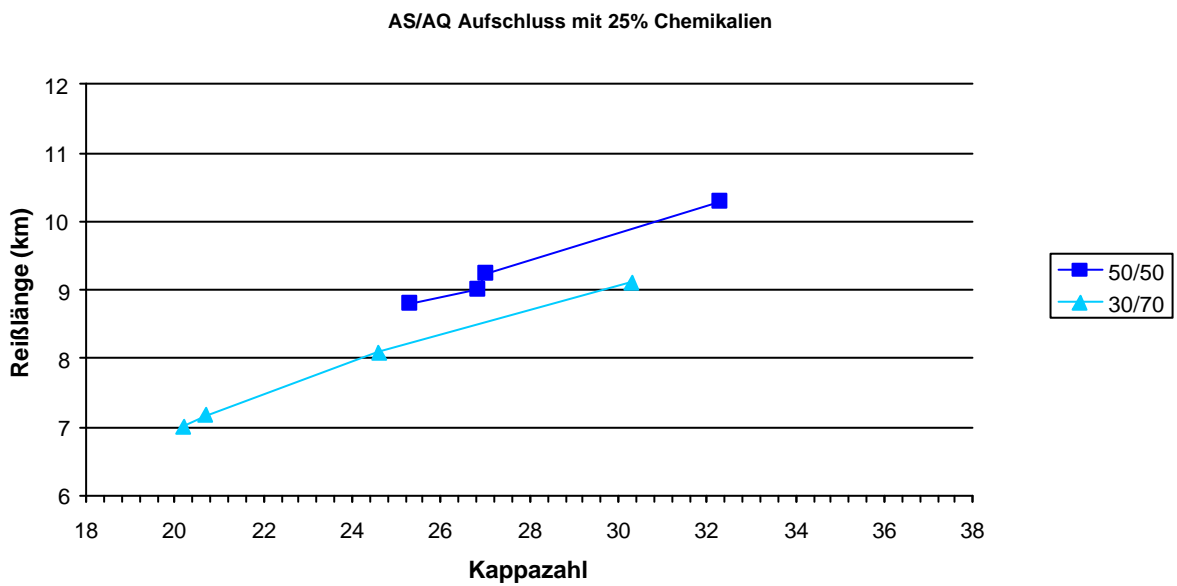


Abb. 13: Reißlänge in Abhängigkeit von der Kappzahl (Variation der Chemikalienzusammensetzung bei konstanter Einsatzmenge von 25%)

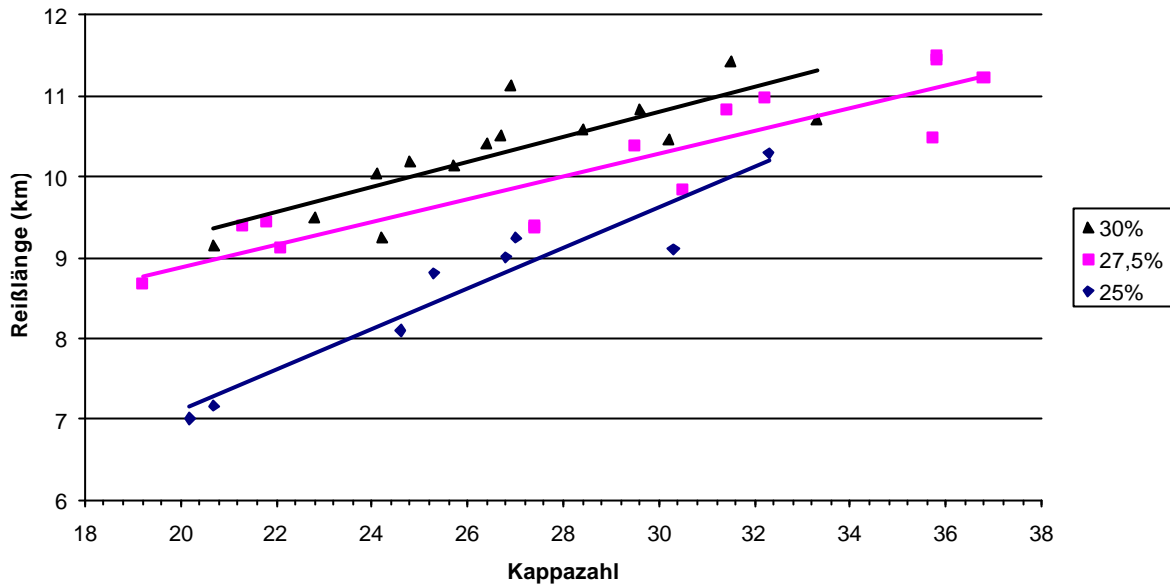


Abb. 14: Reißlänge in Abhängigkeit von der Kappazahl (Die Alkaliverhältnisse sind in Kurven mit konstanten Einsatzmengen von 25% bis 30% zusammengefasst)

In den **Abbildungen 15 und 16** sind die auf einen Mahlgrad von 25 SR interpolierte Durchreißfestigkeiten gegen die in den ASA-Aufschlüssen mit unterschiedlich hohem Gesamtchemikalieneinsatz erhaltenen Kappazahlen aufgetragen. Die Korrelation zur Kappazahl ist für die Durchreißfestigkeit weniger stark ausgeprägt als für die Reißlänge, und die Festigkeitsabnahme mit Verringerung der Kappazahl fällt im hohen Kappazahlbereich geringer aus. Im niedrigen Kappazahlbereich ist der Abfall der Durchreißfestigkeit mit Verringerung der Kappazahl dagegen sehr deutlich. Dies ist damit zu erklären, dass bei hohem Aufschlussgrad wegen des stärkeren Celluloseabbaus die kritische Viskosität von 1000 ml/g unterschritten wird, was sich vor allem in Bezug auf die Einzelfaserfestigkeit und somit auf die Durchreißfestigkeit bemerkbar macht. Oberhalb von 1000 ml/g wirkt sich eine Viskositätsabnahme nicht oder nur geringfügig auf die Durchreißfestigkeit aus. Bei hohem Alkaliverhältnis liegen die Werte für die Durchreißfestigkeit auffallend niedrig. Dies kann mit dem hohen Hemicellulosegehalt der Zellstoffe erklärt werden, der sich über vermehrte Ausbildung von Zwischenfaserbindungen zwar sehr positiv auf die Reißlänge auswirkt, aber nachteilig auf die Durchreißfestigkeit. Die Bleiche derartiger hemicellulosenreicher Zellstoffe führt in der Regel zu einer Abnahme der Reißlänge und einem Anstieg der Durchreißfestigkeit, weil im Bleichprozess Hemicellulosen aus dem Zellstoff herausgelöst werden. Aus diesem Grunde sollte der niedrigen Durchreißfestigkeit in solchen Fällen keine allzu große Bedeutung beigemessen werden.

Vergleicht man die Auswirkungen der Einflussparameter auf die Viskosität der Zellstoffe einerseits und auf die Festigkeitseigenschaften andererseits, dann ist festzustellen, dass nur eine lose Korrelation zwischen der ermittelten Viskosität und den Festigkeitswerten besteht, so dass eine Prüfung der Festigkeitseigenschaften zur Beurteilung der Zellstoffqualität unerlässlich ist.

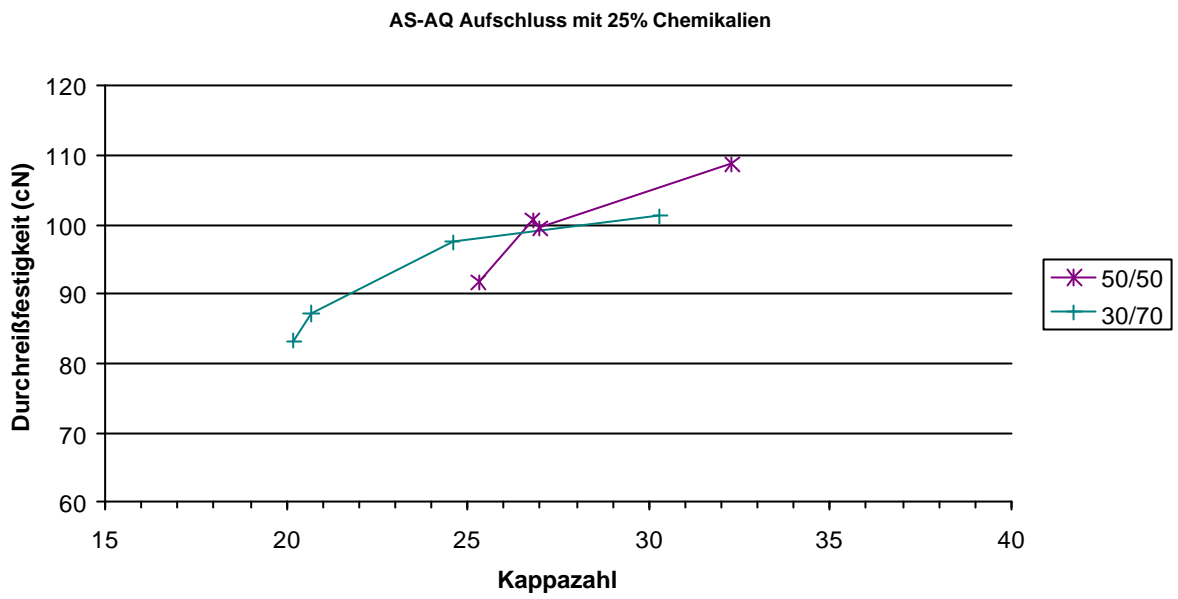


Abbildung 15: Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit von der Kappazahl (Variation der Chemikalienzusammensetzung bei konstanter Einsatzmenge von 25%)

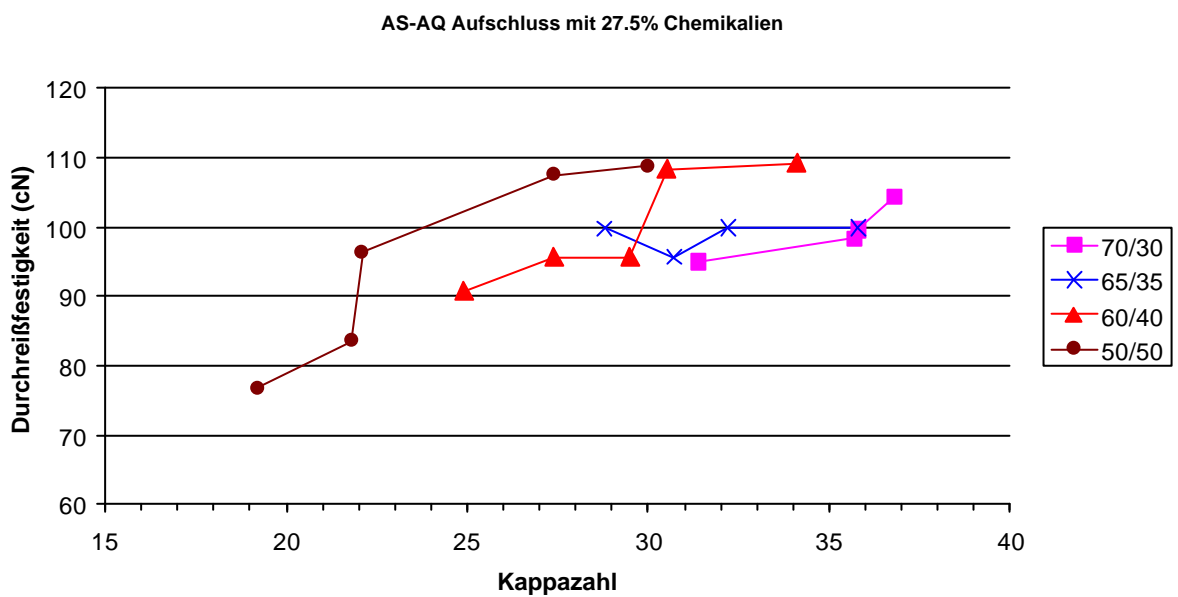


Abbildung 16: Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit von der Kappazahl (Variation der Chemikalienzusammensetzung bei konstanter Einsatzmenge von 27,5%)

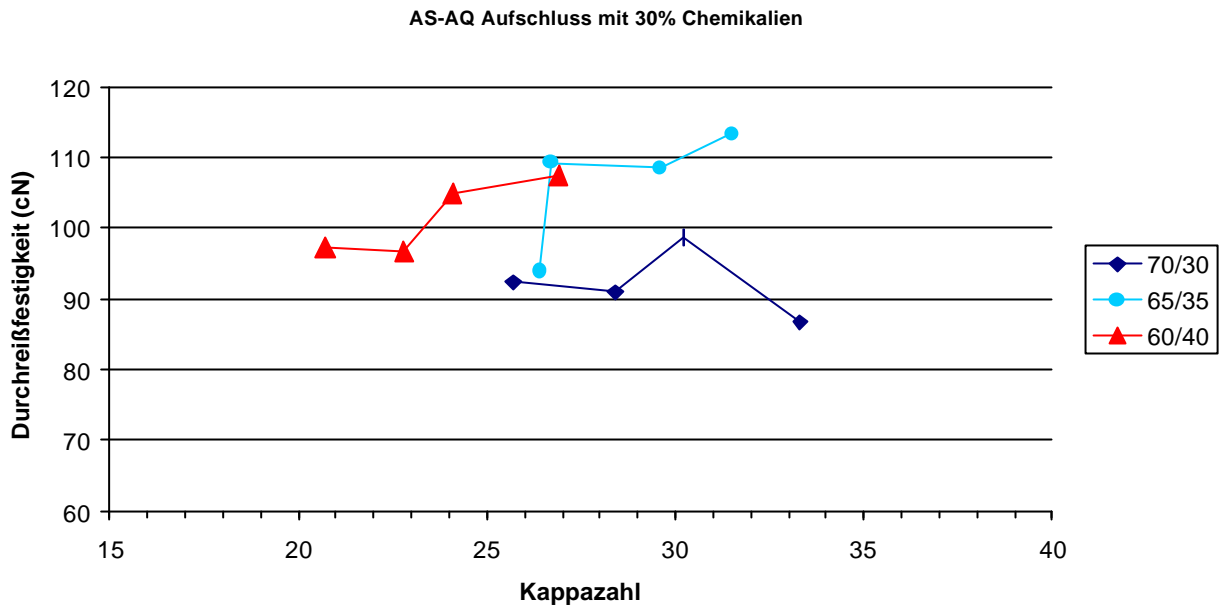


Abbildung 17: Durchreißfestigkeit in Abhängigkeit von der Kappazahl (Variation der Chemikalienzusammensetzung bei konstanter Einsatzmenge von 30%)

### 3.1.7 Zwischenfazit, Ergebnisse Teil I

Ein sehr wesentlicher, den alkalischen Natriumsulfitaufschluss prägender Einflussfaktor ist das Alkaliverhältnis ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{NaOH}$ ). Beim ASA-Aufschluss von Fichtenholz wurde daher zunächst dieser Einflussfaktor sehr eingehend untersucht, wobei auch der Gesamteinsatz an Chemikalien bezogen auf das eingesetzte Holz und die Aufschlussdauer variiert wurden. In allen Versuchen wurden 0,1 % Anthrachinon/atro Holz als Katalysator zugesetzt. Es zeigte sich, dass die Schärfe bzw. die Selektivität des Aufschlusses maßgeblich über das eingestellte Alkaliverhältnis bestimmt werden kann. Bei hohem Anteil an Natriumsulfit werden gute Zellstoffeigenschaften erhalten, es gelingt jedoch nicht, auch unter sehr scharfen Reaktionsbedingungen, einen hohen Aufschlussgrad zu erzielen. Mit Erhöhung des Anteils an Natronlauge nimmt die Reaktionsschärfe deutlich zu, und es können auch Zellstoffe mit niedriger Kappazahl (niedrigem Restligningehalt) erzeugt werden. Die Selektivität des Aufschlusses nimmt aber mit steigendem NaOH-Anteil kontinuierlich ab, was sich in einer verringerten Zellstoffqualität niederschlägt.

Im ASAM-Aufschluss (Alkalischer Sulfitaufschluss mit Anthrachinon und Methanol) werden die besten Aufschlussresultate mit einem Alkaliverhältnis im Bereich von 80/20 bis 70/30 erhalten<sup>1</sup>. Ohne Methanolzusatz, im ASA-Aufschluss, wird mit einem Alkaliverhältnis in dieser Größenordnung ein zu geringer Aufschlussgrad erreicht. Es ist daher günstiger, den NaOH-Anteil zu erhöhen. Wie die Untersuchungen zeigen, kann mit einem Alkaliverhältnis von 60/40 eine ausreichend niedrige Kappazahl erreicht werden, ohne dass die Zellstoffqualität in starkem Maße beeinträchtigt wird.



In den Untersuchungen des zweiten Teilabschnitt sollte geprüft werden, ob ASA-Aufschlüsse mit hohem NaOH-Anteil an der Aufschlusslösung zu Zellstoffen mit ausreichend hoher Viskosität führen, wenn die bisher gewählte maximale Aufschlusstemperatur von 180 °C um 5 bis 10 °C abgesenkt wird. Basierend auf den dann vorliegenden Ergebnissen zum einstufigen Aufschluss sollte anschließend geprüft werden, inwieweit das Aufschlussresultat durch eine zwei- oder mehrstufige Kochung weiter verbessert werden kann. Insbesondere soll die NaOH-Dosierung in Stufen während der Aufheizphase erfolgen, um dadurch die Aufschlussselektivität zu steigern.

## **3.2 Ergebnisse, Teil II**

Im Teil 1 der Untersuchungen zum ASA-Aufschluss wurde gezeigt, dass das Alkaliverhältnis ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{NaOH}$ ) ein sehr wichtiger, den ASA-Aufschluss prägender Einflussfaktor ist. Ausmaß und Selektivität der Aufschlussreaktion werden maßgeblich von diesem Einflussparameter bestimmt.

Bei Aufschlüssen mit hohem Anteil an Natriumsulfit am konstant gehaltenen Gesamtchemikalieneinsatz (berechnet als NaOH) werden hohe Ausbeuten und gute Festigkeitseigenschaften erhalten, der maximal erreichbare Aufschlussgrad ist jedoch unbefriedigend und lässt keine chlorfreie Bleiche der Zellstoffe zu. Durch Erhöhung des NaOH-Anteils kann die Delignifizierung ganz erheblich gesteigert werden, und es können Zellstoffe mit niedriger Kappazahl (niedrigem Restligningehalt) erzeugt werden. Die Selektivität des Aufschlusses nimmt jedoch mit steigendem Anteil an Natronlauge stetig ab, was zu niedrigeren Ausbeuten und einer schlechteren Zellstoffqualität führt.

Das Ziel der weiteren Untersuchungen bestand darin, den ASA-Prozess mit hohem NaOH-Anteil in seiner Selektivität zu verbessern, um Zellstoffe zu erzeugen, die in ihren Zellstoffeigenschaften an ASAM-Zellstoffe heranreichen. Dazu sollte zum einen die Aufschlusstemperatur erniedrigt werden. Zum anderen sollte geprüft werden, ob das Aufschlussresultat dadurch verbessert werden kann, dass die Kochung zwei- oder mehrstufig durchgeführt wird. Insbesondere sollte die NaOH-Dosierung in Stufen während der Kochung erfolgen (Alkalisplitting), um dadurch möglicherweise die Aufschlussselektivität zu erhöhen.

### **3.2.1 Mehrstufige ASA-Aufschlüsse von Kiefern- und Fichtenholz mit Alkalisplitting**

Im Anschluss an die Optimierung des einstufigen Sulfitaufschlusses wurden Untersuchungen zur mehrstufigen Prozessführung durchgeführt. Die Einflüsse der Temperatur, der Gesamtalkalimenge, des Alkaliverhältnisses, der Holzart und der Bedingungen des mehrstufigen Aufschlusses wurden untersucht.

### 3.2.1.1 Einfluss des Alkalisplittings

Bei der mehrstufigen Prozessführung wurde die Aufschlusslauge in zwei (oder mehrere) Chargen aufgeteilt. Der Anteil des Natriumhydroxids, der zu Beginn der Kochung der Aufschlusslauge zugesetzt wurde, wurde hierbei stufenweise reduziert und der zurückgehaltene Anteil zu einem späteren Zeitpunkt hinzugefügt (Alkalisplitting). Aufgrund des Totvolumens des Laborkochers musste das Flottenverhältnis (Aufschlusslösung inkl. Holzwasser zu Holzeinsatz atro) im Zuge des Aufstärkvorganges von 4:1 auf 5:1 erhöht werden. Eine Flotte von 3:1 ergäbe aufgrund der Verdampfung bei Maximaltemperatur von 175°C eine nicht pumpfähige Wasserrestmenge. Der verbleibende Anteil des Natriumhydroxids (zuzüglich Verdünnungswasser) wurde nach dem Erreichen der Maximaltemperatur mittels einer Dosierpumpe direkt in den Aufschlussautoklaven injiziert. Infolge der Zudosierung kam es zu der Flottenerhöhung von 4:1 auf 5:1.

Durch die Zugabe der Aufstärklauge (600 ml) kam es zu einer kurzzeitigen Verringerung der Kochertemperatur. Hierbei fiel die Temperatur in Abhängigkeit von der jeweiligen Aufschlusstemperatur um ca. 10°C. Diese Temperaturdifferenz zwischen Soll- und Istwert konnte die Regelung innerhalb von ca. 10 Minuten ausgleichen.

In **Abbildung 18** ist der Temperaturverlauf eines ASA-Aufschlusses dargestellt. Die rote Kurve zeigt den Istwert der Temperatur. Die Temperatur wurde direkt unterhalb des Kochgutes in der Laugenzirkulation gemessen. Die grüne Kurve stellt die Solltemperatur dar, die dem Regler durch das Kochprogramm vorgegeben wird. Die blaue Kurve entspricht der Regeldifferenz. Es ist zu beachten, dass für die Regeldifferenz eine andere Skalierung als für Soll- und Istwert gewählt wurde.

In der ersten Versuchsreihe sollte die optimale Aufteilung der Natronlauge auf die Imprägnierlösung und die Aufstärklösung ermittelt werden. 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 min Ablaugenproben gezogen und daran die pH-Werte gemessen.

Wie aus der **Abbildung 19** hervorgeht kam es durch die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlösung zu einer Absenkung des pH-Wertes in der Aufheizphase des Aufschlusses. Ein Anteil der Natronlauge dringt in das Holz ein und wird dadurch der Aufschlusslösung entzogen. Des weiteren wird NaOH durch die Abspaltung der Acetylgruppen des Glukomannans und des Galactoglucomannans aus den Fichtenhemicellulosen NaOH verbraucht, was zu einem stetigen Abfall des pH-Wertes führt.

