

10 Gewinnung von Faserstoffen aus Holz

10.1 Ziel des Aufschlusses

Als Rohstoff für Papier (Papierzellstoff) wünscht man sich einfach papiertaugliche Fasern. Diese sollen sich auszeichnen durch:

- Gute Festigkeit
- Gute Flexibilität
- Hohe Anfangsweiße und Vergilbungsresistenz

Um solche Fasern aus Holz zu gewinnen, sollte das steife, hydrophobe Lignin weitgehend entfernt werden, das Cellulosegerüst der Zellwand aber möglichst unbeschädigt erhalten bleiben. Polyosen sind in den Fasern durchaus erwünscht, aber die Extraktstoffe sollten vollständig entfernt worden sein.

Bei der Gewinnung von Cellulose als chemischer Rohstoff (Chemiezellstoff) stehen andere Ziele im Vordergrund. Man möchte vor allem weitgehend reine Cellulose erhalten, die Festigkeit der Zellstofffasern spielt überhaupt keine Rolle. Die Polyosen neben den anderen nicht cellulosischen Bestandteilen sollten vollständig entfernt werden. Ein molekularer Abbau durch Hydrolyse kann bis zu einem gewissen Grad sogar erwünscht sein.

Heute werden für die Papierherstellung fast ausschließlich drei Arten von Faserstoffen verwendet:

Holzstoff (Fasern aus vorwiegend mechanisch zerfasertem Holz)

Zellstoff (Fasern, die vorwiegend chemisch aus Holz oder Einjahrespflanzen isoliert wurden)

Deinkingstoff oder Sekundärfaserstoff (gereinigter Faserstoff aus Altpapier)

Eine weit geringere Rolle spielen daneben noch Pflanzenlangfasern (Bast- oder Samenfasern z.B. Baumwolle und Hanf).

10.2 Übersicht über die Prozessschritte

Der mit Abstand wichtigste Faserrohstoff ist das Holz. In Europa werden vor allem Durchforstungsholz, sowie Industrieabfälle (z.B. Schwarten, Spreißeln, Sägespäne) verwendet. Zur Herstellung von Holzstoffen wird vor allem Nadelholz, für Zellstoffe sowohl Laub- als auch Nadelholz eingesetzt.

Die Verarbeitungskette gliedert sich grob in die Schritte:



Die Gewinnung von Faserstoffen aus Holz bedarf einer größeren Anzahl von Einzeloperationen, deren wichtigste in Abbildung 1 angeführt sind.