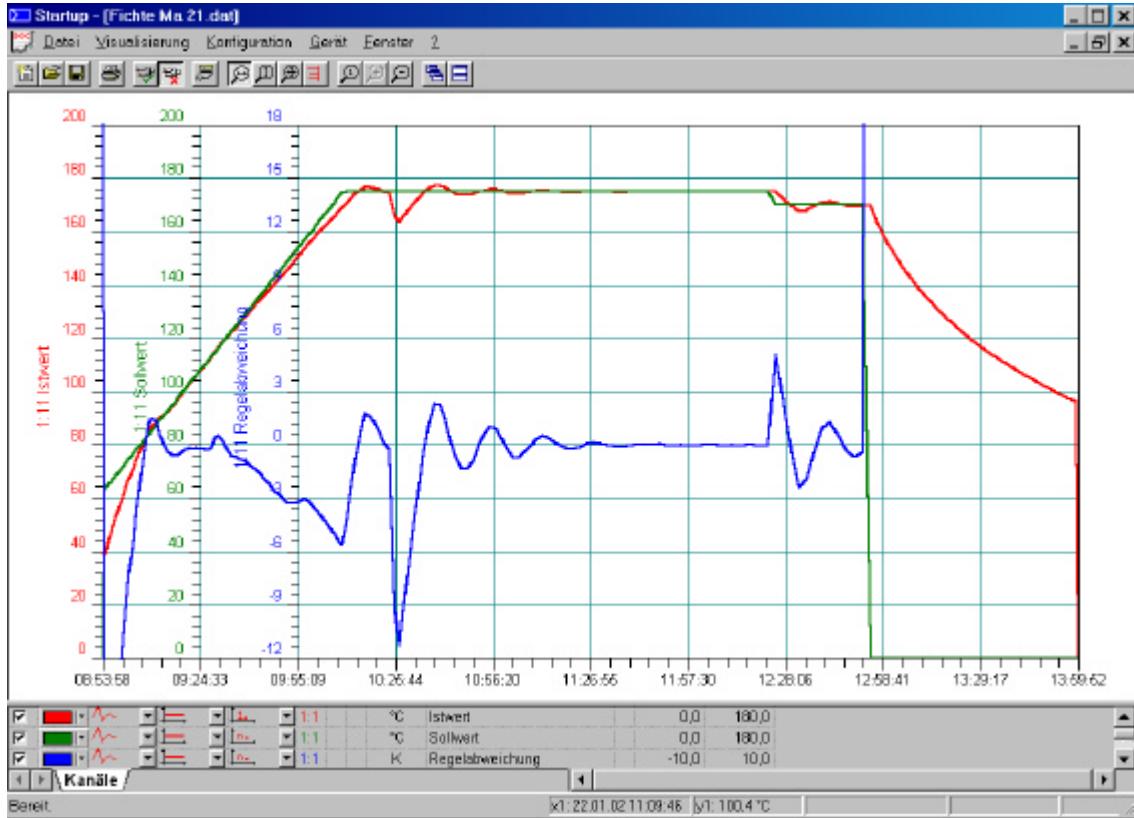


Abb. 18: Temperaturverlauf eines Fichten-ASA-Aufschlusses mit NaOH-Aufstärkung

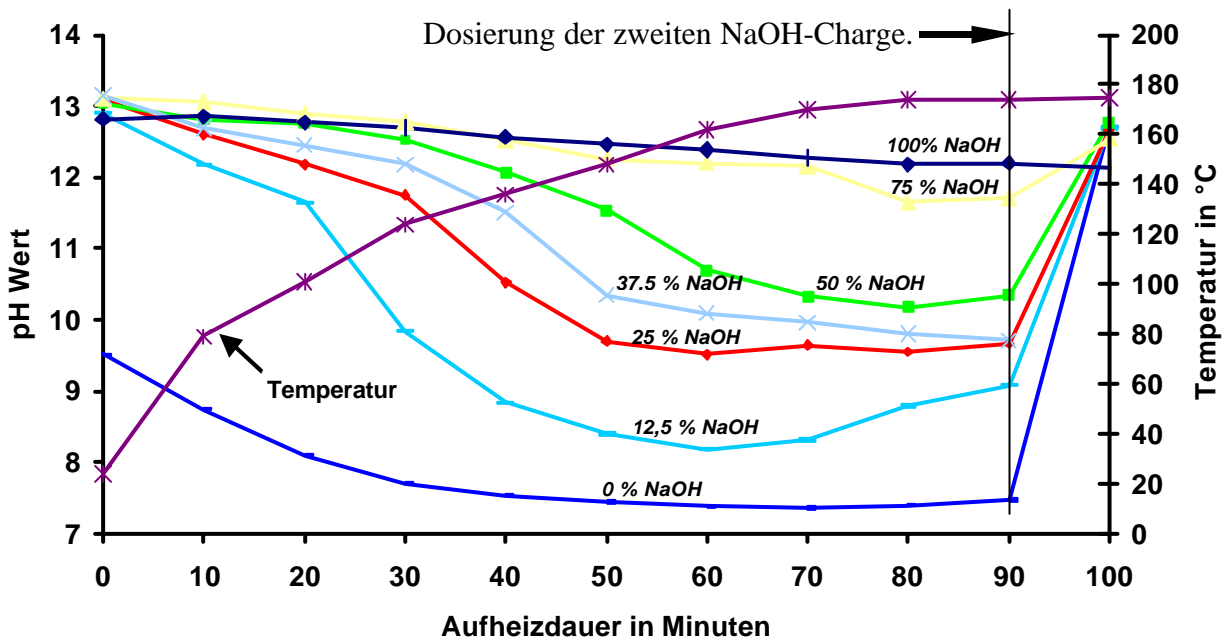


Abbildung 19 : Verlauf des pH-Wertes der Aufschlusslauge während der Aufheizphase einer ASA-Fichtenkochung in Abhängigkeit vom NaOH-Einsatz

Alle Versuche mit Zugabe von NaOH zu Beginn der Kochung weisen einen AnfangspH-Wert von ca. 13 auf. Eine Aufschlusslösung mit 12,5% NaOH (bezogen auf die insgesamt dosierte 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 13,11. Bei dem Aufschluss ohne NaOH-Dosierung in der Aufheizphase kam es zu einer deutlichen pH-Wert-Absenkung von pH 9,5 auf pH 7,4. Bei steigendem NaOH-Einsatz fällt der pH erst bei höherer Kochertemperatur und somit zu einem späteren Zeitpunkt. Außerdem ist der Abfall schwächer.

Bei der Verwendung von Buchenholz (siehe Kapitel 3.2.2) kam es ebenfalls zu einer Abnahme des pH-Wertes während des Aufheizvorganges in Abhängigkeit von der eingesetzten NaOH-Menge durch die Abspaltung der Acetylgruppen aus dem Glucoronoxytan. Da die Hemicellulosen der Buche über deutlich mehr Acetylgruppen als die Hemicellulosen der Fichte verfügen, tritt ein stärkerer Abfall des pH-Wertes während des Aufheizvorganges ein. So fällt der pH-Wert der Kochung ohne NaOH-Dosierung in der Aufheizphase bis auf pH 6,5 ab (**Abbildung 20**).

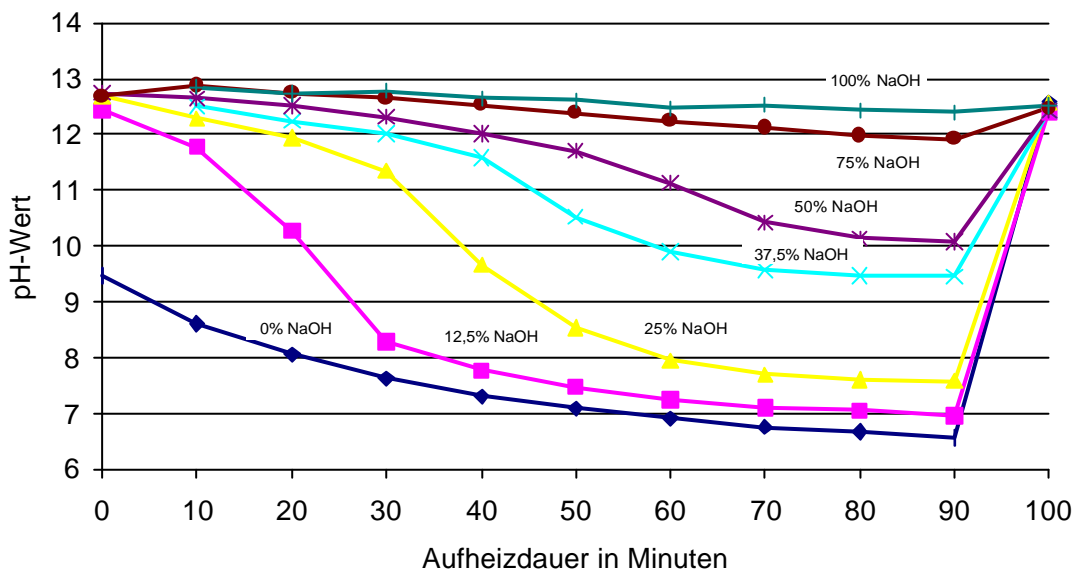


Abb. 20: Verlauf des pH-Wertes während der Aufheizphase des ASA-Aufschlusses von Buchenholz mit unterschiedlichem NaOH-Anteil in der Imprägnierlösung

Durch die Aufteilung der NaOH-Einsatzmenge in zwei Chargen werden die Aufschlussbedingungen in der Aufheizphase hinsichtlich des relativen Verhältnisses von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu NaOH sowie der Alkalinität der Aufschlusslauge verändert. Die gesamte  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Menge wird bereits in der ersten Stufe des Aufschlusses zugegeben, aber nur ein gewisser Anteil der Gesamteinsatzmenge an Natronlauge. Dieses bedeutet, dass die Chemikalieneinwirkung auf die Holzkomponenten während des Aufheizvorganges wesentlich moderater ist. Wegen des höheren Anteils an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in dieser initialen Aufschlussphase ist eine verbesserte Selektivität der Aufschlussreaktion gegeben, denn die Kohlenhydratfraktion des Holzes wird in geringerem Maße angegriffen und die Sulfonierungsreaktionen am Lignin werden

forciert. In Tabelle ist der relative Anteil an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in der Aufschlusslauge bei einem Alkaliverhältnis von 60/40 aufgeführt. Werden z.B. nur 25% des Gesamteinsatzes an NaOH in der ersten Stufe eingesetzt, beträgt das Alkaliverhältnis während der Aufheizphase 85,7/14,3. Die restlichen 75% der NaOH-Gesamteinsatzmenge werden anschließend in der zweiten Stufe im Zuge der Laugenaufstärkung zugeführt. Dadurch liegt dann ein Alkaliverhältnis von 60/40 in der Aufschlussphase bei maximaler Kochertemperatur vor.

Tabelle 4:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Anteil in der Aufschlusslauge bei Alkalisplitting mit unterschiedlich hohem NaOH-Anteil in der Imprägnierlösung (Alkaliverhältnis nach NaOH-Aufstärkung = 60/40)

NaOH Anteil in der Aufschlusslauge der ersten Stufe 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 Aufschlusslauge der ersten Stufe.	100%	92%	85,7%	80%	75%	66,7%	60%

Durch das Alkalisplitting werden die Aufschlussbedingungen bezüglich der Selektivität positiv beeinflusst. Es kann angenommen werden, dass die Kohlenhydrate aufgrund der schonenderen Bedingungen in der initialen Aufschlussphase einem verminderten Abbau unterliegen. Gleichzeitig erfolgt vermutlich eine effektivere Sulfonierung des Lignins, wodurch dieses wegen der verbesserten Löslichkeit effektiver aus der Holzmatrix herausgelöst wird und vermutlich Ligninkondensationsreaktionen in geringerem Ausmaß stattfinden.

Abbildung 21 und Tabelle 5 zeigen die Ergebnisse der ASA-Aufschlüsse von Fichtenholz mit Alkalisplitting in zwei Chargen. Es handelt sich hierbei um einen ASA-Aufschluss mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz und einem Alkaliverhältnis 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 wurden die Viskosität und die Kappazahl des erhaltenen Zellstoffes abgetragen.

Die Reduzierung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlauge resultiert in einer Erhöhung der Zellstoffviskosität. Die Verringerung des initialen NaOH-Anteils auf 50% bewirkt eine Viskositätssteigerung von 1125 auf 1249 ml/g. Gleichzeitig bewirkt die Reduzierung des NaOH-Anteils eine Verringerung des Restligningehaltes im Zellstoff. Die Kappazahl fällt von 26,7 bei 100% NaOH auf 23,0 bei 50%. Das Optimum dieser Versuchsreihe hinsichtlich der Delignifizierung lag mit einer Kappazahl von 20,2 jedoch bei Einsatz von 25% des Gesamteinsatzes an NaOH in der Imprägnierlauge. 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 50 % der Gesamteinsatzmenge an NaOH am Anfang der Kochung der Imprägnierlösung

zugemischt werden. Das Alkalisplitting hat einen zweifachen positiven Effekt auf den ASA-Aufschluss, weil sowohl der Kohlenhydratabbau eingeschränkt als auch die Delignifizierung forciert wird.

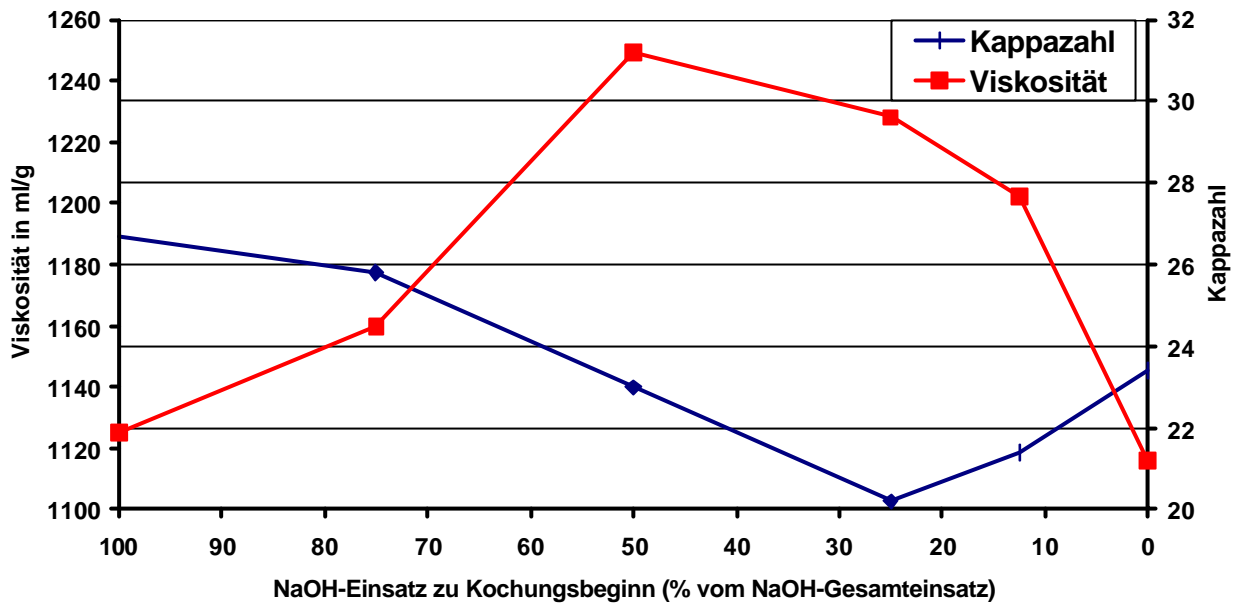


Abb. 21: Einfluss des Alkalisplittings auf Kappazahl und Viskosität (Fichten-ASA-Aufschluss, 27,5% Gesamtchemikalien, Alkaliverhältnis = 60/40, 150 min bei 175°C)

Die auf einen Mahlgrad von 25°SR (Schopper-Riegler) interpolierten Zellstofffestigkeiten sind in der **Tabelle 5** aufgeführt. Die Durchreißfestigkeit der Zellstoffe wird analog der Viskosität durch das Alkalisplitting verbessert. Es kommt zu einem Anstieg von 118,1 cN bei 100% auf 137,2 cN bei 25% NaOH-Einsatz in der Imprägnierlösung. Die Modifizierung des Aufchlusses hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Reißlänge. Nur der Aufschluss ohne NaOH-Zusatz in der ersten Stufe bewirkt eine Verringerung der Reißlänge auf 10,2 km.

Tabelle 5: Einfluss des Alkalisplittings im ASA-Aufschluss von Fichtenholz (27,5% Gesamtchemikalien, Alkaliverhältnis = 60/40, 150 min bei 175°C)

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

Bei Einsatz von Kiefernholz konnte durch die Aufschlussmodifizierung ebenfalls eine positive Auswirkung auf die Kappazahl und die Viskosität festgestellt werden. Analog zum Aufschluss der Fichte wurde durch das Aufteilen der NaOH-Gesamteinsatzmenge in zwei Chargen eine Erniedrigung der Kappazahl verbunden mit einer Erhöhung der Viskosität erreicht (**Abb. 22, Tabelle 6**).

Die Reduzierung des NaOH-Zusatzes zu Kochungsbeginn auf 50% bewirkte eine Viskositätssteigerung von 1131 auf 1204 ml/g . Deutlich stärker fiel die durch das Alkalisplitting hervorgerufene Erhöhung des Aufschlussgrades aus. Die Kappazahl fiel von 31,3 bei 100% auf 22,9 bei 50% NaOH-Anteil in der Imprägnierlösung. Das Optimum dieser Versuchsreihe hinsichtlich der Delignifizierung lag wiederum bei 25% NaOH-Anteil in der Imprägnierlauge. Bei dieser Alkalidosierung konnte die Kappazahl auf 22 reduziert werden. Somit bewirkte das Alkalisplitting eine maximale Reduzierung der Kappazahl um nahezu 10 Einheiten, ohne dass es zu einem verstärkten Angriff auf die Kohlenhydrate und zu drastischen Ausbeuteverlusten kam.

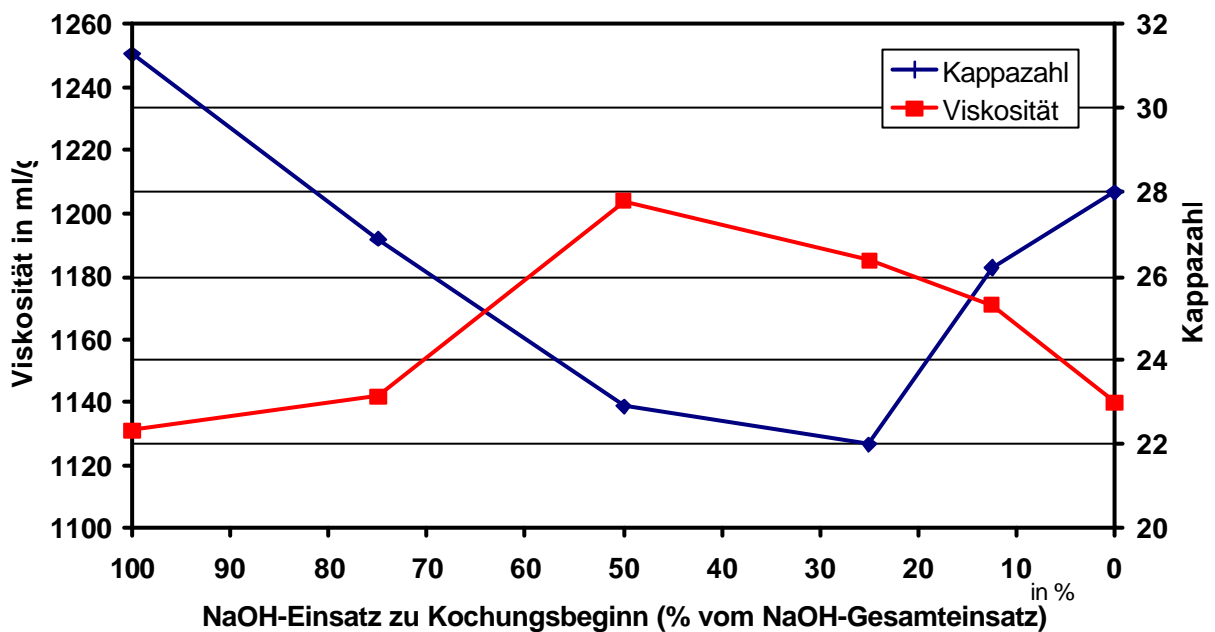


Abbildung 22: Einfluss des Alkalisplittings im ASA-Aufschluss von Kiefernholz (27,5% Gesamtchemikalien, Alkaliverhältnis = 60/40, 150 min bei 175°C)

In Tabelle 7 sind die beim Aufschluss von Fichten- und Kiefernholz mit und ohne Alkalisplitting erzielten Nettoausbeuten (ligninfreie Ausbeuten) gegenübergestellt. Beim Aufschluss von Fichtenholz konnte die Nettoausbeute durch das Splitting von 43,8% bei 100% auf 44,9% bei 50% NaOH-Einsatz in der Imprägnierlösung gesteigert werden. Bei dem Kiefernholzaufschluss hingegen nahm die Ausbeute durch das Alkalisplitting (50:50) um 1% ab, was mit der wesentlich intensiveren Delignifizierung mit Alkalisplitting erklärt werden kann. Die mit dem Alkalisplitting verbundenen Ausbeuteverluste können vermutlich deutlich verringert bzw. vollständig vermieden werden, wenn die Kochung bei niedrigerer Temperatur durchgeführt wird. Die niedrigeren Ausbeuten beim Aufschluss von Kiefernholz erklären sich aus dem höheren Extraktstoffgehalt der Kiefer gegenüber der Fichte.

Tabelle 6: Einfluss des Alkalisplittings im ASA-Aufschluss von Kiefernholz (27,5% Gesamtchemikalien, Alkaliverhältnis = 60/40, 150 min bei 175°C)

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

Tabelle 7: Nettoausbeute der ASA-Aufschlüsse von Fichten- und Kiefernholz (27,5% Gesamtchemikalien, Alkaliverhältnis = 60/40, 150 min bei 175°C)

NaOH-Anteil zu Beginn	Fichte			Kiefer		
	Ausbeute [%]	Kappazahl	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Kappazahl	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>

### 3.2.1.2. Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge bei Alkalisplitting

Um den Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge beim Alkalisplitting zu untersuchen, wurde die Zugabe der zweiten NaOH-Charge in 30 min-Schritten in die eigentliche Aufschlussphase verschoben. Für diese Untersuchungen wurde ein Kiefernholz-ASA-Aufschluss mit 27,5% Gesamtchemikalien und einem Alkaliverhältnis von 60/40 bei 175°C gewählt. Das Aufheizprogramm wurde so gewählt, dass die Aufheizrate 1,5 °C/Minute betrug und 90 min benötigt wurden, um die Maximaltemperatur zu erreichen. Der Standardzugabezeitpunkt liegt beim Erreichen der Maximaltemperatur. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in **Abbildung 23** und **Tabelle 8** zusammengefasst.

In **Abbildung 23** ist der Einfluss des Zugabezeitpunktes abgebildet. Auf der Abszisse ist die Aufschlussdauer der Kochphase auf die Zellstoffviskosität und die Kappazahl abgetragen. Die 90-minütige Aufheizphase ist hierbei nicht aufgeführt. Der Zeitpunkt 0 Minuten entspricht somit 90 Minuten Gesamtaufschlussdauer. Durch die Verschiebung des Zugabezeitpunktes für die zweite NaOH-Charge kommt es zu einer Erhöhung der Kappazahl und der Viskosität. Die Viskosität steigt von 1204 ml/g zum Zeitpunkt 0 min auf 1334 ml/g bei 120 min kontinuierlich an. Diese Verbesserung der



Viskosität ist aber mit einem Anstieg der Kappazahl verbunden. Die Kappazahl steigt um fast 10 Einheiten von 22,9 auf 32,3 an. Somit steht der Viskositätssteigerung um 130 Punkten stärker ins Gewicht fallender Anstieg der Kappazahl gegenüber. Durch die Verschiebung des Zugabezeitpunktes kommt es, zusätzlich zum Anstieg der Kappazahl, zu einer deutlichen Erhöhung des Splitteranteils im Kochgut (siehe **Tabelle 8**). Der Splittergehalt steigt von 3,7% auf 6,7%. Dieses weist auf eine ungenügende Imprägnierung der Hackschnitzel mit Alkali hin, wenn die Zugabe der zweiten NaOH-Charge zu einem späteren Zeitpunkt des Aufschlusses erfolgt. Der End-pH der Ablauge steigt mit zeitlicher Verschiebung der Zugabe der zweiten NaOH-Charge von 10,9 auf 12,0 an. Der Erhöhung der Splittermenge kann durch die Verlängerung der Aufschlussdauer entgegengewirkt werden. Hierzu müsste der Aufschluss um ein bis zwei Stunden unter Beibehaltung der Maximaltemperatur verlängert werden.

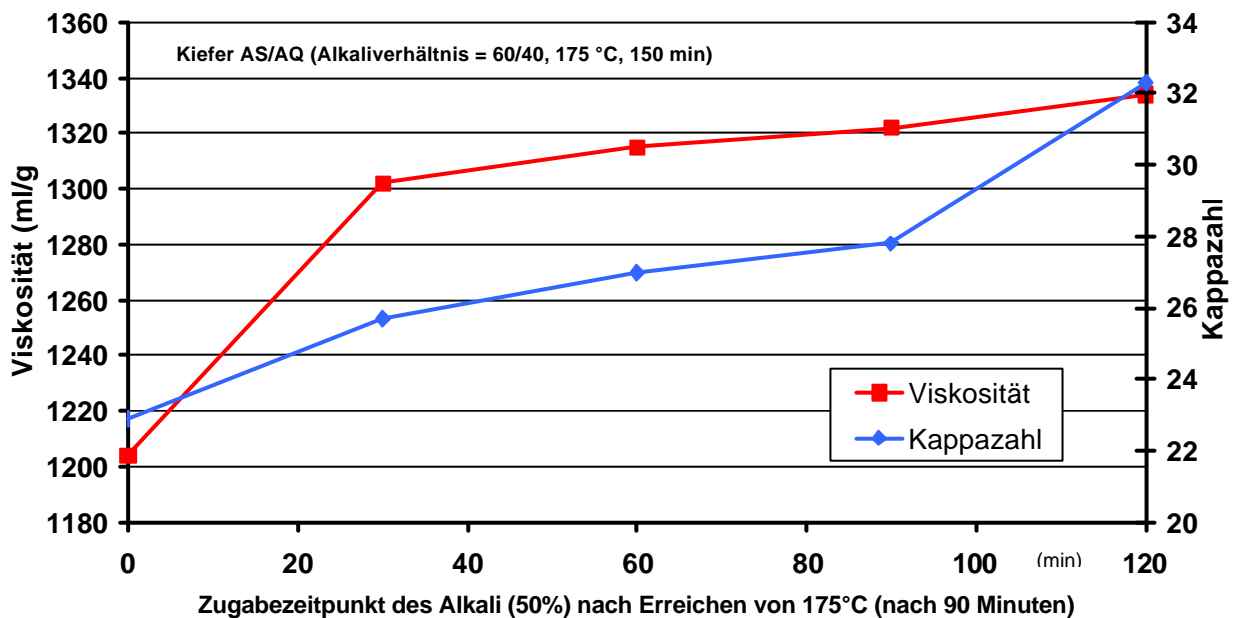


Abb. 23: Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge (50%) auf die Kappazahl und die Viskosität

Tabelle 8: Einfluss des Zugabezeitpunktes der zweiten NaOH-Charge (50%) auf die Zellstoffeigenschaften (Kiefern ASA-Aufschluss mit 27,5 % Gesamtchemikalien und einem Alkaliverhältnis von 60/40)

Zeitpunkt [min]	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [cN]	End pH	Weißgrad [% ISO]
0	42,4	45,9	42,2	3,7	22,9	1204	11,12	124,3	10,9	27,8
30	43,2	47,1	44,0	3,1	25,7	1302	10,49	131,0	11,5	30,1
60	43,9	48,0	44,1	3,9	27,0	1315	10,51	134,9	11,7	30,7
90	44,5	48,6	44,1	4,6	27,8	1322	10,69	104,8	11,7	30,1
120	45,1	50,0	43,3	6,7	32,3	1334	10,4	126,3	12,0	28,7

Die Durchreißfestigkeit bei 25 °SR steigt von 124,3 cN auf den maximalen Wert 134,9 cN bei einer Aufstärkung nach 150 Minuten Gesamtkochdauer (60 nach dem Erreichen der Maximaltemperatur) an. Die Reißlänge hingegen nimmt durch die zeitliche Verzögerung des Zugabezeitpunktes ab.

Wegen des Anstiegs der Kappazahl und der unzureichenden Hackschnitzel-imprägnierung mit Natronlauge bei Verschiebung des Zugabezeitpunktes für die zweite NaOH-Charge in die eigentliche Aufschlussphase bei Maximaltemperatur hinein ist diese Vorgehensweise nicht sinnvoll. Allerdings könnte ein gutes Aufschlussresultat erzielt werden, wenn die zweite NaOH-Charge 30 min nach Erreichen der Maximaltemperatur erfolgen und gleichzeitig die Kochdauer um 30 min verlängert würde.

### 3.1.2.3 Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Aufschlusstemperatur beim ASA-Aufschluss von Nadelholz zu untersuchen, wurden entsprechende Kochungen mit Fichtenholz bei 175°C, 170°C und 165°C durchgeführt. Im Zuge der Temperaturniedrigung musste die Aufschlussdauer von 2,5 Stunden bei 175°C auf 4,5 Stunden bei 165°C ausgedehnt werden (**Tabelle 9, Abb.24**).

Die Absenkung der Temperatur wirkt sich positiv auf die Viskosität aus. Es kommt zu einer Viskositätserhöhung um fast 100 Einheiten von 1245 ml/g bei 175°C auf 1341 ml/g bei 165°C.

Auch bei Reduzierung der Aufschlusstemperatur um 5 °C auf 170 °C wurde eine niedrige Kappazahl erhalten, allerdings bei um 1 Stunde verlängerter Kochdauer. Mit 23,7 lag die Kappazahl sogar etwas niedriger als für die Kochung bei 175 °C. Für die Kochung bei 170 °C wurde jedoch eine doch deutlich niedrigere Ausbeute ermittelt. Die Erhöhung des Aufschlussgrades hängt direkt mit der Aufschlussdauer zusammen. Für einstufige Aufschlüsse konnte ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Aufschlussdauer und Aufschlussgrad nachgewiesen werden. Für einen Aufschluss mit 27,5% Gesamtchemikalien, 60/40 Alkaliverhältnis und 180°C konnte für den Aufschlusszeitraum zwischen 60 und 210 Minuten folgender Zusammenhang zwischen Aufschlussdauer und Kappazahlabnahme ermittelt 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.

Tabelle 9: Einfluss der Temperatur im ASA-Aufschluss von Fichtenholz (Gesamtchemikalieneinsatz 27,5%, Alkaliverhältnis 60/40, Alkalisplitting 50/50)

Temperatur [°C]	Dauer [h]	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [cN]
175	2,5	49,4	53,1	25,0	1245	12,2	117,9
170	3,5	46,6	50,2	23,7	1297	11,3	123,3
165	4,5	47,6	51,7	27,6	1341	11,3	115,9

### 3.2.1.4 Einfluss des Anthrachinons

Um den Notwendigkeit des Einsatzes von Anthrachinons (AQ) aufzuzeigen, wurde exemplarisch ein Aufschluss ohne AQ-Zusatz durchgeführt (**Tabelle 10**). Das Ergebnis dieser Kochung war ein nahezu unaufgeschlossenes Kochgut mit 49,7% Splitter (Grobstoff). Trotz noch sehr hoher 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.

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.

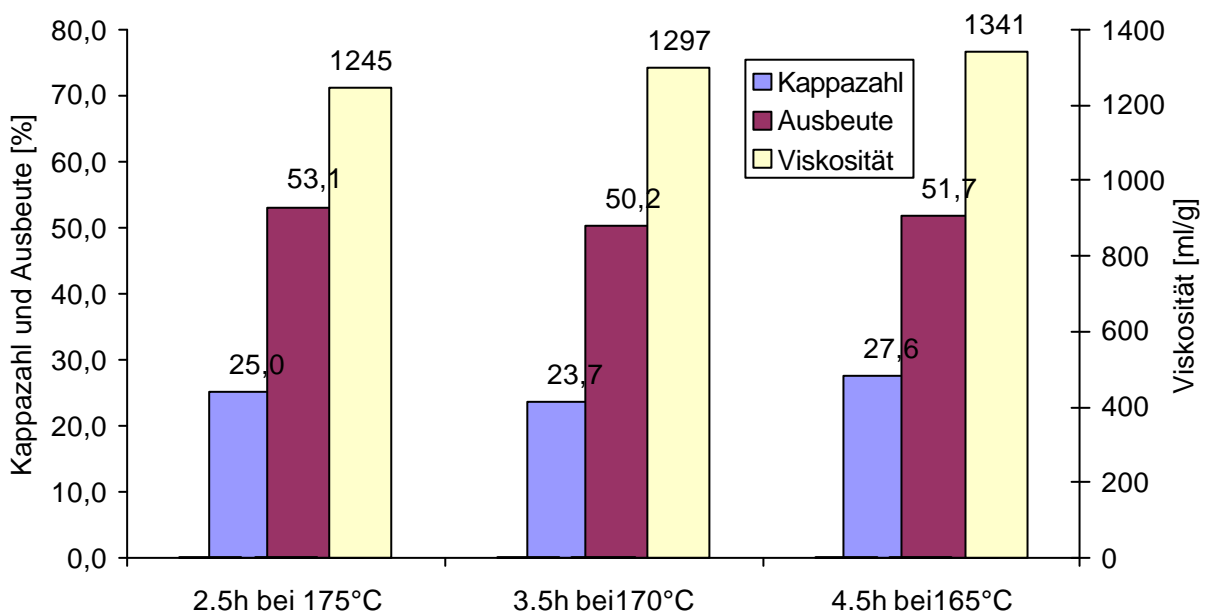


Abb. 24: Einfluss von Temperatur und Dauer auf den ASA-Aufschluss von Fichtenholz (Gesamtchemikalieneinsatz 27,5%, Alkaliverhältnis 60/40, Alkalisplitting 50/50)

Tabelle 10: Vergleich von Aufschlüssen mit Zusatz von 0,1 % AQ und ohne AQ (Aufschlussbedingungen: 27,5% Gesamtchemikalien, Alkaliverhältnis 60/40, 150 min 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	-	-

### 3.2.1.5. Absenkung der Kochertemperatur gegen Ende der Kochung

Die Ablauge aus dem ASA-Aufschluss mit Alkalisplitting weist einen hohen pH-Wert zwischen 11 und 12 auf. Dies deutet darauf hin, dass noch eine ausreichend hohe Restalkalimenge für eine effiziente Delignifizierung in der Endphase des Aufschlusses vorhanden ist. Es stellte sich somit die Frage, ob es sinnvoll sei, die Aufschlusstemperatur gegen Ende der Kochung abzusenken, um dadurch möglicherweise die Zellstoffausbeute erhöhen zu können, ohne dass der Aufschlussgrad in nennenswertem Umfang beeinträchtigt wird. Hierzu wurde die Kochertemperatur beim Aufschluss von Fichtenholz im letzten Teilabschnitt des Aufschlusses um 5°C bzw. 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 min, 30 min bei 165°C
- Versuch 2: 170°C mit Reduzierung auf 165°C nach 150 min, 60 min bei 165°C
- Versuch 3: 170°C mit Reduzierung auf 165°C nach 150 min, 30 min bei 165°C, erneute Reduzierung auf 160°C für weitere 30 min
- Versuch 4: 175°C mit Reduzierung auf 170°C nach 120 min, 30 min bei 170°C.
- Versuch 5: 175°C mit Reduzierung auf 170°C nach 90 min, 60 min bei 170°C.
- Versuch 6: 175°C mit Reduzierung auf 170°C nach 90 min, 60 min bei 170°C, erneute Reduzierung auf 165°C für weitere 60 min. Gesamtkochdauer 3,5 Stunden.

Die Ergebnisse dieser Aufschlüsse mit Temperaturabsenkung in der Kochendphase sind in den **Tabellen 11 und 12** zusammengefasst.

Tabelle 11: Nettoausbeuten von ASA-Aufschlüssen mit Temperaturprofil

Versuch 170°C	Nettoausbeute [%]	Versuch 175°C	Nettoausbeute [%]
1	42,0	4	40,7
2	41,8	5	39,8
3	42,2	6	40,7

Durch die Temperaturerniedrigung konnte keine Ausbeutesteigerung erzielt werden. Wird die ligninfreie Ausbeute betrachtet, so 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 höherer Splitteranteile und die Kappazahlen liegen gleichfalls höher. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass diese Verfahrensmodifikation nicht sinnvoll ist und die maximale Aufschlussstemperatur auch in der Endphase der Kochung aufrecht erhalten werden sollte.

Tabelle 12: Reduzierung der Aufschlussstemperatur in der Kochendphase (Fichten-ASA-Aufschluss mit Alkalisplitting, 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz, Alkaliverhältnis 60/40)

Nr.	Bedingungen	Temp. [°C]	Dauer [h]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	End pH	Kappazahl	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

### 3.2.1.6 Einfluss der Gesamtchemikalienmenge

Ein hoher Chemikalieneinsatz im Aufschlussprozess stellt an den Wasserkreislauf und die Chemikalienrückgewinnung beträchtliche Anforderungen. Im ASA-Aufschluss gibt es zwei Lösungsansätze, mit denen die Chemikalienfracht im Kreislauf verringert werden kann. Der Primäransatz liegt in der Reduzierung der Gesamtchemikalienmenge, derart dass die Einsatzmengen an NaOH und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> gleichmäßig erniedrigt werden. Die zweite Möglichkeit, die Gesamtchemikalienmenge zu verringern, liegt darin, das Alkaliverhältnis in Richtung eines erhöhten NaOH-Anteils zu verschieben. Die Einsatzmenge an Aufschlusschemikalien wird stets berechnet als NaOH angegeben. 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 Alkaliverhältnisses vorgenommen. Die Gesamtchemikalienfrachten in diesen Aufschlüssen sind in **Tabelle 13** aufgeführt.

Tabelle 13: Gesamtchemikalienfracht von Fichten-ASA-Aufschlüssen mit 25% Gesamtchemikalienmenge

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 Alkaliverhältnisses (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zu NaOH) von 60/40 auf 50/50 wird die Gesamtchemikalienfracht um 1,4% reduziert. In der einstufigen Versuchsreihe wurde zuvor gezeigt, dass sich eine Verschärfung der Aufschlussbedingungen über das Alkaliverhältnis bei Nadelhölzern negativ auf die Selektivität des Aufschlusses auswirkt. Andererseits wird eine Mindestfracht an NaOH benötigt, damit es zu einem zufriedenstellenden Aufschluss des Holzes kommt. Die Mindesteinsatzmenge an NaOH hängt von der Aufschlussdauer und der Aufschlussdauer ab. In Abhängigkeit von der Temperatur gibt es eine Untergrenze für die NaOH-Dosierung. Unterhalb dieser Menge wird ein zu hoher Splitteranteil erhalten. In **Tabelle 14** ist die Mindestmenge an NaOH verbunden mit der Mindestaufschlussdauer bei vorgegebener Temperatur für Versuche mit Fichten- und Kiefernholz aufgelistet. Die NaOH-Menge ist zusätzlich von dem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteil in der Aufschlusslaugung abhängig.

Tabelle 14: Mindestmenge an NaOH verbunden mit Mindestaufschlussdauer bei vorgegebener Temperatur (ASA-Aufschluss Fichte und Kiefer mit 27,5 % Gesamtchemikalieneinsatz)

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

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

Tabelle 15: Ergebnisse der ASA-Fichtenaufschlüsse mit reduziertem Gesamtchemikalieneinsatz von 25 %/atro Holz

Versuch Nr.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / NaOH	Temp. [°C]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	End pH	Kappazahl	Visk. [ml/g]	Weißgrad [% ISO]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [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	-	-
Fi 16	55/45	170	50,0	46,4	3,6	11,4	33,5	1104	21,3	-	-
Fi 14	50/50	170	48,6	47,5	1,1	11,9	28,9	1005	22,4	10,9	128,8

Aufgrund der Reduzierung des Chemikalieneinsatzes musste der Aufschluss über Einstellung eines veränderten Alkaliverhältnisses mit erhöhtem NaOH-Anteil verschärft werden, damit ein zufriedenstellender Aufschluss des Holzes möglich war. Die deutlich geringere Chemikalienmenge spiegelt sich in den hohen Kappazahlen wider. Die niedrigste Kappazahl von 28,0 aus der Kochung Fichte 17 liegt 4 bis 5 Einheiten über der für die optimierten Kochungen mit 27,5% Gesamtchemikalien. Gleichzeitig lag die Viskosität der Zellstoffe im Vergleich um 200 –250 ml/g niedriger. Durch die schonenderen Aufschlussbedingungen des Versuches Fichte 16 mit 170°C konnte die Viskosität auf 1104 ml/g angehoben werden, allerdings musste dabei eine hohe Kappazahl von 33,5 in Kauf genommen werden. Somit lag diese Kappazahl um fast 10 Einheiten über der für den optimierten ASA-Aufschluss mit Alkalisplitting. Somit ist es nicht gelungen, die Reduzierung des Gesamtchemikalieneinsatzes durch die Variation der Prozessparameter zu kompensieren. Mit einem Einsatz von 25% Gesamtchemikalien konnten keine befriedigenden Zellstoffqualitäten erzielt werden.

### 3.1.2.7 Abbau der Kohlenhydrate im ASA-Aufschluss

Um den Einfluss des Alkalisplittings im ASA-Aufschluss auf das Verhalten der Holzkomponenten zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe mit variabler Kochdauer durchgeführt.

Für diese Untersuchung wurde ein ASA-Aufschluss von Fichtenholz bei 175°C mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz und einem Alkaliverhältnis von 60/40 ausgewählt. Das Alkalisplitting wurde wieder in der Weise vorgenommen, dass 37,5% der Gesamteinsatzmenge an NaOH zu Beginn der Kochung eingesetzt wurden. Die zweite NaOH-Charge wurde nach 90 min zudosiert. 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 konnte eine komplette Delignifizierungsreihe für diesen ASA-Aufschluss erstellt werden. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 16** zusammengefasst.

Tabelle 16: Zeitreihe für den ASA-Aufschluss von Fichtenholz (27,5 % Gesamtchemikalien, Alkaliverhältnis 60/40, 175°C bei variabler Kochdauer)

Dauer	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [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

Die Maximaltemperatur von 175°C wurde nach 90 min Aufheizdauer erreicht. Nach 120 min Gesamtaufschlussdauer (inklusive Aufheizphase) war es möglich, die Hackschnitzel im Laborpulper zu defibrieren. Wurde der Defibrierungspunkt im Aufschluss nicht erreicht, was für die Kochungen der Fall war, die während der Aufheizphase (30 bis 90 min Kochdauer) abgebrochen wurden, wurden die nicht defibrierten Hackschnitzel für die Untersuchung der Zusammensetzung der Kohlenhydratfraktion des Kochgutes herangezogen. Die Kohlenhydratzusammensetzung der Aufschlüsse mit 120 bis 240 min Kochdauer wurde dahingegen an den erzeugten Zellstoffen vorgenommen. Die Kohlenhydratanalyse erfolgte nach einer Totalhydrolyse mit 72% Schwefelsäure durch eine Boratkomplex-Ionenaustauschchromatographie. Um den jeweiligen Restchemikaliengehalt der Hackschnitzel und der Zellstoffe zu berücksichtigen, wurde die Ausbeute um den jeweiligen Aschegehalt bereinigt. Der Klasonligningehalt und der Hydrolysenrückstand der Hackschnitzel stimmten nahezu überein. Da die Bestimmung des Klasonligningehaltes der Zellstoffe in einigen Fällen Schwierigkeiten bereitete, wurde der Hydrolysenrückstand zur Bestimmung des Restligningehaltes für alle Proben herangezogen.

Die Polysaccharidzusammensetzung wurde aus den Absolutanteilen der Zuckermonomere der Kohlenhydratbestimmung nach JANSON (1970)<sup>27</sup> berechnet. Es handelt sich hierbei jedoch nur um Näherungswerte, da die unterschiedlichen Hydrolyseverluste nicht erfasst werden konnten.

In **Tabelle 17 und Abbildung 25** sind die Ergebnisse der Kohlenhydratbestimmung zusammengefasst. Die Summe der durch die Hydrolyse bestimmten Holzkomponenten beträgt 96,8%. Die fehlenden 3,2% entsprechen dem Ascheanteil sowie den Hydrolyseverlusten. Zu den Hydrolyseverlusten zählen nicht erfasste Zuckerabbauprodukte (z.B. Furfurol und 5-Hydroxymethyl-furfural) und Zellinhaltsstoffe (z.B. Fette, Proteine und aromatische Verbindungen), soweit diese noch in den Holz- bzw. Zellstoffproben noch enthalten sind<sup>26</sup>. In den ersten 90 Minuten des Aufschlusses findet der Aufheizvorgang statt. Bereits während dieser Phase des Aufschlusses wird der Großteil des Lignins gelöst. Das verwendete native Fichtenholz wies einen Ligningehalt von 29,7 % auf. Beim Erreichen von  $T_{\max}$  nach 90



Minuten sind 21,6% des Lignins bereits in Lösung gegangen. Dies zeigt, dass die Delignifizierung bereits bei einer Temperatur ansetzt, die deutlich niedriger liegt als die maximale Aufschlusstemperatur und 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 min Aufschlussdauer in Anschluss an die Aufheizphase nach Zugabe der zweiten NaOH-Charge des Alkalisplittings bewirkte eine Verringerung des Ligningehaltes im Kochgut von 8,1 auf 2,6%. In der Hauptdelignifizierungsphase (bulk delignification) erfolgt somit auch ein sehr effizienter Ligninabbau. Im weiteren Kochungsverlauf nimmt die Delignifizierungsgeschwindigkeit deutlich ab. In den folgenden zwei Stunden Kochdauer der Enddelignifizierungsphase (final delignification) verringert sich der Ligningehalt des Zellstoffes dann nur noch um 1,3% auf ca. 1,2%.

Das Herauslösen der Hemicellulosen erfolgte ebenfalls vorwiegend während der Aufheizphase. Die Gehalte an Glucomannan und Xylan wurden von 16,3% auf 6,7% bzw. von 6,9% auf 5,1% verringert. Das Xylan erwies sich somit als wesentlich resistenter als das Glucomannan. Dies gilt allgemein für alkalische Holzaufschlüsse, da das Glucomannan eine geringe Alkaliresistenz aufweist. In sauren Holzaufschlüssen hingegen unterliegt das Xylan einem stärkeren Abbau. Die Cellulose erwies sich als sehr resistent gegenüber den alkalischen Prozessbedingungen. Der Cellulosegehalt verringerte sich von 43,9% im Rohstoff auf 40% nach 240 min Aufschlussdauer (150 min Kochdauer bei  $T_{max}$ ).

Tabelle 17: Kohlenhydratzusammensetzung (absolut) für den ASA-Aufschluss von Fichtenholz

Aufschlussdauer [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	40,0

In **Abbildung 25** sind die Ergebnisse des Kohlenhydratabbaus zusätzlich 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 unterschiedlichen Abbauraten für die verschiedenen Holzkomponenten bestätigen, dass die Delignifizierung im ASA-Aufschluss mit Alkalisplitting sehr selektiv abläuft, insbesondere in der Initial- und Hauptdelignifizierungsphase.

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 26 sind die Ergebnisse der Untersuchung abgebildet. Aufgrund der zeitlich verzögerten Zugabe der zweiten NaOH-Charge herrschen bei Alkalisplitting mildere Bedingungen in der Aufheizphase als in einem Standardaufschluss mit Zugabe der Gesamtmenge an NaOH zu Beginn des Aufschlusses. Der direkte Vergleich der Ausschlässe mit und ohne Alkalisplitting zeigt, dass mit Splitting der Alkalimenge höhere Ausbeuten bei effektiverer Delignifizierung erzielt werden. Nach 30 min Aufheizdauer wurde der Cellulosegehalt in der Standardkochung von 43,9% auf 42,1% gesenkt. Bei der Aufschlussvariante mit Alkalisplitting erfolgte nur ein minimaler Abbau der Cellulose auf 43,6%. Der Restligningehalt ist bei beiden Aufschlussvarianten nach 30 min Aufheizdauer nahezu identisch. Im weiteren Verlauf des Aufschlusses kommt es jedoch im Aufschluss mit Alkalisplitting zu einer stärkeren Delignifizierung. Nach 90 min 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.

Die milderen Aufschlussbedingungen verbunden mit dem höheren relativen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Gehalt der Aufschlusslauge bewirken eine Steigerung der Selektivität. Es erfolgt eine effektivere Delignifizierung bei gleichzeitig verringertem Abbau der Kohlenhydrate.