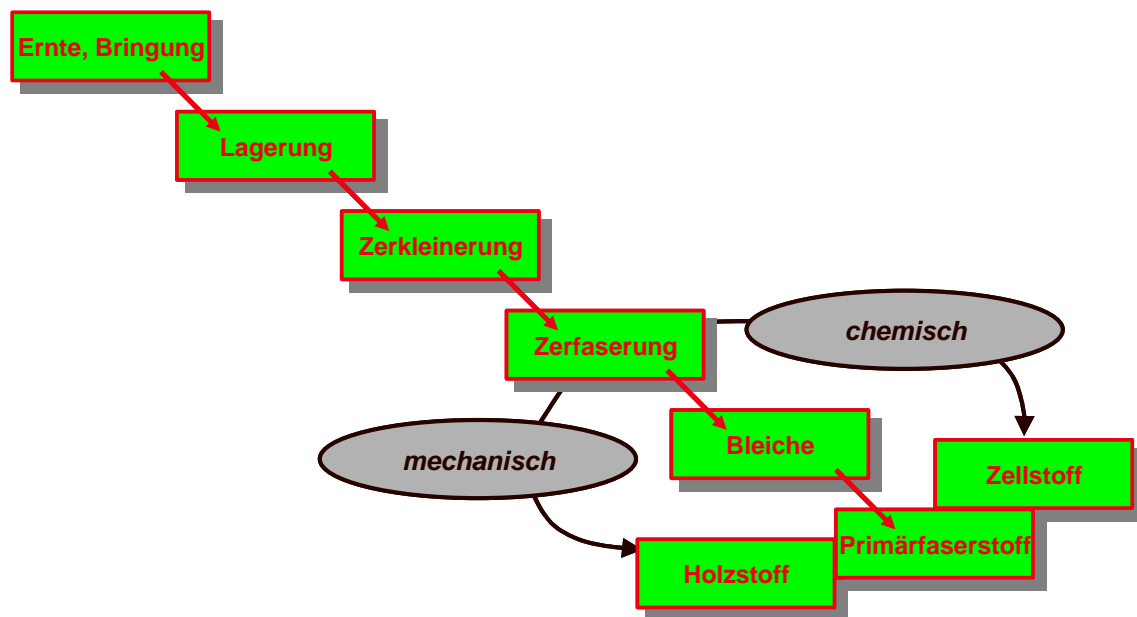


Abbildung 1: Schritte der Faserstoffgewinnung aus Holz

Für die eigentliche Zerfaserung gibt es verschiedene Aggregate. Beim Steinschliff werden geschnittene Rundholzprügel gegen einen rotierenden Schleifstein gepresst und durch tangentialen Abrieb zerfasert. Beim Refinerschliff werden Hackschnitzel im Spalt zwischen rotierenden, mit Messerstegen versehenen Mahlgarnituren defibriert.

10.2.1 Vorbereitung des Pflanzenmaterials

Das Holz muss nach der Ernte zunächst für die Fasergewinnung (Aufschluss) durch rein mechanische Operationen, wie sie in Tabelle 1 aufgezählt sind, vorbereitet werden:

Tabelle 1: Vorbereitungsschritte für den Holzaufschluss

<i>Schritt</i>	<i>Aggregat</i>
<i>Sägen</i>	Bandsäge, Gatter
<i>Lagern</i>	Trocken-, Feuchtlagerplatz
<i>Entrinden</i>	Trommel-, Ring - Entrinder
<i>Hacken</i>	Scheiben-, Trommelhacker
<i>Sichten</i>	Rotations-, Vibrationssiebe

Die auf diese Weise hergestellten Hackschnitzel dienen zur Erzeugung von Refinerschliff oder Zellstoff. Für diese Faserstoffe können auch alternativ Sägespäne verwendet werden. Für Steinschliff werden kurzgeschnittene Holzstämmen (Prügel) benutzt.

10.2.2 Lagerung

Um die Produktionsschwankungen der Forstwirtschaft und der zuliefernden Holz verarbeitenden Industrie abzupuffern, wird Holz meistens sowohl als Rohholz als auch als Zwischenprodukt (Späne, Hackschnitzel) zwischengelagert. Es wird dabei leicht von Insekten, Bakterien und Pilzen angegriffen. Dadurch geht Substanz verloren, die Festigkeit der Fasern leidet häufig und die Holzsubstanz kann sich verfärben.

Frisch geschlagenes Holz enthält noch lebende Zellen, die Sauerstoff veratmen können. Lagert man frische Hackschnitzel in großen Haufen („Piles“) kommt es dadurch zu

einem Temperaturanstieg, der bis 80°C erreichen und mitunter sogar zur Selbstentzündung führen kann.

Die dabei entstehenden organischen Säuren senken den pH - Wert, wobei Verseifungs-Spaltungsreaktion ausgelöst werden können (Autohydrolyse). Ungesättigte Verbindungen (z.B. Harze und andere Extraktstoffe) können direkt oxidiert werden. Dies kann für eine Weiterverarbeitung nach einem sauren Aufschlussverfahren, bei dem Harze Schwierigkeiten bereiten, durchaus erwünscht sein, weil die Abbauprodukte leichter entfernt werden können. Die Abbauprodukte und die durch die Oxidationsprozesse geschaffene sauerstoffarme Atmosphäre im Inneren der Hackschnitzelhaufen (engl.: piles) bieten aber auch gute Voraussetzungen für das Wachstum von Pilzen. Das Pilzmizell kann in den Hohlräumen des Holzes wachsen und dabei z.B. Harze und Hemicellulosen verdauen.