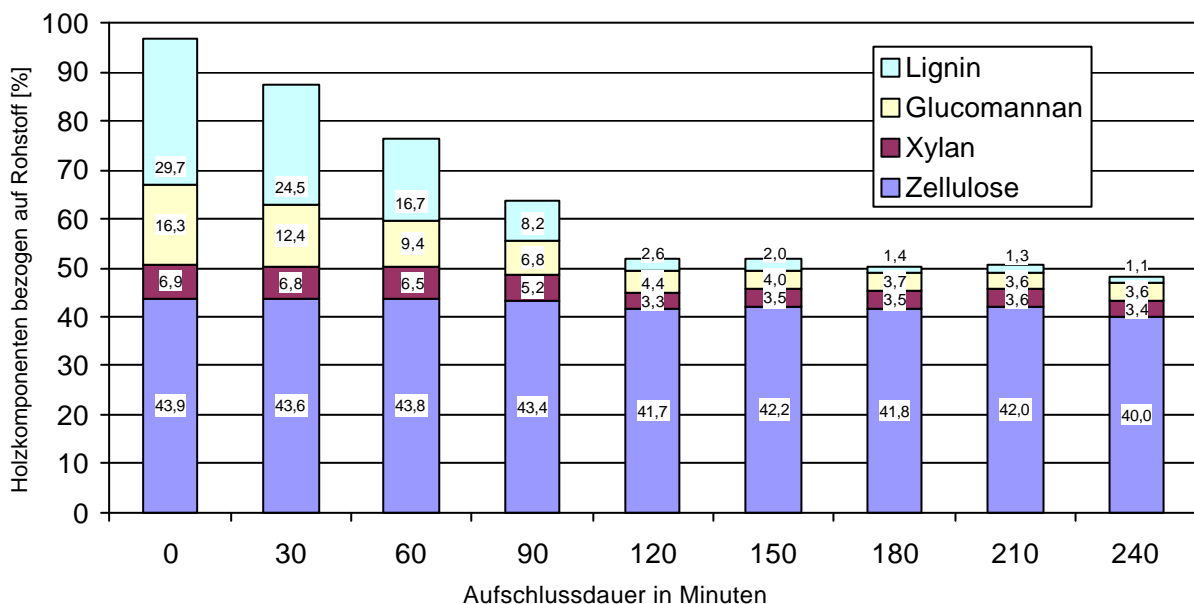


Abb. 25: Kohlenhydratzusammensetzung (absolut) für den ASA-Aufschluss von Fichtenholz

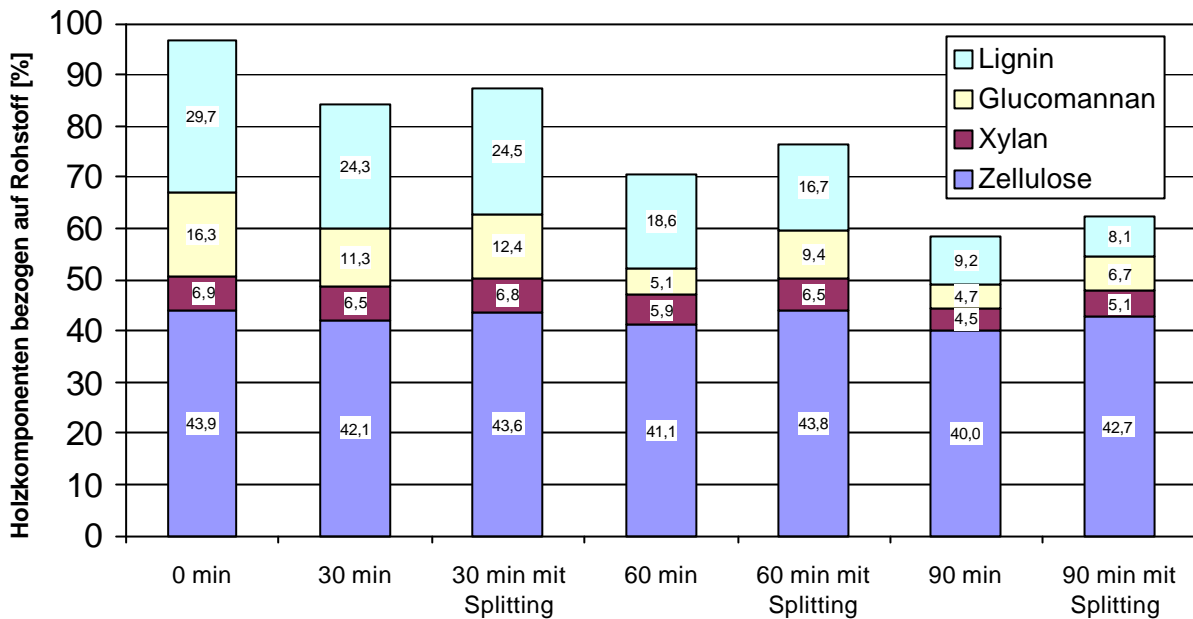


Abb. 26: Vergleich der Kohlenhydratzusammensetzung (absolut) eines ASA-Fichtenholzaufschlusses mit und ohne Alkalisplitting (nur Aufheizphase)

### 3.2.1.8 Restalkalibestimmung / Ablaugenuntersuchung

Im Anschluss an die Delignifizierungsreihe wurde der Alkaliverbrauch im ASA-Aufschluss mit Alkalisplitting untersucht. Durch Titration der Ablaugen wurde geprüft, wie sich die Delignifizierung in der Aufheizphase auf den Alkaligehalt 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 Alkaliverhältnis von 60/40 gewählt. 37,5% der Gesamtmenge an NaOH wurden in der ersten Charge der Aufschlusslösung zugegeben. Die Dosierung der restlichen 62,5% an NaOH erfolgte nach 120 Minuten (90 min Aufheizzeit + 30 min Kochung bei  $T_{max}$ ). Die Titration des freien Natriumhydroxids und des Natriumcarbonats erfolgte mit einem Titrationsapparat *Titronic T 110* der Firma Schott (siehe Methodenteil).

In den **Abbildungen 27 und 28** sind die Titrationskurven der Restalkalibestimmung abgebildet. Abbildung 11 zeigt den Titrationsverlauf ohne Zugabe von  $BaCl_2$ . Die Messungen zeigen, dass bereits in den ersten 30 Minuten des Aufschlusses ca. 90% der Natronlauge in der Aufschlusslauge verbraucht werden. Dieser Verbrauch entsteht durch Verdünnung der Aufschlusslauge durch das im Holz vorliegende Wasser. Dadurch sinkt die Konzentration des NaOH in der frei zirkulierenden Aufschlusslauge. Zusätzlich kommt es zur Diffusion des NaOH in die Holzmatrix, wodurch der Großteil des NaOH der Aufschlusslauge entzogen wird. Mit steigender Temperatur erfolgt die Neutralisation von Holzinhaltstoffen, die Abspaltung von Acetylgruppen aus den Hemicellulosen sowie und der weitere Abbau der Hemicellulosen und des Lignins.

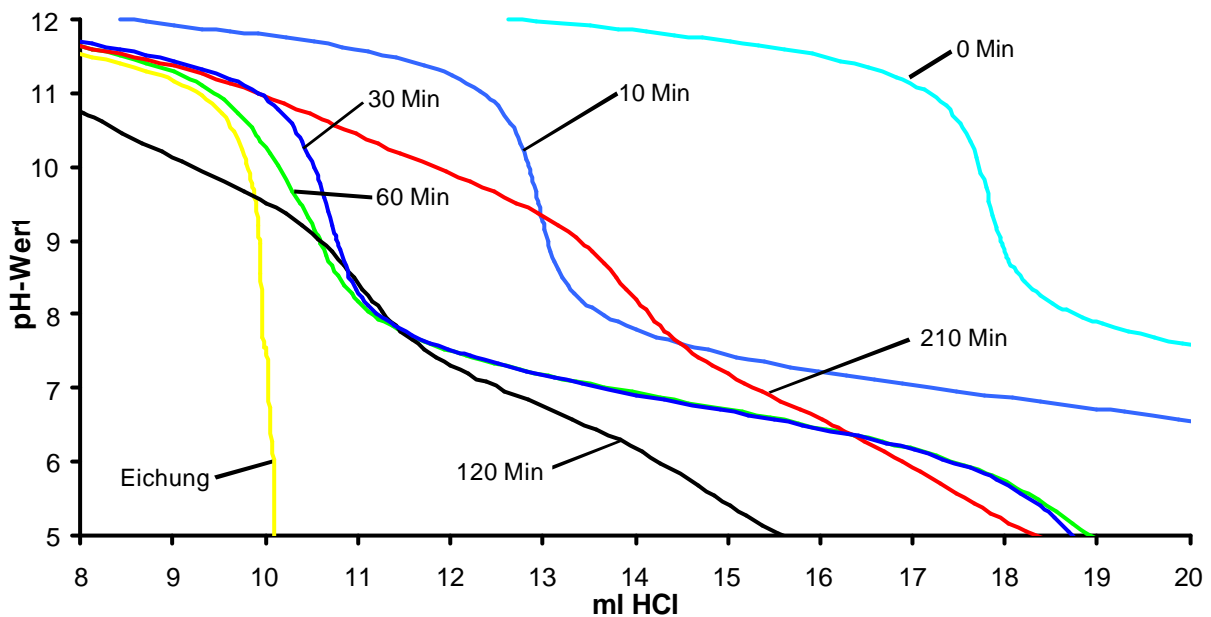


Abb. 27: Titration der Aufschlusslösung zu unterschiedlichen Zeitpunkten eines ASA-Aufschlusses von Fichtenholz (ohne  $\text{BaCl}_2$ ) Im Verlauf des Aufschlusses erhöht sich der Gehalt an gelösten Holzkomponenten in der Ablauge. Hierzu zählen sulfonierte Ligninbruchstücke und schwache organische Säuren. Diese gelösten Komponenten besitzen Pufferkapazität und bewirken ein Abflachen der Titrationskurve. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass das Sulfit 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 Hydrogensulfits bei 7,2. Dieses bedeutet, dass der Pufferbereich des Hydrogensulfits unterhalb des Äquivalenzpunktes der Carbonattitration liegt.

Durch die Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  bildet sich Bariumcarbonat und Bariumsulfid. Voruntersuchungen an definierten Lösungen haben gezeigt, dass eine genaue Bestimmung des NaOH-Anteils in der Lösung durch das Ausfällen des Bariumcarbonats und des Bariumsulfits möglich ist. In **Abbildung 28** ist die Ablaugtitration mit Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  graphisch veranschaulicht. Durch das Ausfällen des Bariumcarbonats und des Bariumsulfits entfällt die Pufferwirkung der Ablauge ab pH 8 (vergleiche Abbildung 27). Erst ab 90 min Aufschlussdauer kommt es zu einem Abflachen der Titrationskurven aufgrund der gelösten Holzbestandteile. Durch das Aufstärken der Aufschlusslauge nach 120 min kommt es zur Verschiebung der Titrationskurven.

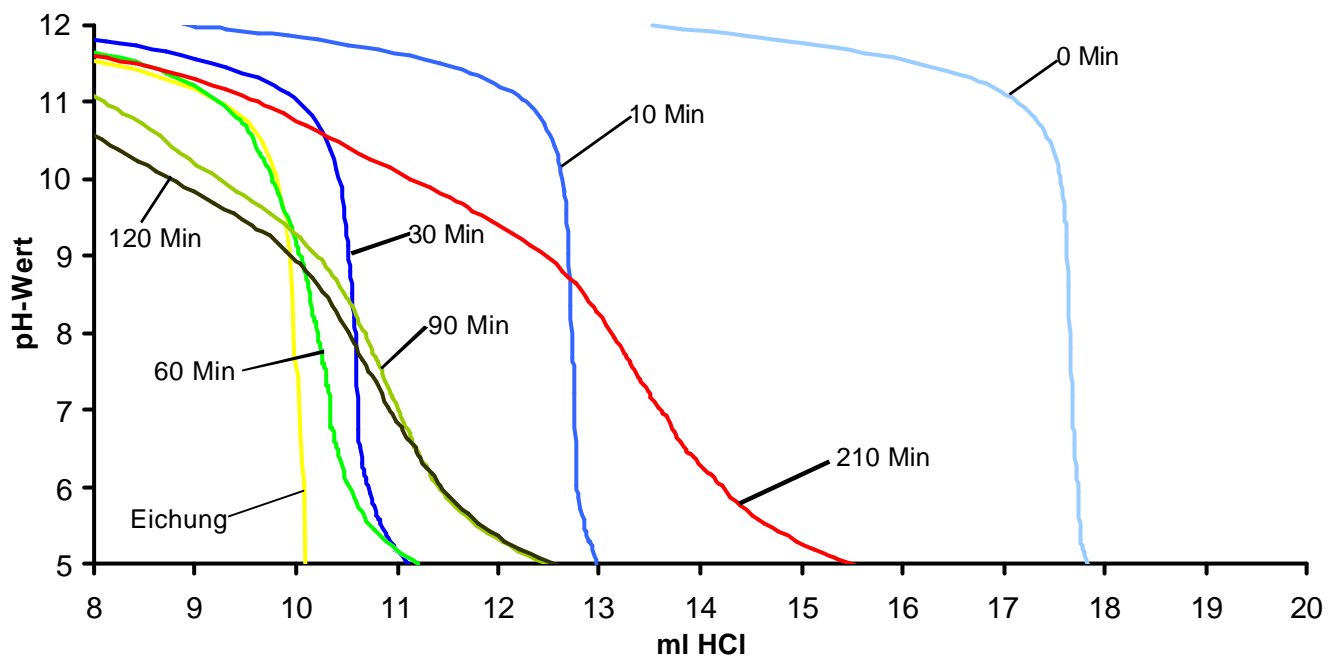


Abb. 28: Ablaugentitration mit Zugabe von  $\text{BaCl}_2$

Durch die Zugabe des  $\text{BaCl}_2$  konnten der NaOH- und der Carbonatgehalt in der Ablauge bestimmt werden. Aus den Äquivalenzpunkten der Titration konnten somit die Chemikalienkonzentrationen der Ablaugen berechnet werden. In **Abbildung 29** sind die Ergebnisse zusammengetragen. In der ersten Stufe des Alkalisplittings wurden nur 37,5% der Gesamtmenge an NaOH in der Aufschlusslauge eingesetzt. Die Restalkaliangabe in Abbildung 13 bezieht sich auf das gesamte im Prozess verwendete NaOH. Aus diesem Grund liegt der Restalkalianteil für 0 min Kochdauer bei 37,5%. Innerhalb der ersten 60 min sinkt der NaOH-Gehalt auf 2,7%. Aufgrund der Remobilisierung des in der Holzmatrix gebundenen Natriumhydroxids steigt der NaOH-Gehalt im weiteren Kochungsverlauf wieder an. Nach 120 min Aufschlussdauer liegt ein NaOH-Gehalt von 7,5% in der Ablauge vor. Durch die Zudosierung der zweiten NaOH-Charge nach 120 Minuten steigt der NaOH-Gehalt auf 40% 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 konnte kein Trend des Carbonatgehaltes in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer festgestellt werden.

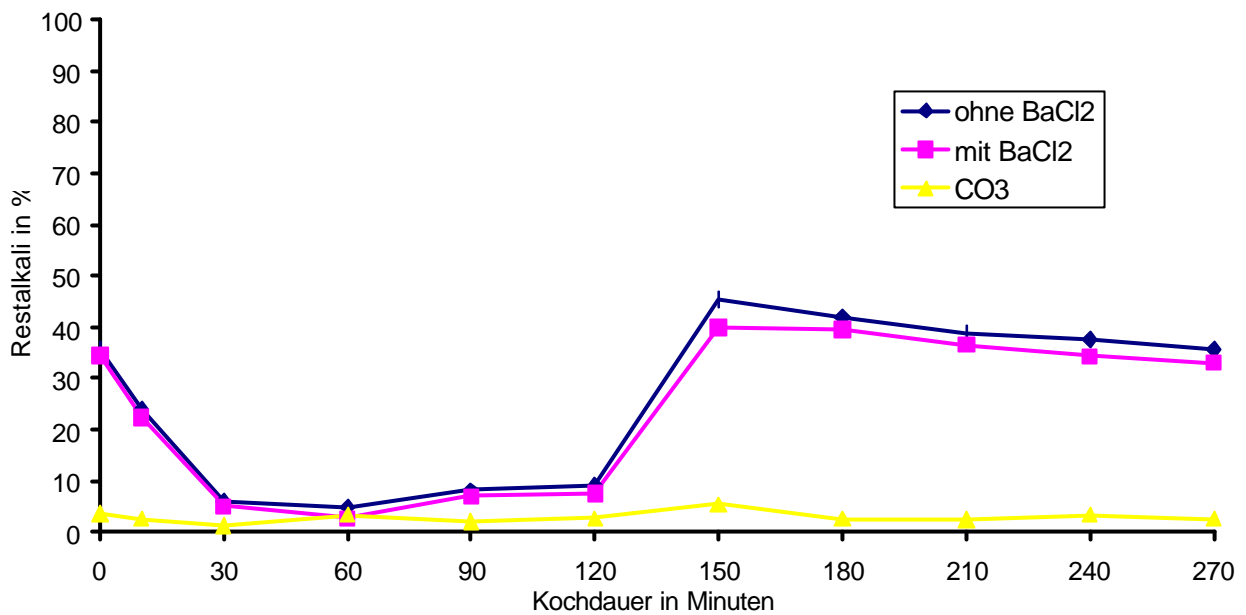


Abb. 29: Restkalibestimmung für den ASA-Aufschluss von Fichtenholz mit Alkalisplitting

### 3.2.2 Aufschlüsse von Buchenholz nach dem ASA-Verfahren

Zur Untersuchung des ASA-Aufschlusses von Buchenholz wurde ein breites Spektrum an Prozessbedingungen angewandt. So lag der untersuchte Temperaturbereich für die Buchenholzkochungen zwischen 145°C und 175°C. Im Unterschied zum Aufschluss von Nadelholz war es möglich, das Buchenholz sogar bei 145°C zufriedenstellend aufzuschließen. Damit lag die Untergrenze der Aufschlussstemperatur 20°C unter der minimalen Aufschlussstemperatur für Nadelhölzer. Die untersuchte 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 Alkaliverhältnis ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu NaOH) variierte zwischen 70/30 und 30/70.

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

In Anlehnung an die Aufschlussbedingungen für die untersuchten Nadelhölzer wurden Vorversuche zum Aufschluss von Buchenholz mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz bei Temperaturen von 175 und 170°C durchgeführt. Das Alkaliverhältnis variierte dabei zwischen 70/30 und 60/40.

In den **Tabellen 18-22** sind die Ergebnisse der Voruntersuchungen zusammengetragen. Zusätzlich zu den Standardbedingungen wurden die in **Tabelle 18** aufgeführten Modifikationen in den Versuchen 4 bis 11 vorgenommen.

Tabelle 18: Zusätzliche Modifikation der Aufschlussbedingungen

Kochungsnr.	Modifikation
2 und 3	Modifizierung des Standardaufschlusses (Kochung 1) durch Alkalisplitting. In der Kochung 2 wurden 25% und im Versuch 3 37,5 % der Gesamtmenge an NaOH zu Beginn zugegeben. Die jeweilige Restmenge wurde zum Zeitpunkt des Erreichens von $T_{\max}$ nach 90 min zudosiert.
4 und 5	Aufschluss mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ anstelle von NaOH als zusätzliche Alkaliquelle.
5 bis 11	Aufheizen auf 110°C in 30 min, gefolgt von einstündiger Imprägnierung bei 110°C. Anschließendes Aufheizen auf 175°C innerhalb von 60 min

Tabelle 19: ASA-Aufschluss von Buchenholz mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz bei 175°C

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Gesamtchemikalien [%]	Alkaliverhältnis $\text{Na}_2\text{SO}_3$ zu NaOH	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]
1	175	150	27,5	60/40	43,7	46,1	41,7	4,4	16,2	1099	28,8
2	175	150	27,5	60/40	45,3	47,8	44,6	3,2	17,1	975	29,1
3	175	150	27,5	60/40	45,2	47,6	43,9	3,7	16,1	1069	31,1
6	175	150	27,5	60/40	44,9	47,8	44,0	3,8	19,4	1145	28,6
7	175	150	27,5	70/30	43,1	47,1	36,9	10,2	26,3	1212	30,6
8	175	150	27,5	65/35	43,9	47,2	33,7	13,5	22,1	1168	31,6
10	175	150	25	60/40	50,1	54,5	32,9	21,6	28,7	1183	21,9
11	175	270	25	60/40	45,4	49,4	38,9	10,5	260,7	1120	22,5
12	175	150	27,5	60/40	45,9	48,6	42,3	6,3	17,7	1083	31,1
13	175	150	27,5	60/40	46,4	49,1	44,4	4,7	18,2	1018	31,5

In den **Aufschlüssen 1 bis 3 (Tabelle 19)** erfolgte die direkte Übertragung der Aufschlussbedingungen des ASA-Aufschlusses bei 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 kein 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 .

In den **Kochungen 6 bis 8** wurde der Einfluss des Alkaliverhältnisses untersucht. Das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu NaOH variierte zwischen 70/30 und 60/40. Aufgrund der relativ geringen Ausbeute der Aufschlüsse 1 bis 3 wurde das Alkaliverhältnisses variiert und der Anteil an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  erhöht. Es sollte abgeklärt werden, ob bei einem Alkaliverhältnis von 60/40 bereits unselektive Bedingungen im Aufschluss vorliegen. Die NaOH-Einsatzmenge wurde durch die Verschiebung im Alkaliverhältnis in Richtung eines erhöhten  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Einsatzes verringert, wie aus **Tabelle 20** hervorgeht.

Tabelle 20: NaOH-Einsatzmenge bezogen auf atro Holz im ASA-Aufschluss von Buchenholz mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz

Kochungsnr.	7	8	6
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	70/30	65/35	60/40
NaOH-Menge bezogen auf atro Holz	8,3%	9,6%	11%
Ligningehalt des Zellstoffes	4%	3,3%	2,9%

Die Erhöhung des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteils an der Gesamtchemikalienmenge in den **Aufschlüssen 7 und 8** führte zu einer deutlichen Zunahme des Splitteranteils von 3,8% auf 10,2%. Die Kappazahl stieg ebenfalls, und zwar 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 Alkaliverhältnis von 70/30. Der erhöhte Splitteranteil in Kochung 8 mit 13,5% im Vergleich zur Kochung 7 mit 10,2% deutet auf eine ungünstigere Zusammensetzung der Hackschnitzel hin, da die Delignifizierung mit steigendem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteil an der Aufschlusslauge abnahm (siehe Tabelle 19).

In **Abbildung 30** wird der Einfluss der Erhöhung des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteils durch die Verschiebung des Alkaliverhältnisses graphisch veranschaulicht.

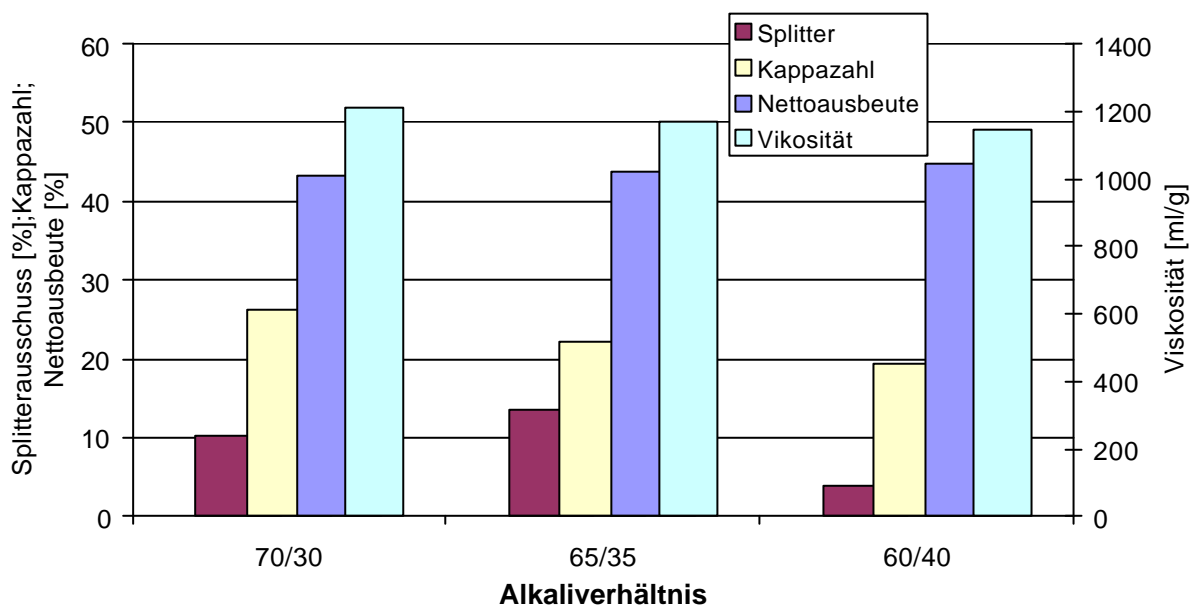


Abb. 30: Einfluss der Erhöhung des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteils durch die Verschiebung des Alkaliverhältnisses im ASA-Aufschluss von Buchenholz

Die Ergebnisse der beiden mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als zusätzliche Alkaliquelle durchgeführten **Aufschlüsse 4 und 5 (Tabelle 21)** zeigen, dass eine effektive Ligninlösung unter den angewandten Aufschlussbedingungen nicht möglich ist, wenn Natriumcarbonat statt NaOH eingesetzt wird. Nach 2,5-stündiger Kochung wurde eine Kappazahl von 48 erhalten. Das Hauptproblem dieses Aufschlusses liegt in dem sehr hohen Splitteranfall, 56% des Aufschlussgutes bestand aus Grobstoff. Auch eine einstündige Imprägnierung bei 110°C und die Temperaturerhöhung auf 175°C konnte die Splitterauschussmenge



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 21: Aufschluss von Buchenholz unter Verwendung von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Gesamtchemikalien [%]	Alkaliverhältnis (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Nettoaussbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	Weißgrad [% ISO]
4	170	150	27,5	60/40	48,6	55,8	24,5	31,3	48,0	1291	31,1
5	175	150	27,5	60/40	46,0	52,1	26,0	26,1	40,8	1272	28,1

Der Aufschluss mit 25 % Gesamtchemikalien mit einem Alkaliverhältnis von 60/40 und einer Kochdauer von 150 min bei 175°C (**siehe Tabelle 22, Aufschluss 10**) führte ebenfalls zu einem sehr hohen Splitterausschuss von 21,6 %. Die Verlängerung der Aufschlussdauer auf 270 min in **Kochung 11** reduzierte die Splittermenge auf 10,5%. Ein Aufschluss mit 25 % Gesamtchemikalien führte somit unter diesen Bedingungen nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis.

In **Tabelle 22** sind die Ergebnisse aufgelistet, die bei Reduzierung der maximalen Aufschlusstemperatur auf 170°C erzielt wurden. Es konnte auch hier gezeigt werden, dass unter Einsatz einer Aufschlusslauge mit hohem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Anteil keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden können. In **Kochung 9** wurde ein Gutstoffanteil von 39,2 % bei einer Splitterausschussmenge von 11,0 % erhalten. Auch die Verschärfung der Aufschlussbedingungen über Einstellung eines Alkaliverhältnisses auf 60/40 sowie Verlängerung der Aufschlussdauer auf 210 min führte zu einer Gutstoffausbeute von nur 40,0 % und einem Splitteranteil von 5,9 %. Die Kappazahl konnte hierbei jedoch auf 16,9 verringert werden. Die Viskosität des Zellstoffes zeigte sich mit 1110 ml/g relativ stabil gegenüber den gewählten scharfen Versuchsbedingungen.

Tabelle 22: ASA-Aufschluss von Buchenholz bei 170°C

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Gesamtchemikalien [%]	Alkaliverhältnis Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoaussbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	Weißgrad ad [% ISO]
9	170	150	27,5	65/35	46,0	50,2	39,2	11,0	27,5	1257	25,2
14	170	210	27,5	60/40	43,4	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 nicht vorteilhaft auf den Splittergehalt, die Ausbeute und den Restligningehalt der Zellstoffe auswirkt. Darüber hinaus bewirkte die Modifikation des Aufschlusses durch ein Alkalisplitting keine deutliche Verbesserung, wie dies beim Aufschluss von Nadelholz der Fall war. Die besten Ergebnisse der 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.

### 3.2.2.2 Aufschlussoptimierung mit 27,5% Gesamtchemikalien

In den Voruntersuchungen gelang es nicht, das Potential des Buchenholzes als Rohstoff für die Zellstofferzeugung unter Anwendung des ASA-Verfahrens zufriedenstellend auszuschöpfen. Es wurden Zellstoffe mit Gutstoffausbeuten um 40% bei einer Splittermenge um 4-6 % erzielt. Die Ergebnisse deuteten auf zwei ungünstige Parameter hin:

1. **Hohe Aufschlusstemperatur:** Es erfolgte ein unselektiver Abbau der Holzsubstanz. Bei Temperaturen von 175°C bzw. 170°C konnten nur niedrige Ausbeuten erzielt werden.
2. **Niedriger NaOH-Anteil:** Der Holzaufschluss was unzureichend, es wurde ein zu hoher Splitteranteil erhalten.

Um den Einfluss dieser beiden Parameter beim Aufschluss von Buchenholz detailliert zu untersuchen, wurden die Aufschlussbedingungen im zweiten Abschnitt in einer großen Bandbreite variiert. In den anschließend durchgeführten Aufschlüssen wurde der Temperatureinfluss im Bereich zwischen 145°C und 165°C untersucht. Bei konstantem Gesamtchemikalieneinsatz von 27,5% wurde das Alkaliverhältnis dabei von 50/50 bis 30/70 variiert. Im Folgenden sind die Ergebnisse des zweiten Versuchsabschnittes in den Tabellen 20-24 aufgelistet.

In **Tabelle 23** sind die Ergebnisse der Aufschlüsse bei 165°C mit einem Alkaliverhältnis von 50/50 und variabler Aufschlussdauer aufgeführt. Die Erhöhung des NaOH-Anteils an der Gesamtchemikalienmenge auf 50% bewirkte eine drastische Verschärfung des Aufschlussbedingungen. Trotz der gegenüber den Vorversuchen reduzierten maximalen Aufschlusstemperatur wurde mit Kappazahl 10,7 eine wesentlich intensivere Delignifizierung erreicht (**Kochung 15**). Es wurde eine splitterfreie Ausbeute von 46% erzielt. Allerdings wurde auch die Viskosität deutlich verringert, weshalb die Aufschlussdauer in den **Kochungen 16 und 17** auf 150 bzw. 90 min herabgesetzt wurde. Durch die Verkürzung der Kochdauer um 2 bzw. 3 Stunden stieg die Kappazahl schrittweise von 10,7 über 12,8 auf 14,9. Die Viskosität stieg ebenfalls an, und zwar von 942ml/g auf 1071ml/g. Die hohe Alkalistabilität des Buchenholzes spiegelt sich in den nur geringfügig erhöhten Ausbeuten bei kürzerer Kochdauer wider. Die Ausbeute stieg insgesamt nur um 0,5% auf 46,5% an. 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 weisen die Zellstoffe sehr gute Festigkeitswerte sowohl für die Reißlänge als auch für die Durchreißfestigkeit aus.

Tabelle 23: ASA-Aufschluss von Buchenholz bei 165°C und einem Alkaliverhältnis von 50/50

Nr.	Temp. [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	Weißgrad [% ISO]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [cN]
15	165	270	50/50	44,5	46,0	46,0	0,0	10,7	942	11,5	36,0	-	-
16	165	150	50/50	45,0	46,9	46,8	0,1	12,8	1026	11,8	32,5	8,87	81,2
17	165	90	50/50	44,5	46,8	46,5	0,3	14,9	1071	12,2	30,6	8,78	86,3

In **Abbildung 31** sind die Ergebnisse der **Kochungen 15 bis 17** zusammengefasst. Durch die Verkürzung des Aufschlusses kam es zu einer Erhöhung der Viskosität und der Kappazahl bei nahezu konstanter Ausbeute.

Aufgrund des mit einer Kochdauer von 90 min bei 165°C erzielten Aufschlussergebnisses wurde die Temperatur im Anschluss schrittweise bis auf 155°C gesenkt. In **Tabelle 24** sind die Ergebnisse dieser Temperaturreihe aufgeführt. Im **Versuch 18** erfolgte der Aufschluss bei 160°C. Die Erniedrigung der Temperatur um 5°C gegenüber **Versuch 17** äußerte 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 lieferte einen Anstieg der Nettoausbeute um 1,1%. Die Splittermenge lag auch unter diesen Versuchsbedingungen mit 0,6% auf niedrigem Niveau.

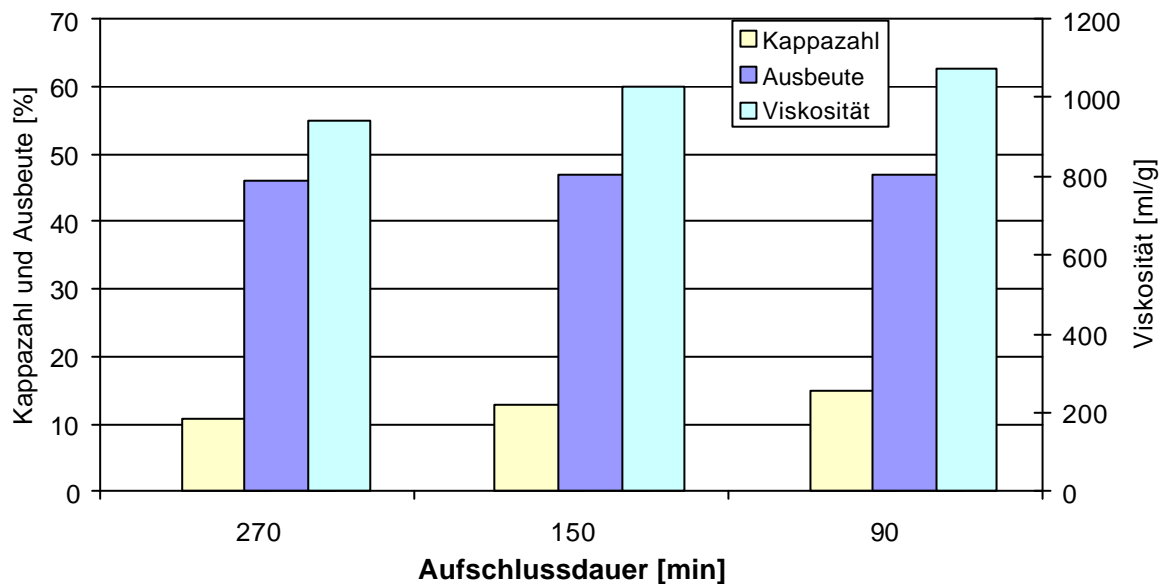


Abb. 31: Buchen-ASA-Aufschluss bei 165°C mit 27,% Gesamtchemikalien und einem Alkaliverhältnis von 50/50

Die weitere Verringerung der Aufschlusstemperatur auf 155°C bei nur 90 min Aufschlussdauer führte zu einem drastischen Anstieg der Splittermenge und der Kappazahl (**Kochung 19**). Durch die Verlängerung der Aufschlussdauer auf 150min in **Kochung 20** konnte die Splittermenge auf 0,9 % und die Kappazahl auf 19,5

abgesenkt werden. In der **Kochung 21** wurde unter ansonsten gegenüber Versuch 20 unveränderten Aufschlussbedingungen ein Alkalisplitting mit 37,5% NaOH-Anteil in der Imprägnierlauge durchgeführt. Das Alkalisplitting bewirkte eine Verringerung der Kappazahl bei gleichzeitigem Anstieg der Viskosität und der Festigkeiten des Zellstoffes. Die Nettoausbeute wurde jedoch gleichzeitig von 46,9% auf 45,4% verringert. Dieses Ergebnis konnte jedoch bei einer gründlichen Untersuchung des Alkalisplittings in einer Versuchsreihe bei 155°C und einem Alkaliverhältnis von 50/50 nicht reproduziert werden.

Tabelle 24: ASA-Aufschluss von Buchenholz mit variabler Temperatur zwischen 165 und 155°C (27,5% Gesamtchemikalieneinsatz, Alkaliverhältnis 50/50, Aufschlussdauer 90 bzw. 150 min)

Nr.	Temp. [°C]	Dauer [min]	Alkali-verhältnis	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	Weißgrad [% ISO]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [cN]
17	165	90	50/50	44,5	46,8	46,5	0,3	14,9	1071	12,2	30,6	8,78	86,3
18	160	90	50/50	45,6	48,3	47,8	0,6	18,1	1134	12,3	29,6	8,99	81,1
19	155	90	50/50	47,8	52,8	39,9	12,9	33,1	1230	12,4	23,9	-	-
20	155	150	50/50	46,9	49,8	48,9	0,9	19,5	1158	12,3	29,2	9,07	79,9
21	155	150	50/50	45,4	48,1	47,2	0,9	17,8	1225	12,3	38,1	9,48	82,5

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde der Einfluss der Temperatur, der Aufschlussdauer und des Alkaliverhältnisses untersucht. In **Tabelle 27** sind die Ergebnisse dieser Kochungen aufgelistet. Die Modifikationen, die in den **Aufschlüssen 23 sowie 36 bis 42** vorgenommen wurden, sind zusätzlich in der **Tabelle 25** aufgeführt.

Tabelle 25: Modifikationen der Buchen-ASA-Aufschlüsse 23 und 36 bis 42

Nr.	Modifikation
23	Alkalisplitting mit Einsatz von 25% der Gesamtmenge an NaOH 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 erst nach 90 min.
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, Zudosierung der Natronlauge nach 120 min.
41	0% NaOH zu Beginn, Zudosierung nach 90 min.
42	0% NaOH zu Beginn, Zudosierung nach 90 min.

Im Folgenden werden die untersuchten Einflussfaktoren anhand der Ergebnisse in **Tabelle 26** erörtert.

Um die für einen erfolgreichen Aufschluss von Buchenholz erforderliche Mindesteinsatzmenge an NaOH bei einer maximalen Aufschlussstemperatur von 160°C zu ermitteln, wurden der NaOH-Anteil am Alkaliverhältnis in der **Kochung 22**

(Tabelle 26) auf 45 % reduziert. Im Vergleich zu Kochung 18 wurde der NaOH-Einsatz somit von 13,75 % auf 12,4 % bezogen auf atro Holz reduziert. Durch die Verlängerung der Aufschlussdauer auf 150 min ist es möglich, Buchenholz auch mit einem Alkaliverhältnis von 55/45 aufzuschließen. Es wurden eine Gutstoffausbeute von 47,4 % und eine Splittermenge von 1,5 % erhalten. Bei annähernd gleicher Viskosität konnte eine Kappazahl von 17,2 erzielt werden.

Tabelle 26: Vergleich der ASA-Aufschlüsse 18 und 22

Nr.	Temp. [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	Weißgrad [% Iso]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [cN]
18	160	90	50/50	45,6	48,3	47,8	0,6	18,1	1134	12,3	29,6	8,99	81,1
22	160	150	55/45	46,4	48,9	47,4	1,5	17,2	1121	11,8	30,2	9,13	78,4

In den Aufschlüssen 33 und 34 (Tabelle 27) wurde die Temperatur bei gleichzeitiger Verschärfung des Aufschlusses durch Einstellung eines Alkaliverhältnisses auf 30/70 auf 145 °C reduziert. Durch die Änderung des Alkaliverhältnisses ist es möglich, Buchenholz sogar bei nur 145°C Maximaltemperatur erfolgreich aufzuschließen. Der Aufschluss mit 150 min Kochdauer (**Kochung 33**) ergab eine Gutstoffausbeute von 47,9% bei einem Splitterausschuss von 3,3%. Die Kappazahl lag allerdings mit 30,5 recht hoch. Die niedrige Temperatur wirkte sich positiv auf die Viskosität aus. Trotz der hohen Alkalinität bedingt durch den Einsatz von 19,25% NaOH bezogen auf atro Holz lag die Viskosität bei 1210ml/g. Eine Verlängerung der Aufschlussdauer in **Kochung 34** um eine Stunde auf 210 min bewirkte eine deutliche Reduzierung der Kappazahl auf 24,4 und der Splittermenge auf 0,8%. Die Viskosität blieb mit 1212ml/g durch die Verlängerung der Aufschlussdauer unbeeinflusst.

In der **Kochung 35** (Tabelle 27) wurde das Alkaliverhältnis auf 35/65 eingestellt, also der NaOH-Anteil an der Gesamtchemikalienmenge weiter erhöht. Als maximale Aufschlussstemperatur wurden 150 °C gewählt. Die Viskosität des Zellstoffes verringerte sich um ca. 60 ml/g gegenüber den Versuchen 33 und 34. Die Kappazahl lag mit 22,1 um 2,3 Einheiten unter der Kappazahl des Zellstoffes aus der Kochung 34. Der Gutstoffanteil lag mit fast 49% auf hohem Niveau. Eine zusätzliche Imprägnierungsstufe (60 min bei 60 °C) zeigte keinen nennenswerten Effekt auf das Aufschlussergebnis (**Kochung 36**).

In diesen Aufschlüssen konnte gezeigt werden, dass ein Aufschluss von Buchenholz mit 27,5% Gesamtchemikalien bei 145°C oder 150°C zu guten Ergebnissen führt.

Im **Aufschluss 37** erfolgte der Aufheizvorgang exemplarisch ausschließlich mit Wasser. Die Aufschlusschemikalien (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaOH, AQ) wurden erst nach Erreichen der Maximaltemperatur nach 90 Minuten zudosiert. Aufgrund der kurzen Einwirkdauer der Chemikalien von nur 150 min wurde mit 10,3% eine hohe Splittermenge erhalten. Die Gesamtausbeute lag trotz der noch hohen Kappazahl von 26,2 und der hohen Splittermenge nur bei 48%. In **Kochung 42** hingegen wurde die gesamte Einsatzmenge an Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zu Beginn der Aufschlusses eingesetzt und die gesamte NaOH-Einsatzmenge erst nach 90 min Aufheizdauer zudosiert. Die übrigen

Parameter des Aufschlusses waren identisch. Durch das Einwirken des Natriumsulfits auf das Holz in der Aufheizphase wurde die Kappazahl um 4,2 Einheiten auf 22,0 verringert. Die Nettoausbeute des Zellstoffs stieg um 3,3% auf 47,4% an, und die Splittermenge konnte auf 3,0% gesenkt werden. Die Zugabe der NaOH-Einsatzmenge nach 120 min Gesamtaufschlussdauer (90 min Aufheizen + 30 min Kochung bei  $T_{max}$ ) in der **Kochung 40** bewirkte eine leichte Verbesserung des Aufschlussgrades. Auch die Splittermenge wurde verglichen zu Kochung 42 verringert.

Tabelle 27: Einfluss der Temperatur, der Aufschlussdauer und des Alkaliverhältnisses im ASA-Aufschluss von Buchenholz mit 27,5% Gesamtchemikalien

Nr.	Temp. [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	Weißgrad [% ISO]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [cN]
22	160	150	55/45	46,4	48,9	47,4	1,5	17,2	1121	11,8	30,2	9,1	78,4
23	160	150	55/45	48,6	51,1	50,0	1,1	16,6	1134	11,8	35,8	8,8	86,6
33	145	150	30/70	46,6	51,2	47,9	3,3	30,5	1210	12,3	24,5	8,3	81,1
34	145	210	30/70	45,0	48,7	47,9	0,8	24,4	1212	12,4	27,2	8,3	85,9
35	150	150	35/65	46,0	49,3	48,6	0,7	22,1	1138	12,4	26,4	-	-
36	150	150	35/65	46,6	50,2	49,3	0,9	23,5	1166	12,3	27,3	-	-
38	150	150	40/60	46,5	50,3	48,2	2,2	25,7	1198	12,3	25,3	-	-
41	150	210	40/60	47,2	49,4	49,4	0,0	15,0	1171	12,2	39,0	-	-
37	155	150	50/50	44,1	48,0	37,7	10,3	26,2	1235	11,2	26,0	-	-
40	155	150	50/50	47,0	50,0	48,8	1,3	20,4	1129	12,0	33,4	-	-
42	155	150	50/50	47,4	50,7	47,7	3,0	22,0	1172	12,3	30,7	-	-

In den **Kochungen 37, 40 und 42** wurde der Einfluss der Modifizierung des ASA-Aufschlusses in Bezug auf Imprägnierung und Alkalisplitting untersucht.

Aus den Ergebnisse 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 Alkaliverhältnis muss dann an die Aufschlussstemperatur angepasst werden.

### 3.2.2.3 Einfluss des Alkalisplittings beim ASA-Aufschluss von Buchenholz

Zusätzlich zu den Standardaufschlüssen wurde der Einfluss des Alkalisplittings beim Aufschluss von Buchenholz in Anlehnung an den Aufschluss von Fichten- und Kiefernholz explizit untersucht. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse der vorangegangenen Versuche wurden für diese Kochungen mit Alkalisplitting folgende

Bedingungen vorgegeben: 27,5 % Gesamtchemikalieneinsatz mit einem Alkaliverhältnis von 50/50, Aufschlussstemperatur 150 °C. Die AQ-Einsatzmenge (0,1) und das Flottenverhältnis (4:1) sollten ebenfalls, entsprechend den vorigen Versuchen, konstant gehalten werden

Die Anwendung des Alkalisplittings bei den ASA-Aufschlüssen von Fichten- und Kiefernholz führte zu einer Verringerung der Kappazahl bei gleichzeitigem Anstieg der Viskosität (siehe Abb. 21 und 22). Diese Modifikation lieferte jedoch beim Aufschluss von Buchenholz unter entsprechenden Aufschlussbedingungen nicht diese Effekte. Es stellte sich somit die Frage, ob das Alkalisplitting möglicherweise unter den optimierten Bedingungen des Buchen-ASA-Aufschlusses positive Effekte hervorruft.

In **Tabelle 28** wird die bei den mit Alkalisplitting durchgeführten Kochungen zu Beginn des Aufschlusses zudosierte NaOH-Menge sowohl als Anteil an der Gesamtchemikalienmenge als auch als NaOH-Fracht bezogen auf atro Holz angegeben. Die Ergebnisse der Kochungen sind in der **Tabelle 29** zusammengefasst sowie in den **Abbildungen 32-34** graphisch dargestellt. Die Zudosierung der zweiten NaOH-Charge erfolgte nach dem Erreichen der Maximaltemperatur nach 90 min Aufheizdauer. Im **Versuch 24** wurde kein NaOH zu Beginn der Kochung der Imprägnierlösung zugesetzt, sondern die gesamte Einsatzmenge an NaOH erst bei Erreichen der Maximaltemperatur zugegeben. In den weiteren Kochungen der Versuchsreihe wurde die zu Beginn der Kochung zugesetzte NaOH-Menge schrittweise erhöht bis zum Einsatz der gesamten NaOH-Menge zu Kochungsbeginn, wie dies beim Standardverfahren ohne Alkalisplitting der Fall ist. Somit ergab sich für die Versuchsreihe das in **Tabelle 28** aufgeführte Alkalidosierungsprofil. Die **Versuche 31, 32 und 39** sind Wiederholungsversuche der Aufschlüsse 26 bis 28.

Tabelle 28: Einsatzmenge an NaOH in der ersten Charge des Alkalisplittings im Buchen-ASA-Aufschluss

Nr.	24	25	26	27	28	29	30	31	32	39
NaOH-Anteil [%]	0	12,5	25	37,5	50	75	100	25	37,5	50
NaOH-Fracht bez. auf atro Holz [%]	0	1,7	3,4	5,2	6,9	10,3	13,8	3,4	5,2	6,9

Durch die Verringerung des NaOH-Anteils in der Imprägnierlauge kommt es 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 (**Abbildung 32**).