Die Oxidations- und Abbauprodukte des Lignins sowie Rinden- und Kernholzverbindungen können zu unerwünschten Verfärbungen führen. Auch die sich ansiedelnden Mikroorganismen haben häufig eine Verfärbung des Holzes zur Folge („Weiß-, Blau- und Rotfäule“).

Tabelle 2: Ursachen von Lagerschäden und -verlusten

<i>Vorgang</i>	<i>Mechanismus</i>	<i>Wirkung</i>
<i>Restatmung</i>	Oxidation vorwiegend von Zuckern und Oligosacchariden	Bildung von Aldehyden, Ketonen und Säuren
<i>chemische Oxidation</i>	Oxidation vorwiegend von ungesättigten Extraktstoffen und Phenolen	Bildung von Hydroxyverbindungen Aldehyden, Ketonen und Säuren
<i>chemische Hydrolyse</i>	Spaltung der Estergruppen der Hemicellulosen und der glykosidischen Bindungen der Polysaccharide	Bildung von Säuren und Zuckern
<i>photochemische Veränderungen</i>	Oxidation und Dehydrierung von Lignanen und Extraktstoffen	Bildung von Chromophoren
<i>Migration</i>	Rinden- und Kernholzbestandteile	Verfärbung des Splintholzes
<i>Abbau durch Mikroorganismen</i>	Bildung verschiedener Abbauprodukte	Verfärbung und Substanzverlust

☞ **Durch schlechte Lagerung kann es zu erheblichen Mengen- und Qualitätsverlusten kommen.**

10.3 Historische Ursprünge der Aufschlussverfahren

Die Geschichte des Holzaufschlusses beginnt mit der Entwicklung des Holzschleifverfahrens auf der Basis der Kellerschen Erfindung. Da aber die Qualität des Holzschliffs den hohen Anforderungen nicht genügte, mussten Wege gesucht werden, Fasern aus Holz zu gewinnen, die möglichst kein Lignin enthalten. Dies kann nur auf chemischem Wege geschehen, in dem man die Unterschiede in der chemischen Natur zwischen Polysacchariden und Lignin nutzt, um das Letztere selektiv herauszulösen.

Ein chemischer Aufschluss von Holz zu Natronzellstoff gelang 1854 dem Engländer Watt und dem Amerikaner Burgess, wobei das zerkleinerte Holz unter Druck in großen Behältern mit Natronlauge und Soda gekocht wurde.

Besondere Bedeutung erlangte das 1863/67 in Amerika von Benjamin Chew Tilghman entwickelte Kochen mit saurem Calciumhydrogensulfid zu Sulfitzellulose, das 1872/74 durch C. D. Ekman und A. Mitscherlich in Europa eingeführt wurde.

1884 meldete C. F. Dahl ein Verfahren unter Einsatz von Natriumsulfid bzw. -sulfat an. Der dabei entstehende Sulfatzellstoff wird wegen seiner großen Festigkeit besonders für mechanisch stark beanspruchte Papiere (Kraftpapiere) bevorzugt und daher auch Kraftzellstoff bezeichnet.

10.4 Kriterien für Rohstoff und Aufschlussverfahren

Für die Auswahl der Rohstoffquelle und des Aufschlussverfahrens sind verschiedene Kriterien entscheidend (siehe Tabelle 3), die entsprechend den Standortverhältnissen gewichtet werden müssen. Allein daraus ergibt sich schon, dass praktisch jede Anlage verschieden ist und keine allgemeine Regel über die am besten geeigneten Rohstoffe oder Verfahren gegeben werden kann:

Tabelle 3: Kriterien für Auswahl des Rohstoffs und Defibrillierungsverfahren zur Faserstoffgewinnung

<i>Rohstoff</i>
<i>Defibrillierbarkeit</i>
<i>Qualität der Fasern</i>
<i>Verfügbarkeit</i>
<i>Preis</i>
<i>Defibrillierungsverfahren</i>
<i>Ausbeute</i>
<i>Qualität des Faserstoffs</i>
<i>Mechanische Eigenschaften des Faserstoffs</i>
<i>Optische Eigenschaften des Faserstoffs</i>
<i>Verarbeitbarkeit des Faserstoffs</i>
<i>Energieaufwand</i>
<i>Umweltverträglichkeit</i>
<i>Grad von Kreislaufschließung</i>
<i>toxische oder störende Emissionen</i>
<i>schwer abbaubaren Nebenprodukte</i>
<i>Investitionskosten</i>
<i>Hilfsmittelkosten</i>

☞ Die Auswahl eines der unzähligen Aufschlussverfahren hängt im Wesentlichen von den Produkthanforderungen ab.

Je nach vorgesehener Verwendung eines Faserstoffs sind die angestrebten Produkte entweder möglichst gut erhaltene Fasern oder möglichst reine Cellulose.

Die zu deren Herstellung notwendigen Schritte werden in Tabelle 4 angegeben:

Tabelle 4 Ziele und Realisierungsschritte zur Herstellung eines Faserstoffs

<i>Papierfaserstoff</i>	<i>Chemiezellstoff</i>
<i>papiertaugliche Fasern in hoher Ausbeute</i>	möglichst reine Cellulose
<i>Schritte:</i>	
<i>imprägnieren</i>	imprägnieren
<i>Lignin erweichen</i>	
<i>Lignin hydrophilieren</i>	Lignin löslich machen (Abbau und Hydrophilierung)
<i>Lignin entfärben</i>	Hemicellulosen entfernen
<i>Lignin entfernen</i>	Lignin entfernen
<i>mechanisch zerfasern</i>	

Vor der eigentlichen chemischen oder mechanischen Zerfaserung wird das Holz meistens vor-zerkleinert. Mit speziellen Maschinen, den so genannten Hackern, werden zunächst Hackschnitzel erzeugt. Dabei wird das Holz mittels umlaufender Messer zerkleinert. Je nach Anordnung der Messer handelt es sich um Scheiben- oder Trommelhacker, daneben gibt es noch eine Reihe anderer, seltener vorkommender Konstruktionstypen. Bei Auslegung und Betrieb eines Hackers ist darauf zu achten, dass das Holzgewebe möglichst wenig geschädigt wird, das heißt das Material möglichst glatt und ohne stärkere Stauchung geschnitten wird.

10.5 Übersicht über Zerfaserungsverfahren für Pflanzenmaterialien

Die einfachste und direkteste Methode zur Gewinnung von Faserstoffen aus pflanzlichen Stützgewebe ist die mechanische Defibrillierung, bei der durch tangential Scherung die Fasern aus dem Gewebeverbund gerissen werden. Diese mechanisch hergestellten Faserstoffe sind nur eine Untermenge der für die Papiererzeugung eingesetzten Faserstoffe aus Holz. Letztere werden in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Übersicht über die Verfahren zur Herstellung von Faserstoffen aus Holz

Mechanischer Aufschluss
<u>Steinschliff</u>
Dampf - Steinschliff
Drucksteinschliff
<u>Chemomechanischer Steinschliff</u>
Sauer Sulfit
Neutral Sulfit
<u>Refinerdruckschliff</u>
Thermomanischer Aufschluss
Chemomechanischer Aufschluss
<u>Chemomechanischer Refinerschliff</u>
Sauer Sulfit
Neutral Sulfit
NaOH + Na ₂ SO ₃
Natriumsulfid <u>Refinerschliff</u>
<u>Chemo- Thermomechanischer Refinerschliff</u>
Alkalisulfit + Dampf
Alkali + Peroxid
Halbzellstoff
Neutralsulfit (NSSC) (Na ₂ SO ₃ + NaHCO ₃)
Alkalisulfit (Na ₂ SO ₃ + NaOH)
Hochausbeute - Kraft (NaOH + Na ₂ S)
Natronlauge (NaOH)
Soda (bei Holz) (NaOH + Na ₂ CO ₃)
Soda - Kraft („green liquor“) (Na ₂ S + Na ₂ CO ₃)
Zellstoff
Sauer Sulfit (CaHSO ₃ + SO ₂)
Magnefit (MgHSO ₃)
Kraft (NaOH + Na ₂ S)
Soda (bei Einjahrespflanzen) (NaOH + Na ₂ CO ₃)