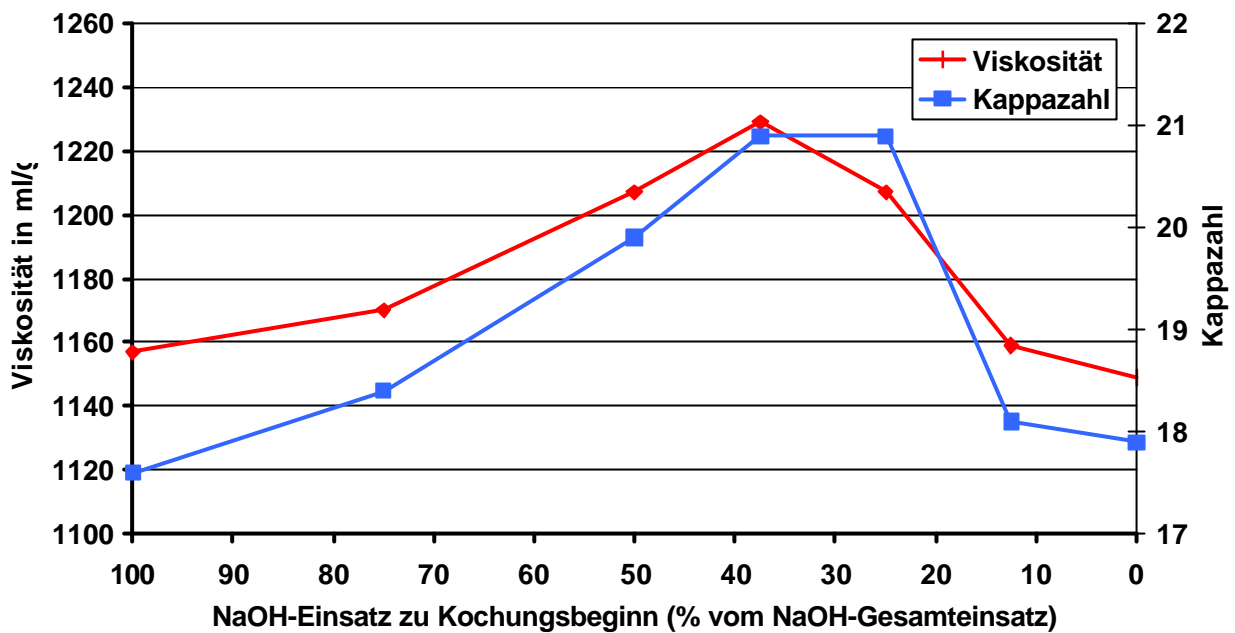


Abbildung 32: Einfluss des Alkalisplittings im ASA-Auflösung von Buchenholz (Tabelle 29, Kochungen 24 bis 30)

Aufgrund der hohen Splittermenge von 2,2 bis 2,7 % wurden die Kochungen 26 bis 28 wiederholt. In den Wiederholungsversuchen konnte der zuvor festgestellte Trend in Bezug auf Kappazahl- und Viskositätsentwicklung nicht bestätigt werden. Es wurden deutlich niedrigere Splittermengen erhalten und auch hinsichtlich der Kappazahl und der Viskosität trat eine Angleichung an die Ergebnisse der anderen Auflösungen dieser Versuchsreihe ein. Werden die Wiederholungsversuche statt der zuvor durchgeführten Kochungen bei der Ergebnisbetrachtung berücksichtigt, dann schwankt die Kappazahl in einem sehr engen Bereich zwischen 17,6 und 18,4. Die Viskosität liegt mit 1150-1220ml/g gleichfalls auf nahezu einheitlichem Niveau. Es kann somit die Aussage getroffen werden, dass kein signifikanter Einfluss des Alkalisplittings bezüglich der Kappazahl und der Viskosität gegeben ist.

Dahingegen zeichnet sich für die Ausbeute 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 auf einen noch deutlicheren Trend hin.

In der **Abbildung 33** ist die Gesamtausbeute in Abhängigkeit von der NaOH-Dosierung zu Beginn der Kochung dargestellt. Ohne Zudosierung von NaOH zur Imprägnierlösung lag die Ausbeute bei 52,8%. Mit steigendem NaOH-Anteil nahm die Ausbeute nahezu linear ab. Im Alkalidosierungsbereich zwischen 37,5% und 100%



schwankte die Ausbeute um 48%. Die niedrigste Ausbeute wurde mit 47,3% bei 75% NaOH-Anteil erhalten. 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 Natronlaugenlösung unvollständig sein, was einen geringeren Aufschlussgrad erklären würde. Aufgrund der hohen Splittermenge lag die Gesamtausbeute dieser Kochungen um ca. 2% über den Ausbeuten der Wiederholungsversuche. Dieser Unterschied entspricht der Splittermenge.

Tabelle 29: Einfluss des Alkalisplittings beim ASA-Aufschluss von Buchenholz (27,5% Gesamtchemikalien, Alkaliverhältnis 50/50, 155°C)

Nr.	Alkali-dosierung zu Beginn [%]	Netto-Ausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Visk. [ml/g]	End-pH	Weißgrad [%ISO]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [cN]
24	0	50,1	52,8	52,2	0,6	17,9	1149	12,3	34,1	8,6	88,2
25	12,5	48,5	51,2	50,7	0,5	18,1	1159	12,3	34,9	8,5	90,1
26	25	47,8	51,0	48,8	2,2	20,9	1207	12,1	32,1	9,1	83,0
27	37,5	47,1	50,2	47,6	2,7	20,9	1229	12,1	33,4	9,1	87,9
28	50	44,7	47,6	45,2	2,4	19,9	1207	12,3	35,3	8,6	88,2
29	75	44,5	47,3	45,8	1,5	18,4	1170	12,2	32,2	8,7	90,2
30	100	45,3	47,9	47,2	0,7	17,6	1157	12,2	30,7	8,3	86,6
31	25	46,7	49,5	47,8	1,6	18,7	1174	11,9	33,9	8,8	87,3
32	37,5	45,3	47,8	47,1	0,7	16,7	1168	11,9	33,7	8,8	87,3
39	50	45,3	48,0	46,1	1,9	18,4	1223	12,0	34,4	8,3	91,6

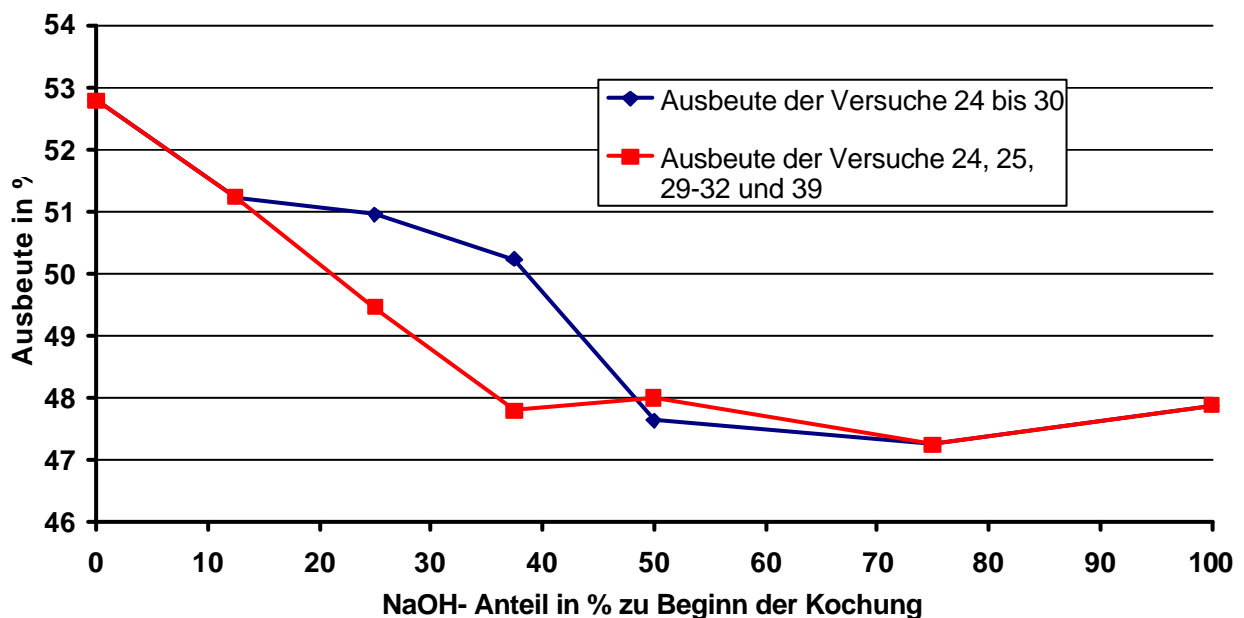


Abb. 33: Einfluss des Alkalisplittings im Buchen-ASA-Aufschluss auf die Ausbeute

Die in **Abbildung 34** skizzierten Kurven für den Einfluss des Alkalisplittings auf die Gutstoffausbeute zeigen nur geringfügige Abweichungen, weil die Wiederholungsversuche gegenüber den zuvor durchgeführten Kochungen kaum Unterschiede in der Gutstoffausbeute lieferten. Mit steigendem NaOH in der Imprägnierlauge nimmt der Gutstoffanteil von 52,2% bei 0% NaOH-Anteil bis auf 45,5 % bei 50 % NaOH-Anteil in der Imprägnierlösung ab.

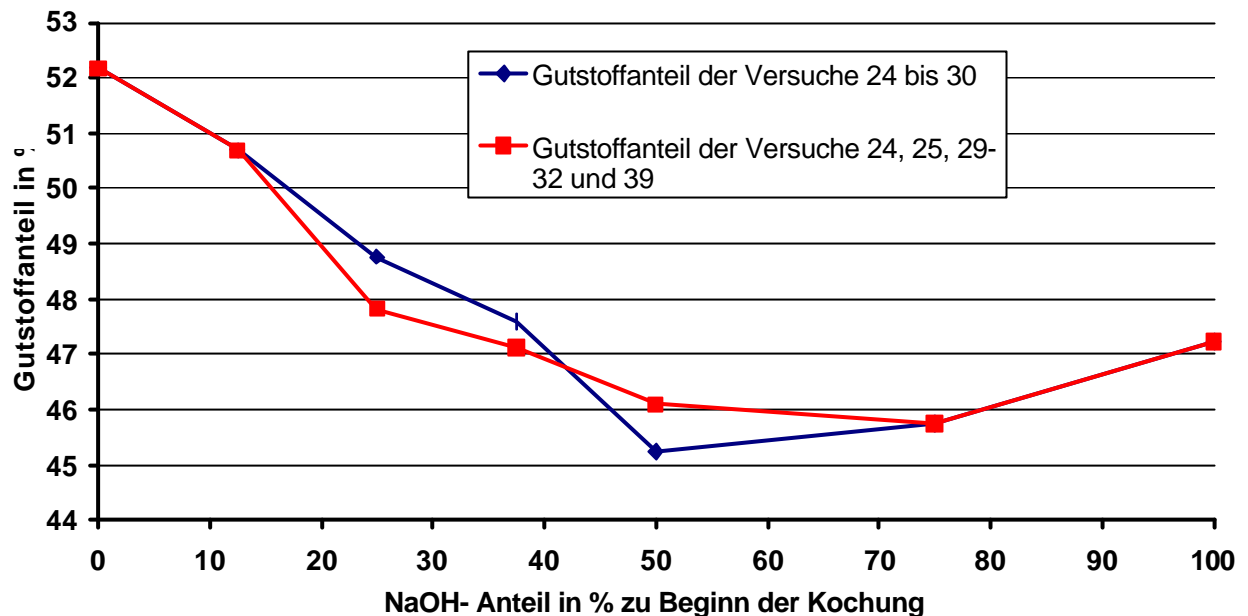


Abb. 34: Einfluss des Alkalisplittings im Buchen-ASA-Aufschluss auf die Nettoausbeute

Bei der Betrachtung der Nettoausbeute ist beim ASA-Aufschluss von Buchenholz ein deutlicher Anstieg der Ausbeute bei Anwendung des Alkalisplittings festzustellen (**Abb. 35**). Ab einer Einsatzmenge unter 37,5% NaOH in der Imprägnierlauge steigt die Ausbeute an Gutstoff linear an. Es wirkt sich dabei nicht negativ auf die Kappazahl aus, wenn zu Beginn des Aufschlusses keine Natronlauge zugesetzt wird. Die erhaltene Kappazahl lag mit 17,9 im Durchschnitt der Versuchsreihe. Somit ist es empfehlenswert, Buchenholz unter diesen Bedingungen aufzuschließen. Für den ASA-Aufschluss der Nadelhölzer konnte kein eindeutiger Einfluss des Alkalisplittings auf die Ausbeute festgestellt werden (**Abb. 35**), aber die Delignifizierung wurde bei gleichzeitiger Erhöhung der Zellstoffviskosität deutlich verbessert.

Aufgrund der guten Aufschlussgrade, die bei Einsatz von Buchenholz erzielt wurden, wurden in diesem Untersuchungsabschnitt Kochungen mit geringerem Gesamtchemikalieneinsatz durchgeführt. Der Gesamtchemikalieneinsatz in diesen Versuchsreihen wurde stufenweise auf 25%, 22,5% und sogar 20% reduziert. Mit Verringerung der Chemikalieneinsatzmenge musste das Alkaliverhältnis 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 30**)

Tabelle 30: Gesamtchemikalienfracht im ASA-Aufschluss in Abhängigkeit von der Gesamtchemikalienmenge und dem Alkaliverhältnis

Gesamtchemikalien	25%	25%	25%	22,5%	22,5%	20%	20%
Alkaliverhältnis	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

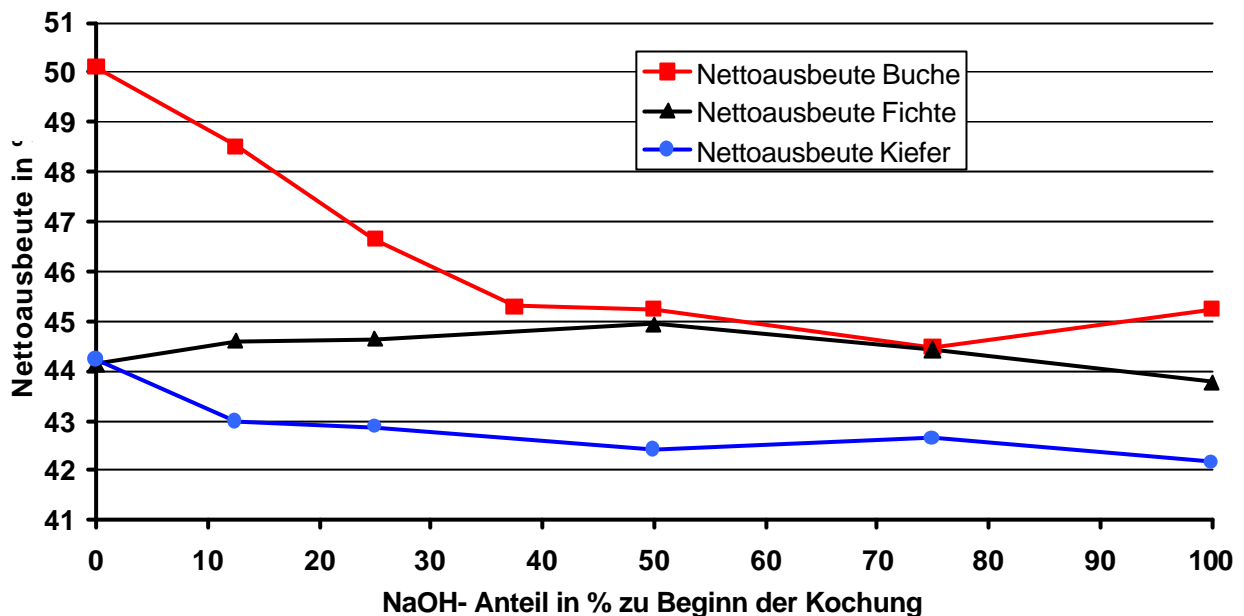


Abb. 35: Nettoausbeute im ASA-Aufschluss von Buchen-, Kiefern- und Fichtenholz in Abhängigkeit vom Alkalisplitting

### 3.2.2.4 Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge

#### 3.2.2.4.1 Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge auf 25%

In der Tabelle 37 sind die Ergebnisse der mit 25% Chemikalieneinsatz durchgeführten Aufschlüsse zusammengefasst. Außer in Kochung 50 wurde kein Alkalisplitting vorgenommen. Die Aufschlussstemperatur betrug 160°C oder 155°C. Das Alkaliverhältnis variierte zwischen 50/50 und 40/60.

In den **Aufschlüssen 43, 44 und 51** wurde der Einfluss der Aufschlussdauer bei 155°C und einem Alkaliverhältnis von 45/55 untersucht (**Tabelle 31**). Die Kochung 43 wies bezüglich der Temperatur und Aufschlussdauer die gleichen Parametereinstellungen wie Kochung 30 auf (siehe Tabelle 33). Wegen des geringeren Chemikalieneinsatzes wurde der NaOH-Anteil erhöht (Alkaliverhältnis = 45/55). Dieser Aufschluss 43 liefert mit 25,1 eine zu hohe Kappazahl und auch die Splittermenge war mit 5,3 % zu hoch. Durch Verlängerung der Aufschlussdauer von 150 min auf 210 min (Kochung 51) konnte die Kappazahl um 6,8 Einheiten gesenkt werden. Der Splitterausschuss

wurde auf 0,6% verringert. Das Aufschlussergebnis entsprach dem der Kochung 30, die mit 27,5% Gesamtchemikalieneinsatz durchgeführt worden war. Somit ist es möglich, die Verringerung der Chemikalieneinsatzmenge um 2,5% durch eine Verlängerung der Aufschlussdauer zu kompensieren. Die Gesamtchemikalienfracht wird dabei um 3,9% verringert.

Tabelle 31: Buchen-ASA-Aufschluss mit 25% Gesamtchemikalien (Alkaliverhältnis 45/55, Aufschlussstemperatur 155 °C)

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoauss-beute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappa-zahl	Viskosität [ml/g]	End pH	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

In der **Kochung 45 (Tabelle 32)** wurde das Alkaliverhältnis auf 50/50 eingestellt und die Aufschlussdauer bei 155°C betrug 180 min. Es wurde eine noch zu hohe Kappazahl von 26,9. und auch eine zu hohe Splittermenge erhalten. Dies deutet darauf hin, dass der NaOH-Anteil am Alkaliverhältnis bei 155°C Aufschlussstemperatur erhöht werden muss. In der **Kochung 46** wurde getestet, ob der Aufschlussgrad durch die Temperaturanhebung auf 160°C unter ansonsten gleichen Bedingungen wie in Kochung 45 deutlich gesteigert werden kann. Durch die Anhebung der Temperatur um 5°C, bei gleicher Aufschlussdauer wurde der Splitterausschuss auf 2,1% reduziert. Die Kappazahl wurde um 8 Einheiten auf 19,0 verringert, wobei sich ein Viskositätsverlust von ca. 100ml/g einstellte.

Tabelle 32: Buchen-ASA-Aufschluss mit 25% Gesamtchemikalien (Alkaliverhältnis 50/50)

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoauss-beute [%]	Ausbeute [%]	Gutst off [%]	Splitter [%]	Kappa-zahl	Viskosität [ml/g]	End pH	Weißgr ad [% ISO]
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	-

In den Kochungen **47 und 48 (Tabelle 33)** wurde das Alkaliverhältnis bei 160°C Aufschlussstemperatur auf 45/55 eingestellt. Durch die Verschärfung der Versuchsbedingungen in **Kochung 47** aufgrund der Temperaturanhebung gegenüber Kochung 44 wurden die Kappazahl von 19,2 auf 15,2, und die Viskosität von 1195ml/g auf 1092ml/g erniedrigt. Die Temperaturanhebung führte zudem zu einer deutlichen Abnahme der Nettoaussbeute von 46,4% auf 44,9%. Die Verschärfung des Aufschlusses über das veränderte Alkaliverhältnis gegenüber Kochung 46 bewirkte eine Verringerung der Splittermenge um 1,8%. Aufgrund der geringen

Splitterausbeute und der niedrigeren Kappazahl ergibt sich eine bessere Nettogutstoffausbeute von 44,7% gegenüber 43,5%.

Tabelle 33: Buchen-ASA-Aufschluss mit 25% Gesamtchemikalien (Alkaliverhältnis 45/55, 160°C)

Nr.	Temp. [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	Weißgrad [% ISO]
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

Eine weitere Verschärfung der Aufschlussbedingungen in der **Kochung 49 (Tabelle 34)** durch Einstellung eines Alkaliverhältnisses von 40/60 bei allerdings verkürzter Aufschlussdauer von 150 min bewirkte eine Verringerung der Splittermenge auf 0,2% und der Kappazahl auf 15,3. In **Kochung 50** wurde ein Alkalisplitting mit 0% NaOH in der ersten Charge durchgeführt. Diese Modifikation bewirkte eine Steigerung der Ausbeute um 1% und der Viskosität von ca. 100ml/g bei nur geringer Erhöhung der Splittermenge und der Kappazahl (Tabelle 34).

Tabelle 34: Buchen-ASA-Aufschluss mit 25% Gesamtchemikalien

Nr.	Temp. [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	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	-
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

In dieser Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass Buchenholz mit einem Einsatz von 25% Gesamtchemikalien zu guten Zellstoffen aufgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden:

Eine **Temperaturerhöhung** um 5°C wirkt sich unter den angewendeten Aufschlussbedingungen positiv auf die Kappazahl und die Splitterausschussmenge aus. Die Kappazahl wird hierbei um 5 bis 10 Einheiten gesenkt. Diese Kappazahlerniedrigung geht jedoch auf Kosten der Viskosität, die sich dabei um ca. 100 ml/g verringert. Zusätzlich kommt es zu einem Ausbeuteverlust um 1% bis 2%.

Die **Verschärfung des Aufchlusses über Erhöhung des NaOH-Anteils am Alkaliverhältnis** 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. 50ml/g eintritt. Verbunden mit einer kürzeren Aufschlussdauer können um ca.2% höhere Nettoausbeuten erzielt werden.

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 Nettoausbeute bleibt trotz Verlängerung der Aufschlussdauer um eine Stunde konstant. Bei 160°C wirkt sich die Verlängerung der Kochdauer nachteilig auf die Nettoausbeute aus.

Bei 25 % Gesamtchemikalieneinsatz führte die Verschärfung des Aufschlusses über Änderung des Alkaliverhältnisses in Richtung erhöhten eines erhöhten NaOH-Anteils zu guten Ergebnissen. Es ist so möglich, bei geringerer Aufschlussdauer und geringerer Aufschlusstemperatur entsprechende Ergebnisse zu erzielen wie mit einem Chemikalieneinsatz von 27,5 %/atro Zellstoff.

#### **3.2.2.4.2. Reduzierung der Chemikalieneinsatzmenge auf 22,5 % bzw. 20 %**

Im Anschluss an die Versuchsreihe mit einem Einsatz von 25 % Gesamtchemikalien wurde in den **Kochungen 52 bis 62 (Tabellen 35-37)** die Möglichkeiten einer weiteren Reduzierung der Gesamtchemikalien untersucht. Für diese Evaluierungsversuche wurde ein Alkaliverhältnis von 40/60 gewählt.

In der **Kochung 52 (Tabelle 35)** konnte das Buchenholz mit 22,5 % Chemikalieneinsatz in 180 min zu einem Zellstoff mit guter Qualität aufgeschlossen werden. Bei einer Viskosität von 1133 ml/g lag die Kappazahl bei 18,1. Der Gutstoffanteil betrug 47,2 %, die Splittermenge 1 %. Eine Temperaturerniedrigung auf 155°C (**Kochung 53**) bewirkte einen Anstieg der Kappazahl um 5 Einheiten auf 23,2. Um diesen Effekt der Temperaturverringering zu kompensieren, müsste die Aufschlussdauer um eine Stunde verlängert werden. Die Verlängerung um 30 Minuten in **Kochung 54** reichte nicht aus, um einen entsprechend hohen Aufschlussgrad zu erzielen.

Bei der Verringerung des Chemikalieneinsatzes auf 20 % konnte das Buchenholz auch nach 4-stündiger Aufschlussdauer bei 160°C nur auf eine Kappazahl von 30 aufgeschlossen werden. Die NaOH-Fracht von 12 % reichte hierbei nicht aus, um den Zellverband aufzulösen, so dass eine hohe Splittermenge von 15,9 % bei niedriger Gutstoffausbeute von 35,6 % erhalten wurde.

Tabelle 35: Buchen-ASA-Aufschluss mit 22,5 % bzw. 20 % Gesamtchemikalien-einsatz. (Alkaliverhältnis 40/60)

Nr.	Temp. [°C]	Dauer [min]	Gesamtchemikalien [%]	Nettoaussbeute [%]	Aussbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	Weißgrad [% ISO]
52	160	180	22,5	45,5	48,2	47,2	1,0	18,1	1133	12,2	26,2
53	155	180	22,5	46,1	49,6	46,9	2,7	23,2	1203	12,4	
54	155	210	22,5	46,1	49,1	46,9	2,2	20,0	1182	12,5	27,6
55	160	180	20	46,8	51,6	31,4	20,3	32,5	1167	11,1	20,0
56	160	240	20	47,0	51,5	35,6	15,9	30,0	1153	10,9	20,3

Die Versuche zeigen, dass es möglich ist, den Einsatz an Gesamtchemikalien auf 22,5 % zu reduzieren. Im Vergleich von Kochung 52 und 18 (Tabelle 27) konnten trotz Reduzierung der Gesamtchemikalienfracht von 35,4% auf 27,7% nahezu identische Aufschlussresultate erzielt werden. Die Aufschlussdauer musste hierbei jedoch um 2,5 Stunden verlängert werden.

Eine weitere Reduzierung der Gesamtchemikalien auf 20 % ergab keine zufriedenstellenden Aufschlussresultate. Auch eine zusätzliche Verschärfung der Versuchsbedingungen sowie die Verringerung des Flottenverhältnisses (Tabelle 35) führten nicht zu verbesserten Aufschlussresultaten.

### 3.2.2.5 Verringerung des Flottenverhältnisses beim ASA-Aufschluss von Buchenholz

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 Kocherfüllung beträgt 3,5:1. Eine Verringerung des Flottenverhältnisses bewirkt eine Erhöhung der Chemikalienkonzentration in der Aufschlusslauge. Dadurch wird die Wirksamkeit der Chemikalien erhöht und der Aufschlussgrad verbessert.

Für diese Kochungen wurde der Holzeinsatz - abweichend von der üblichen Vorgehensweise - von 600 g auf 1200 g erhöht.

Die den **Kochungen 59 und 62 (Tabelle 36)** wurden mit 20% Gesamtchemikalien und einem Alkaliverhältnis von 35/65 durchgeführt. In der **Kochung 59** wurde ein Flottenverhältnis von 4:1 eingestellt. Da mit einem Alkaliverhältnis von 40/60 keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde der NaOH-Anteil in der Aufschlusslauge weiter erhöht. Hierdurch konnte die Splittermenge von 20,3% auf 7,3% reduziert werden. Bei annähernd gleicher Viskosität wurde die Kappazahl um ca. 7 Einheiten verringert. In der **Kochung 62** wurde die Aufschlussdauer um 30 Minuten verlängert und zusätzlich das Flottenverhältnis auf 3,5:1 eingestellt. Durch die Erhöhung der Chemikalienkonzentration wurden der Splitterauschuss auf 4,7% und die Kappazahl auf 23,9 gesenkt. Die Verschärfung der Aufschlussbedingungen

spiegelt sich in einem weiteren Verlust an Zellstoffviskosität wider. Die Viskosität sank auf 1072ml/g. Im Vergleich zu den Ergebnissen der mit 22,5% Chemikalieneinsatz durchgeführten Kochungen ist festzustellen, dass mit 20% Chemikalieneinsatz keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden konnten.

Tabelle 33: Buchen-ASA-Aufschluss mit 20% Gesamtchemikalien (Alkaliverhältnis 35/65)

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoaubeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	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

In **Tabelle 37** 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 min Aufheizdauer von 3,5:1 auf 4,5:1 erhöht.

Die **Kochungen 58 und 61** entsprechen den Kochungen 53 und 54, nur das Flottenverhältnis wurde von 4:1 auf 3,5:1 herabgesetzt. Durch die Verschärfung der Aufschlussbedingungen wurde die Kappazahl, im Vergleich der Kochungen 53 und 58, um ca. zwei Einheiten verringert. Der Gutstoffanteil stieg um ca. 2% an. Auch im Vergleich der Kochungen 54 und 61 mit 210 min 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** führte zu einem deutlichen Anstieg der Kappazahl auf 25,2 und des Splittermenge auf 3,3%. Der Gutstoffanteil stieg ebenfalls an um 1,8%. Dadurch konnte eine Nettoaubeute von 48,7% erzielt werden. Der Unterschied in der Kappazahl und der Splitterausschussmenge aufgrund des Alkalisplittings wird durch eine Verlängerung der Aufschlussdauer nivelliert (**Kochung 63**).

Werden die Ergebnisse der Versuche 53 und 60 sowie 54 und 63 miteinander verglichen, so kann festgestellt werden, dass die Ausbeute durch Anwendung des Alkalisplittings bei einem Flottenverhältnis von 3,5 um 2% bis 3% erhöht wird. Die Viskosität des Zellstoffes wird durch die Modifikation des Prozesses nicht beeinflusst. Die Kappazahl liegt in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer um ca. ein bis zwei Einheiten höher. Eine Erniedrigung des Flottenverhältnisses ohne Alkalisplitting wirkt sich positiv auf die Kappazahl, die Ausbeute und den Splitterausschuss aus. Die Viskosität wird jedoch durch die Verschärfung des Aufschlusses um 50ml/g bis 100ml/g verringert.



Tabelle 37. Buchen-ASA-Aufschluss mit einem Flottenverhältnis von 3,5:1 bei 155 °C (Gesamtchemikalieneinsatz 22,5 %)

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	Weißgrad [% ISO]
53	155	180	40/60	46,1	49,6	46,9	2,7	23,2	1203	12,4	
58	155	180	40/60	47,2	50,4	48,7	1,6	21,3	1132	12,6	27,0
60	155	180	40/60	48,7	52,4	49,2	3,3	25,2	1192	12,5	26,3
54	155	210	40/60	46,1	49,1	46,9	2,2	20,0	1182	12,5	27,6
61	155	210	40/60	47,0	50,0	49,1	0,8	19,7	1116	12,6	27,5
63	155	210	40/60	47,8	51,1	49,8	1,3	21,5	1188	12,4	27,4
68	155	240	40/60	46,3	49,0	48,4	0,7	18,2	1116	12,4	29,1
67	155	180	35/65	46,8	49,6	49,2	0,4	18,1	1099	12,8	27,8

Die weitere Verlängerung der Aufschlussdauer bei Maximaltemperatur auf 240 min in **Kochung 68** bewirkte eine Absenkung der Kappazahl auf 18,2. Die Viskosität blieb mit 1116ml/g im Vergleich zum Aufschluss 61 mit 210 min Kochdauer konstant. Bei Verschärfung des Aufschlusses über Einstellung eines Alkaliverhältnisses von 35/65 in **Kochung 67** konnte der gleiche Aufschlussgrad wie in Kochung 68 erreicht werden, obwohl die Kochdauer auf 180 min verkürzt wurde.

Eine Erhöhung der Aufschlusstemperatur von 155 auf 160°C bei gleichzeitiger Veränderung des Alkaliverhältnisses von 40/60 auf 45/55 in den **Kochungen 64 bis 66 (Tabelle 38)** lieferte schlechtere Aufschlussresultate.

Tabelle 38: Buchen-ASA-Aufschluss mit einem Flottenverhältnis von 3,5:1 bei 160 °C und einem Alkaliverhältnis von 45/55

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> zu NaOH	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	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

Somit ergab 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 niedrigeren Temperatur ist jedoch eine Verlängerung der Aufschlussdauer erforderlich, um Zellstoffe mit gleichem Aufschlussgrad zu erzeugen.

### 3.2.3 ASA-Aufschluss von Eukalyptusholz

Eukalyptus ist mit Abstand die am meisten zur Zellstoffherzeugung eingesetzte Laubholzart. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob das für den Aufschluss von Buchenholz optimierte ASA-Verfahren auch für den Aufschluss von Eukalyptusholz geeignet ist. In orientierenden Untersuchungen sollten sowohl das Standardverfahren als auch das modifizierte Verfahren mit Alkalisplitting an Eukalyptusholz als Rohstoff getestet werden. Die Aufschlüsse erfolgten in Anlehnung an die mit Buchenholz durchgeführten Aufschlüsse bei niedriger Temperatur von 160 bzw. 165 °C mit einem Gesamtchemikalieneinsatz von 25 oder 27,5 %.

In **Tabelle 39** sind die Ergebnisse dieser Orientierungsversuche aufgelistet. Bei den **Versuchen 3 und 5** handelt es sich um Aufschlüsse mit Alkalisplitting. In der **Kochung 3** wurden 50 % der Gesamtmenge an NaOH zu Beginn der Kochung zugegeben. Die restlichen 50 % wurden nach 90 min Aufheizdauer zudosiert. In **Kochung 5** wurden kein NaOH zur Imprägnierlauge zugegeben, sondern die gesamte NaOH-Einsatzmenge erst nach dem Aufheizen zudosiert. In der **Kochung 4** wurde die maximal mögliche Hackschnitzelmenge von 1200 g in den Kocher eingefüllt, um das Todvolumen im Kocher möglichst gering zu halten. Durch diese Maßnahme wird die Imprägnierung der Hackschnitzel mit der Aufschlusslösung verbessert und es werden bessere Aufschlussresultate erzielt. 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 Chemikalienszusammensetzung bei jedem Versuch unterschiedlich ausfällt. Vielmehr wurden die Holzeinsatzmengen konstant gehalten. Dadurch 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.

Tabelle 39: ASA-Aufschluss von Eukalyptusholz

Nr.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Chemikalien [%]	Alkaliverhältnis	Ausbeute [%]	Gutstoff [%]	Splitter [%]	Kappazahl	Viskosität [ml/g]	End pH	Weißgrad [%ISO]	Reißlänge [km]	Durchreißfestigkeit [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	25,0	40/60	55,2	54,7	0,4	18,9	1213	12,6	28,1	8,8	103,2
5	160	180	25,0	40/60	53,4	52,8	0,6	19,6	1209	12,4	26,3	9,4	105,0

Die in **Tabelle 39** aufgeführten Aufschlussresultate zeigen, dass Eukalyptusholz gut mit dem ASA-Verfahren aufgeschlossen werden kann. Unter schonenden Aufschlussbedingungen werden niedrige Kappazahlen erhalten. Bei geringer Menge an Splintern lagen die erzielten Gutstoffausbeuten deutlich über 50 %.

Die in **Tabelle 40** angegebenen Nettoausbeuten liegen deutlich höher als für den Aufschluss von Buchenholz. Auch in Bezug auf die Zellstofffestigkeit bietet Eukalyptusholz Vorteile gegenüber Buchenholz. Insbesondere wurden wesentlich bessere Werte für die Durchreißfestigkeit erhalten, was auf die Fasermorphologie zurückzuführen ist.

Tabelle 40: Nettoausbeute und Gesamtchemikalienfracht der ASA-Aufschlüsse des Eukalyptusholzes

Versuch	Nettoausbeute [%]	Ausbeute [%]	Gesamtchemikalienfracht [%]
1	51,0	53,7	35,4
2	50,3	52,7	35,4
3	49,6	51,9	35,4
4	52,3	55,2	30,8
5	50,5	53,4	30,8

### 3.2.4 Bleiche von ASA-Zellstoffen

#### 3.2.4.1 Bleiche von ASA-Fichtenzellstoffen

Um das Bleichverhalten eines nach dem ASA-Verfahren erzeugten Zellstoffes zu untersuchen, wurde eine TCF (totally chlorine free)-Bleichsequenz durchgeführt. 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 Alkaliverhältnis von 40/60 bei 175°C. Zusätzlich wurde ein Alkalisplitting mit 25 % NaOH-Anteil in der ersten Charge durchgeführt. Die Dosierung der restlichen 75 % NaOH erfolgte nach 90-minütiger Aufheizphase.

Als Bleichchemikalien wurden ausschließlich Sauerstoff und Peroxid verwendet. Um die Übergangsmetallionen, die eine Zersetzung des in der anschließenden Bleichstufe eingesetzten Wasserstoffperoxids katalysieren, aus dem Zellstoff herauszulösen, wurden zwei Q-Stufen durchgeführt. Folgende Bleichsequenz wurde angewendet: O/Q<sub>1</sub>/OP/Q<sub>2</sub>/P.

Nach der Optimierung der einzelnen Bleichstufen mit geringem Stoffeinsatz von 5 oder 10 g wurden größeren Chargen des Zellstoffes unter den jeweiligen Optimalbedingungen gebleicht. Diese teilgebleichten Zellstoffe wurden anschließend für die Optimierung der folgenden Bleichstufe verwendet.

Zu Beginn 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 41**). 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 im Zuge der steigenden 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 %. Der Weißgrad lag zwischen 37,4 %ISO bei 1,5 % und 38,9 %ISO bei 3% NaOH-Einsatz. Die Viskositätsabnahme lag hierbei zwischen 124 und 173 ml/g. Die Temperaturerhöhung auf 105°C bewirkte eine weitere Verschärfung der Bleichbedingungen. Die Kappazahl konnte auf 8,6 bei 1,5 % NaOH bis 7,2 bei 3,0 % NaOH verringert werden. Der Weißgrad stieg hierbei von 30,1 auf 41,0-47,7 % ISO an. Aufgrund der Verschärfung fiel die Viskosität von 1027ml/g bei 1,5 % NaOH auf 958 ml/g bei 3,0 % NaOH ab.

Tabelle 41: Sauerstoffbleiche des Fichten-ASA-Zellstoffes: 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

Auf den Vorversuch O<sub>7</sub> aufbauend wurde der Einfluss der MgSO<sub>4</sub>-Einsatzmenge untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 39 zusammengefasst. Eine Steigerung der MgSO<sub>4</sub>-Menge von 0,2 auf 0,4 und 0,6% bewirkte keine Verbesserung der Selektivität der Sauerstoffstufe. Ohne Zusatz von MgSO<sub>4</sub> lag die Viskosität geringfügig niedriger. Die Zugabe von DTPMPA als Stabilisator zeigte keine positive Wirkung auf die Zellstoffviskosität. Es kam sogar zu einem gesteigerten Viskositätsverlust. Mit Zugabe von DTPMPA lag die Viskosität bei 948 ml/g, ohne DTPMPA wurde eine Viskosität von 974 ml/g erhalten. Dieser Abfall der Viskosität kann damit erklärt werden, dass der Komplexbildner auch Magnesiumionen komplexiert, die dadurch ihren Stabilisierungseffekt auf die Kohlenhydrate verlieren.

Für die Sauerstoffbleiche in großer Charge wurden die Versuchsbedingungen des Versuches O<sub>7</sub> gewählt. In diesem Bleichversuch wurde die Kappazahl bei einer Viskosität von 983ml/g auf 7,7 reduziert (**Tabelle 42**).

Um die Übergangsmetallionen aus dem Zellstoff zu entfernen, wurde eine Q-Stufe mit Einsatz von 0,2 % DTPA durchgeführt (3% Stoffdichte, 60°C, 30 min). Im Anschluss erfolgte die Optimierung der zweiten Bleichstufe. Hierzu wurden Versuchsreihen durchgeführt, in denen die wichtigsten Einflussgrößen variiert wurden (**Tabellen 42-44**).

Tabelle 41: Sauerstoffbleiche des Fichten-ASA-Zellstoffes: Einfluss der MgSO<sub>4</sub>-Einsatzmenge

Versuch	DTPMPA [%]	Dauer [min]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	Anfangs- pH	End -pH	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

In den **Versuchen OP<sub>1</sub> bis OP<sub>8</sub>** (Tabelle 42) 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 43) wurde zusätzlich die Bleichdauer variiert. In **Tabelle 44 (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 kommt es zu einer Verschärfung der Bleichbedingungen. Die Weißgradsteigerung und die Reduzierung der Kappazahl stehen immer im Zusammenhang mit dem Abbau der Cellulose. Ziel war es, eine weitgehende Reduzierung der Kappazahl bei geringem Verlust an Viskosität zu erreichen.

Tabelle 42: OP-Stufe: Einfluss der Einsatzmengen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH und DTPMPA (150 min bei 95°C)

Versuch	Temperatur [°C]	Dauer [min]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	DTPMPA [%]	Anfangs- pH	End- pH	Restperoxid [% vom Einsatz]	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>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  
 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

Die einzelnen Prozessparameter haben einen direkten Einfluss auf die Zellstoffeigenschaften. Zusätzlich können sich die Wirkungen der einzelnen Parameter durch die Variation der übrigen Parameter verstärken oder abschwächen. Aus der Vielzahl der Variationen können folgende Ergebnisse zusammengefasst werden:

**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. In den Versuchen **OP<sub>5</sub> bis OP<sub>8</sub>** (Tabelle 42) 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. Es kam aber zur Verringerung der Viskosität um ca. 50 ml/g und des Weißgrades um 3 bis 4 Punkte. 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 43) konnte durch die Erhöhung der NaOH-Einsatzmenge ebenfalls keine signifikante Verbesserung der Delignifizierung erzielt werden. 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 44) wurde der Einfluss der NaOH-Einsatzmenge bei 105°C untersucht. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 105°C nahm der Weißgrad deutlich ab von 75,6% ISO bei 1,2 % NaOH auf 71,3 % ISO bei 2,4 % NaOH. Die Kappazahl stieg unter diesen Bedingungen sogar an. 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 Chemikalien-einsatzmengemenge zu einen Viskositätsverlust von ca. 50 ml/g Viskosität 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 min 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. 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. 4 Punkte verbunden mit einer Verringerung der Kappazahl. Die Viskosität wurde hierbei nur geringfügig erniedrigt. In den Versuchen **OP<sub>9</sub> bis OP<sub>12</sub>** konnte durch die Erhöhung der Peroxideinsatzmenge ebenfalls eine deutliche Steigerung des Weißgrades bei geringen Viskositätsverlusten erzielt werden. Im Vergleich der Versuche **OP<sub>19</sub> und OP<sub>20</sub>** konnte der Weißgrad durch die Erhöhung des Peroxideinsatzes von 1 auf 2 % um 4,4 Punkte gesteigert werden. Die NaOH-Einsatzmenge wurde hierbei konstant gehalten.

Die Versuche zeigen, dass sich ein erhöhter Peroxideinsatz positiv auf die Zellstoffeigenschaften auswirkt. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass sich eine Erhöhung des Peroxideinsatzes deutlich auf die Bleichkosten auswirkt, und es möglicherweise vorteilhafter ist, den Einsatz an Wasserstoffperoxid in der OP-Stufe zu begrenzen und stattdessen mehr Peroxid in der P-Endbleichstufe einzusetzen. In einer nur auf den Einsatz von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid als Bleichchemikalien basierenden TCF-Bleichsequenz mit geringer Bleichstufenanzahl ist es andererseits erforderlich, das Potential jeder einzelnen Bleichstufe voll auszuschöpfen, um auf einen ausreichend hohen Endweißgrad zu gelangen.

**DTPMPA-Einsatzmenge:** Um den stabilisierenden Effekt des DTPMPA aufzuzeigen, wurden Vergleichsversuche unter identischen Bedingungen mit und ohne DTPMPA-Zugabe durchgeführt. 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 konnte der Weißgrad von 64,0 % ISO auf 73,0 % ISO gesteigert werden. Im Vergleich der Versuche **OP<sub>21</sub>**, **OP<sub>23</sub>** und **OP<sub>24</sub>** konnte dieser Effekt auch bei 105°C nachgewiesen werden. 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. 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 min 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 kann durch eine Verlängerung der Bleichdauer um 30 Minuten effektiv kompensiert werden.

Tabelle 43: OP-Stufe: Einfluss der Einsatzmengen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH, DTPMPA und MgSO<sub>4</sub> (150 oder 180 min bei 95°C)

Versuch	Temperatur [°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]
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 44: OP-Stufe bei 105°C

Versuch	Temperatur [°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]
OP <sub>17</sub>	105	150	0,2	1,2	1,0	0,05	11,6	11,0	3,74	75,95	5,3	929
OP <sub>18</sub>	105	150	0,2	1,8	1,0	0,05	11,9	11,8	3,74	74,45	5,5	903
OP <sub>19</sub>	105	150	0,2	2,4	1,0	0,05	12,2	12,2	2,49	71,25	5,5	857
OP <sub>20</sub>	105	150	0,2	2,4	2,0	0,05	11,8	12,2	0,62	75,69	5,3	879
OP <sub>21</sub>	105	150	0,4	2,4	1,0	0,05	11,2	11,7	1,25	70,8	5,7	873
OP <sub>22</sub>	105	150	0,4	2,4	2,0	0,05	11,6	11,6	0,62	77,58	5,4	878
OP <sub>23</sub>	105	150	0,4	2,4	1,0	-	12,2	11,8	1,25	66,25	6	906
OP <sub>24</sub>	105	150	0,4	2,4	1,0	0,1	12,3	11,6	1,25	71,03	5,6	876
OP	95	200	0,2	1,8	2,0	0,05	11,3	11,4	15,2	78,7	5,1	893

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.

In Anschluss an die OP-Stufe erfolgte eine weitere P-Stufe ohne zusätzliche Sauerstoffbeaufschlagung. Die Bleichdauer betrug 240 min bei 90°C. In **Tabelle 45** 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. Aufgrund der erhöhten MgSO<sub>4</sub>-Dosierung wurde in den **Versuchen P<sub>9</sub> bis P<sub>12</sub>** die NaOH Menge wieder reduziert. Durch diese Reduzierung ergaben sich jedoch keine deutlich verbesserten Ergebnisse.

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 46** 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 45: P-Endbleiche des Fichten-ASA-Zellstoffes

Versuch	Temperatur [°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

Tabelle 46: 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	Rest- Peroxid [%]	Weiß- grad [% ISO]	Kappa- zahl	Visk. [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 den **Abbildungen 36 und 37** sind die Festigkeiten des gebleichten Zellstoffes im Vergleich zum ungebleichten Ausgangszellstoff aufgetragen. Diese Abbildungen bestätigen die zuvor gemachte Aussage, 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.

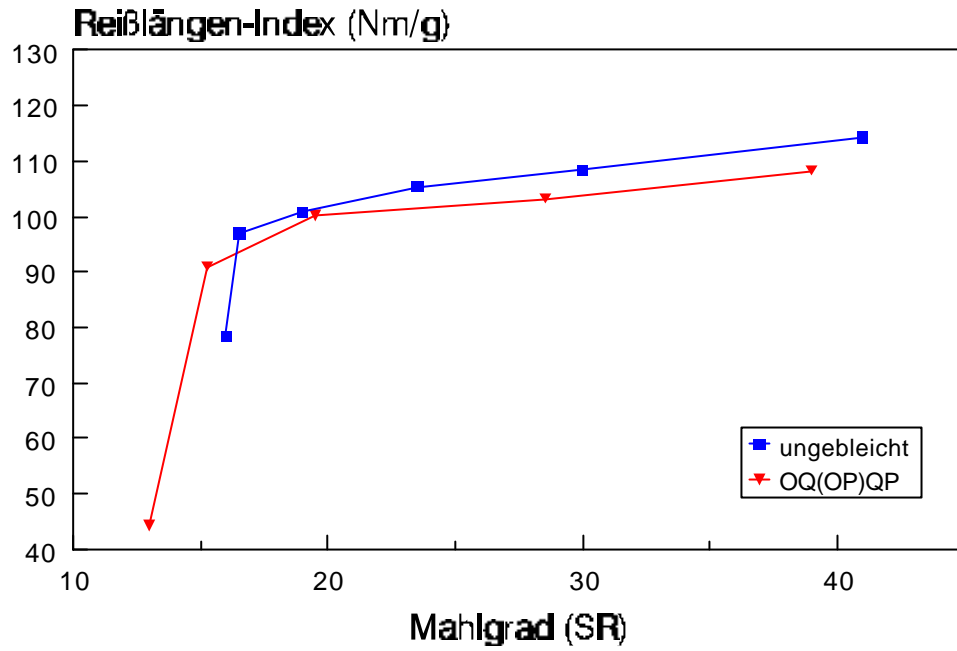


Abb. 36: Reißfestigkeit des Fichten-ASA-Zellstoffes

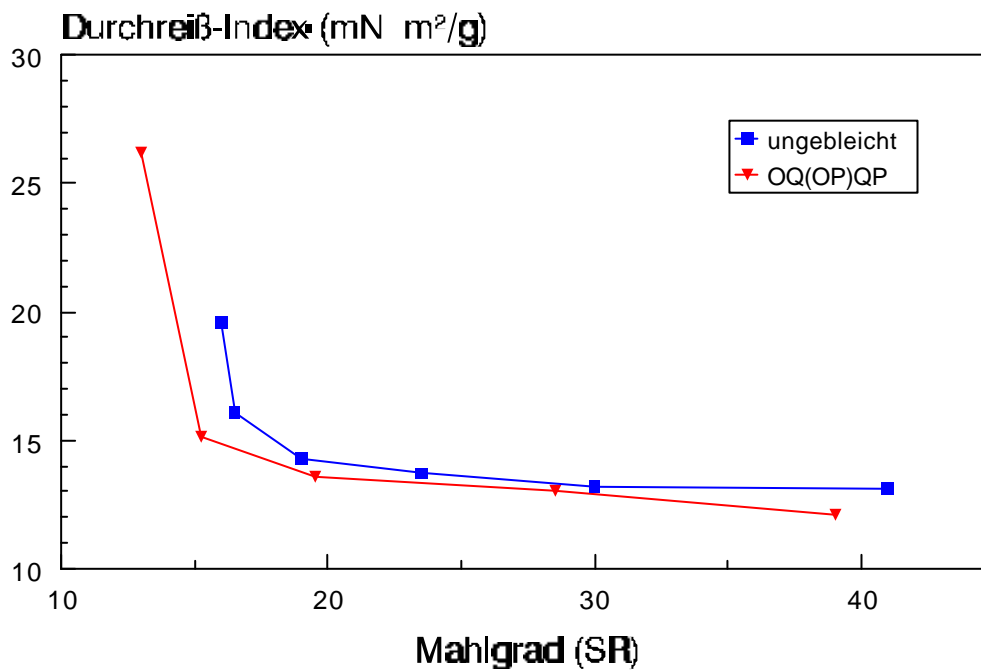


Abb. 37: Durchreißfestigkeit des Fichten-ASA-Zellstoffes

### 3.2.4.2. Bleiche von ASA-Buchenzellstoff

Für die Untersuchungen zur Bleiche von Buchen-ASA-Zellstoff wurde ein Zellstoff mit einer Kappazahl von 14,6 (**Tabelle 47**) eingesetzt, der unter den Bedingungen der Kochung 50 (Tabelle 37) hergestellt wurde. Dazu wurden zwei Kochungen mit jeweils doppelter Holzeinsatzmenge von 1200 g durchgeführt wurde. In diesen beiden Kochungen wurde ein besseres Aufschlussergebnis erzielt als in Kochung 50. Trotz niedrigerer Kappazahl von 14,6 statt 15,6 wurde eine höhere Viskosität, eine bessere Ausbeute und ein geringerer Splittergehalt erhalten. Dies kann auf die höhere Kocherfüllmenge zurückgeführt werden, die eine intensive Umsetzung der Kochchemikalien mit dem eingesetzten Holz und dadurch einen gleichmäßigeren Aufschluss gewährleistet.

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 sollte 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.

In der **Tabelle 47** sind die Vorversuche aufgelistet, die mit variablem NaOH-Einsatz bei 10 und bei 20 % Stoffdichte durchgeführt wurden. Eine Einsatzmenge von 2% Natronlauge ist ausreichend, um eine Kappazahl unter 10 zu erzielen. Eine Erhöhung der NaOH-Einsatzmenge führt zu einem weiteren Kappazahlabbau, der Effekt ist jedoch gering und mit einer deutlichen Viskositätsniedrigung verbunden. Eine Erhöhung der Stoffdichte von 10 auf 20 % ( $O_5$ - $O_8$ ) führt – insbesondere bei hohem NaOH-Einsatz - zu einer Intensivierung der Bleichreaktion. Es werden niedrigere Kappazahlen und höhere Weißgrade erhalten, allerdings bei erniedrigter Zellstoffviskosität.

Wie der Vergleich der Ergebnisse der Bleichversuche O4 und O5 verdeutlicht, ist mit der Stoffdichteerhöhung keine Verbesserung der Selektivität der Bleichreaktion verbunden, es wird nur die Reaktionsschärfe erhöht, wodurch eine Einsparung an Natronlauge möglich ist.

Betrachtet man den in der Sauerstoffstufe erzielten Kappazahlabbau, dann ist festzustellen, dass der Delignifizierungsgrad mit 58-64 % eher gering ist. Hierbei ist aber - neben der niedrigen Ausgangskappazahl – auch zu berücksichtigen, dass offenbar im ASA-Aufschluss von Laubhölzern, in Entsprechung zum Kraftaufschluss von Laubholz, in beträchtlichem Umfang Hexenuronsäuren als Xylanabbauprodukte gebildet werden, die bei der Kappazahlbestimmung auch oxidiert werden und dadurch einen höheren Ligningehalt vortäuschen.

In weiteren Versuchen zur Optimierung der Sauerstoffbleiche des ASA-Buchenzellstoffes wurde der Einfluss der NaOH- und der  $MgSO_4$ -Einsatzmenge sowie der Temperaturerhöhung von 90 auf 98 °C bei einer konstanten Stoffdichte von 20 % untersucht (**Tabelle 48**). Die Ergebnisse der Versuche  $Q_0$ - $O_{12}$  zeigen, dass eine Einsatzmenge von 1,5 % NaOH bei 20 % Stoffdichte ausreichend ist. Eine weitere Absenkung der NaOH-Einsatzmenge auf 1,0 % ( $O_9$ ) bewirkt dahingegen bereits einen merklichen Kappazahlanstieg. Die Erhöhung der Zusatzmenge an  $MgSO_4$  beeinträchtigt die Delignifizierung, liefert aber einen signifikanten Viskositätsanstieg.

Tabelle 47: Sauerstoffbleiche des Buchen-ASA-Zellstoffes: Effekt der NaOH-Einsatzmenge und der Stoffdichte

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	Stoffd. [%]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	Anfangs-pH	End-pH	Weißg. [%ISO]	Kappazahl	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

Durch Erhöhung der Bleichtemperatur kann die Sauerstoffdelignifizierung deutlich forciert werden, 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 48) werden bessere Bleichergebnisse erhalten, weil die Verschärfung der Bleichreaktion über Erhöhung des NaOH-Einsatzes eine stärkere Viskositätsabnahme zur Folge hat und zudem niedrigere Weißgrade liefert.

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 O16 in größerer Charge ( 4 x 120 g) gebleicht und anschließend einer Komplexbilderbehandlung mit 0,2 % DTPA (3 x 150 g) unterzogen (**Tabelle 49**).

Für die Bleichversuchen in großen Chargen wurden größere Bleichautoklaven mit 2 Liter Füllvolumen verwendet. Wegen der längeren Aufheizdauer wurden 30 min zur Bleichdauer zugeschlagen. Die Bleiche in größerer Charge lief etwas schärfer ab, was in einer niedrigeren Kappazahl und einer niedrigeren Viskosität resultierte. Die Q-Stufe zur Entfernung der Schwermetalle führte zu einer weiteren Reduzierung der Kappazahl sowie einem leichten Anstieg von Weißgrad und Viskosität.

Tabelle 48: 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 [%]	Anfangs-pH	End-pH	Weißg. [%ISO]	Kappazahl	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

Tabelle 49: Sauerstoffbleiche und Q<sub>1</sub>-Stufe in großer Charge

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	Stoffd. [%]	MgSO <sub>4</sub> [%]	NaOH [%]	DTPA [%]	Anfangs-pH	End-pH	Weißg. [%ISO]	Kappazahl	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

konstant: Sauerstoffdruck: 0,6 MPa

Im Anschluss an die erste Komplexbildnerstufe wurde eine sauerstoffverstärkte Peroxidbleichstufe eine zweite Q-Stufe sowie eine Peroxidendbleichstufe durchgeführt (**Tabelle 50**). 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 waren ziemlich scharfe Bedingungen erforderlich, um einen geforderten Weißgrad von mindestens 88 % ISO zu erzielen. Dadurch musste ein erheblicher Viskositätsverlust in Kauf genommen werden. Dennoch liegt 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 bestätigt die Annahme, dass der Zellstoff in nicht unerheblicher Menge Hexenuronsäuren aufweist. Diese könnten durch eine heiße saure Wäsche, möglicherweise kombiniert mit einer der Komplexbildnerstufen, hydrolysiert und herausgewaschen werden. Auch mittels einer Bleichbehandlung mit Chlordioxid oder Ozon können die Hexenuronsäuren entfernt werden. Ziel dieser Bleichuntersuchungen war es jedoch, eine Bleichsequenz anzuwenden, in der weder Chlorverbindungen noch Ozon zum Einsatz kommen, weil dadurch ideale Bedingungen für eine vollständige Kreislaufschließung in einem Zellstoffwerk gegeben sind.

Die Einbindung einer Ozonstufe, idealer Weise in Kombination mit der zweiten Komplexbildnerstufe, wäre ansonsten sicherlich eine erwägenswerte Option. Dadurch könnten nicht nur die Hexenuronsäuren entfernt werden, die einen nachteiligen Effekt auf die Weißgradstabilität haben sollen, sondern es könnte auch Wasserstoffperoxid in der letzten Bleichstufe eingespart und die Bleichdauer verringert werden. Andererseits erschwert eine Ozonstufe eine Wasserkreislaufschließung in erheblichen Maße durch Bildung von schwerlöslichen Kalziumoxalaten, die durch Ausfällungen zu gravierenden Problemen führen können.

Tabelle 50: OP- und Q<sub>1</sub>- und P-Stufe in großer Charge

Versuch	Temp. [°C]	Dauer [min]	Stoffd. [%]	NaOH [%]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	Restper. [%]	DTPA [%]	Anfangs-pH	End-pH	Weißg. [%ISO]	Kappa-zahl	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 <sub>2</sub>	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

Sauerstoffdruck: 0,6 MPa

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

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

Diese Bleichergebnisse bestätigen die zuvor bei der Bleiche des ASA-Fichtenzellstoffs gewonnene Erkenntnis, dass ASA-Zellstoffe 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.

Ein Vergleich von Reißfestigkeit und Durchreißwiderstand für den ungebleichten und den gebleichten ASA-Buchenzellstoff wurde in den **Abbildungen 38 und 39** vorgenommen. Der ungebleichte Zellstoff weist ein hohes Festigkeitsniveau in Bezug auf die Reißfestigkeit auf. Nach Mahlung in der Jokromühle 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 38**). Auch der Durchreiß-Index (tear index) liegt für einen Laubholzzellstoff auf hohem Niveau. Dieses bleibt auch nach der TCF-Bleiche erhalten (**Abb. 39**). Bei schonenderer Bleiche des Zellstoffes könnte sogar ein Anstieg des Durchreißwiderstandes erwartet werden.

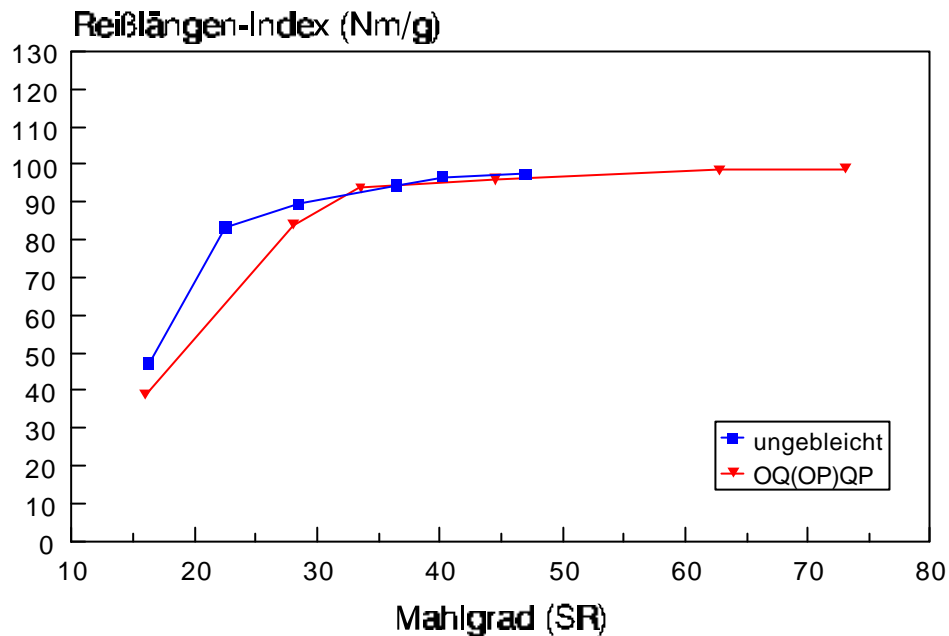


Abb. 38: Reißfestigkeit des Buchen-ASA-Zellstoffes

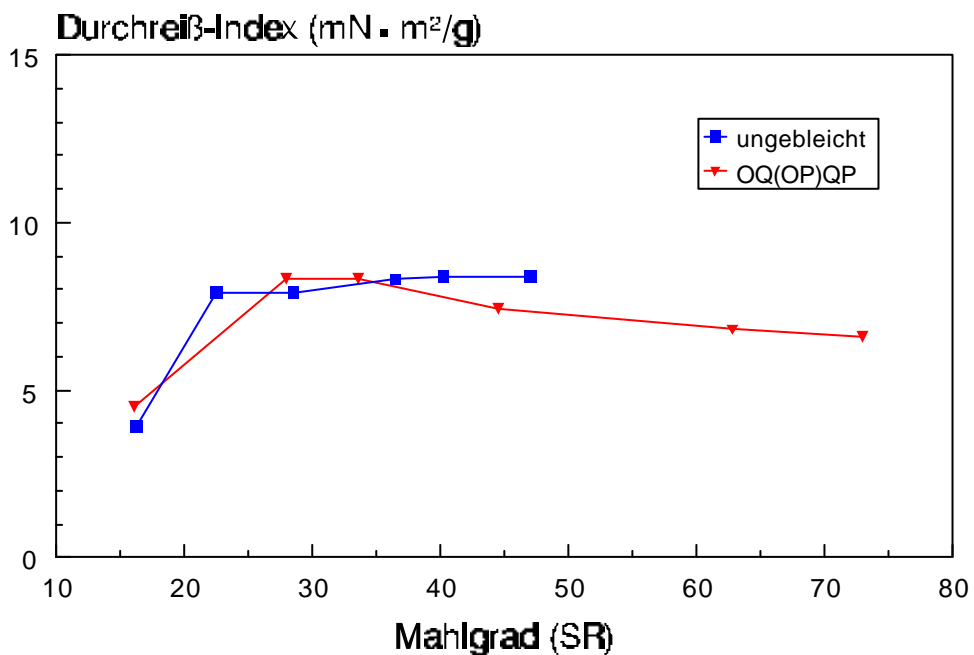


Abb. 39: Durchreißfestigkeit des Buchen-ASA-Zellstoffes

## 4. Schlussbetrachtung

Die Ergebnisse des zweiten Zwischenberichtes zeigen, dass es gelungen ist, den alkalischen Sulfitaufschluss derart zu modifizieren, dass damit in hoher Ausbeute Zellstoffe mit hohem Aufschlussgrad und aufgezeichneten Eigenschaften erzeugt werden können.

Der Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen lag auf der Optimierung des AS/AQ-Aufschlusses von Nadelhölzern (Fichte, Kiefer). Hier konnte das angestrebte Ziel durch zwei Maßnahmen erreicht werden, durch Verschiebung des Alkaliverhältnisses ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{NaOH}$ ) in Richtung erhöhten  $\text{NaOH}$ -Einsatzes und Aufteilung der  $\text{NaOH}$ -Einsatzmenge in zwei Chargen, die dem Aufschluss zeitlich verzögert zugesetzt wurden (Alkalisplitting). Durch diese beiden Maßnahmen kann ein weitgehender Aufschluss auf niedrige Kappazahlen erzielt werden, ohne dass es zu hohen Ausbeuteverlusten und Festigkeitseinbußen kommt. Das Alkalisplitting stellt den entscheidenden Optimierungsschritt da, weil dadurch sowohl der Aufschlussgrad als auch die Zellstoffviskosität erhöht werden und die Selektivität des Aufschlusses somit in hohem Maße gesteigert wird. Die an einem mit Alkalisplitting erzeugten Fichten-ASA-Zellstoff durchgeführte TCF-Bleiche unter Anwendung der Sequenz O/Q/OP/Q/P lieferte einen hohen Weißgrad unter Erhalt der guten Festigkeitswerte des Ausgangszellstoffes. Damit kann die Aussage getroffen werden, dass derartige Zellstoffe eine ähnlich gute Bleichbarkeit aufweisen wie ASAM-Zellstoffe.

Die Untersuchungen zum Aufschluss von Laubholz (Buche, Eukalyptus) lieferten entsprechend gute Ergebnisse. Laubhölzer zeigen sich im Allgemeinen sehr stabil gegen stark alkalische Aufschlussbedingungen, so dass sich ein erhöhter  $\text{NaOH}$ -Anteil an der Gesamtchemikalienmenge nicht in dem Maße nachteilig auf die Zellstoffviskosität auswirkt wie bei Nadelhölzern. Es war daher auch ohne nennenswerte Nachteile möglich, den  $\text{NaOH}$ -Anteil an der Gesamtchemikalienmenge stark zu erhöhen und so den Aufschluss zu intensivieren. Der hohe  $\text{NaOH}$ -Einsatz sowie die generell leichtere Aufschließbarkeit der Laubhölzer sind die Gründe dafür, dass die Kochung zudem mit drastisch reduzierter Aufschlusstemperatur durchgeführt werden konnte, wodurch die Selektivität des Aufschlusses gesteigert wurde. Das Alkalisplitting ist beim ASA-Aufschluss von Laubholz weniger effizient als bei Nadelhölzern, vor allem kann dadurch keine Steigerung des Aufschlussgrades erzielt werden. Andererseits hat es sich aber als vorteilhaft gezeigt, die Natronlauge nicht schon zu Beginn des Aufschlusses, sondern erst nach Erreichen der maximalen Aufschlusstemperatur zuzusetzen, weil sich dadurch die Zellstoffausbeute deutlich steigern lässt.

Die Untersuchungen zur Bleiche von ASA-Zellstoffen sind noch nicht abgeschlossen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen aber bereits, dass sich dieser Zellstofftyp leicht bleichen lässt, so dass mit der Bleichsequenz O-Q-OP-Q-P, welche eine weitgehende Wasserkreislaufschließung zulässt, hohe Weißgrade erzielt werden können, ohne die guten Zellstofffestigkeiten in nennenswertem Maße zu beeinträchtigen.



## 5. Literaturverzeichnis

1. **Patt, R.; Kordsachia, O.** (2000): Entwicklungsperspektiven der Zellstoffindustrie in Deutschland. In: Mitteilungen der BFH Hamburg, Nr. 200: 10. Hamburger Forst- und Holztagung, S. 50-60
2. **Kordsachia, O.** (2001): Die Zellstoffindustrie in Mitteleuropa – Entwicklungsmöglichkeiten und Alternativen. Ipw International Paperworld – Das Papier 55, Nr. 4, 73-79
3. **Patt, R.; Kordsachia, O.** (1986): Herstellung von Zellstoffen unter Verwendung von alkalischen Sulfitlösungen mit Zusatz von Anthrachinon und Methanol. Das Papier, Darmstadt 40 (1986), 10A, VI-V8.
4. **Kordsachia, O.; Patt R.** (1988): Full bleaching of ASAM pulps without Chlorine Compounds. Holzforschung, Berlin 42 (1988), 3, 203-209.
5. **Schubert, H.-L.; Fuchs, K.; Patt, R.; Kordsachia, O.; Bobik, M.** (1993): Der ASAM-Prozeß - eine industriereife Zellstofftechnologie. Das Papier, Darmstadt 47 (1993), 10A, S. 5-15.
6. **Patt, R.; Kordsachia, O.; Schubert, H.-L.** (1997): The ASAM Process. In: Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry. Hrsg. Young, R. A.; Akhtar, J. New York: John Wiley & Sons. Inc., 1998, S. 101-131.
7. **Axegard, P.; Backlund, B** (2002).: Cost and resource efficient pulping alternatives. Proceedings, 7<sup>th</sup> International Conference on New Available Technologies (Stockholm), 74-77
8. **Horntvedt, E** (1970): A Sodium Base Sulfite Recovery Process Based on Pyrolysis. Tappi 53, 2147-2152
9. **Rockham, L.N.; Tenore, F.**(1995): Spent liquor steam reforming and recovery. Preprints, International Recovery Conference, Toronto
10. **Rockham, L.N.** (2001): Black liquor steam reforming and recovery. Preprints, International Recovery Conference, Whistler, BC, Canada
11. **Patt, R.; Kordsachia, O.; Shackford, L.D.; Rockham, L.N.** (1999): Conversion of an acid sulfite mill to the ASAM process for improved quality and economics. Proceedings, TAPPI Pulping Conference (Orlando), 667-676
12. **Chemrec** (2002): Black liquor gasification. [Http://www.chemrec.se](http://www.chemrec.se)
13. **Kelleher, E.G.** (1999): Pressurized oxygen-blown black liquor gasification. Proceedings, TAPPI pulping conference (Orlando), 909-925
14. **Larson, E.D.; Demar, R.:** Commercializing black liquor and biomass gasifier/gas turbine technology. Tappi Journal (1997), Vol. 80, No. 12, 50-57
15. **Hartler, N.** (1978): Extended delignification in kraft cooking – a new concept. Svensk Papperstidning 81, 483-484
16. **Norden, S.; Teder, A.** (1979): Modified kraft processes for softwood bleached-grade pulp. Tappi J. 62: 7, 49-51
17. **Johansson, B.; Sandström, P.; Teder, A.** (1984): Modified continuous pulping – now a reality. Svensk Papperstidning 87: 10, 30-35

18. **Patt, R.; Kordsachia, O.** (1991): Pulp. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 18. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991, S. 647-594.
19. **Sixta, H.** (1998): Comparative evaluation of different concepts of sulfite pulping technology. Das Papier 52, Nr. 5, 239-249
20. **Raubenheimer, S. und Eggers, S.H.** (1980): Zellstoffkochung mit Sulfit und Anthrachinon. Das Papier 34, Nr. 10 A, V19-V22
21. **Virkola, N.E., Pusa, R. und Kettunen J.** (1981): Neutral sulfite AQ pulping as an alternative to kraft pulping. Tappi 64, 103-107
22. **Ojanen, E., Tulppala, J. und Virkola, N.E.** (1982): Neutral sulphite anthraquinone (NS-AQ) cooking of pine and birch chips. Paperi ja Puu, 453-462
23. **Ingruber, O.V., Stradal, M. und Histed J.A.** (1992): Alkaline sulphite-anthraquinone pulping of Eastern Canadian woods. Pulp & Paper Canada 83, No. 12, T342-T349
24. **Ingruber, O. V.** (1985): The Sulfite Cook. In: Pulp and Paper Manufacture, Vol. 4. Sulfite Science & Technology
25. **Sanborn, I.B. und Schwieger, K.D.** (1986): An evaluation of the sulfite-AQ pulping process. Tappi Journal, No. 8, 102-105
26. **Puls, J.** (1982): Chemical analysis for lignocellulosic residues. In: Energy from Biomass, A. Strub, P. Cartier and G. Schleser (Eds), Applied Science Publishers Ltd., 863-867
27. **Janson, J.** (1970): Calculation of the polysaccharide composition of wood and pulp. Paperi ja Puu, 323-329