Im Fall eines chemisch unterstützten Aufschlusses soll das Holz durch den Aufschluss leichter defibrillierbar gemacht werden, das heißt, dass die Fasern ohne größeren

Energieaufwand und Schädigung getrennt und vereinzelt werden können. Die mechanische Festigkeit des Holzes nimmt während des Aufschlusses sehr stark ab. Das Lignin spielt im Holz die größte Rolle für den Zusammenhalt der Fasern und damit für die Holzfestigkeit, auch für die Reißfestigkeit. Für die Reißfestigkeit der einzelnen Fasern ist aber vielmehr die Cellulose wesentlich verantwortlich. Dies ist auch die Ursache dafür, dass bei erhöhter Temperatur durch das Erweichen des Lignins die Festigkeit des Holzes fast in gleicher Weise abnimmt, wie durch die Entfernung des Lignins beim Aufschluss (Abbildung 2).

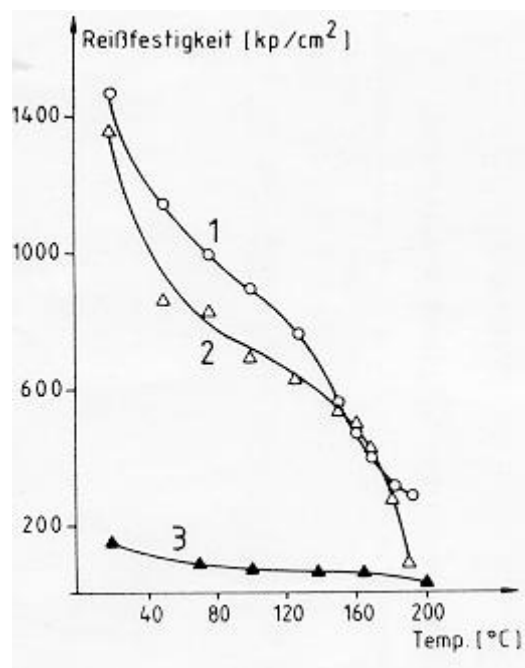


Abbildung 2: Abnahme der Festigkeit von Holz bei Temperaturerhöhung oder Delignifizierung

(1... Fichtenholz wassergequollen; 2... Birkenholz wassergequollen; 3... Birkenholz teil-delignifiziert)

Durch die Delignifizierung wird das Holz so geschwächt, dass es seine Festigkeit vollständig verliert. Ist das gesamte Lignin der Mittellamelle entfernt, so werden die Fasern nicht mehr zusammengehalten und können ganz leicht getrennt werden (Defibrillierungspunkt). In diesem Stadium ist noch immer etwas Lignin in den Fasern vorhanden, dieses befindet sich aber vorwiegend in der Faserwand (siehe Abbildung 3).

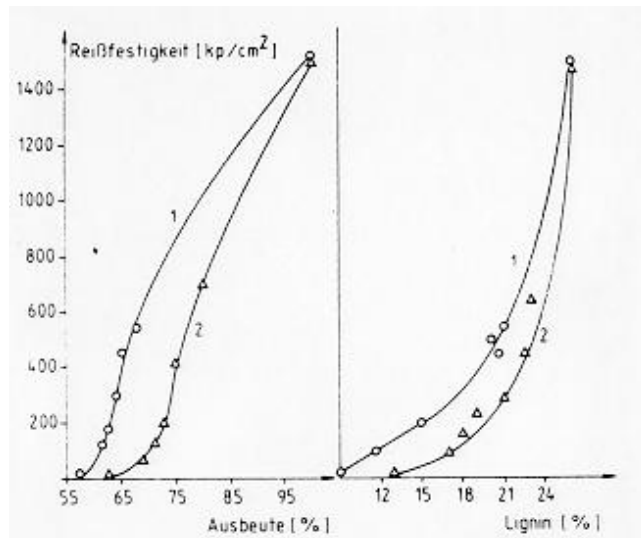


Abbildung 3: Einfluss der Delignifizierung auf die Reißfestigkeit von Holz (1 Kraft-, 2 Sulfitaufschluss)

Idealerweise sind nach dem Aufschluss die Fasern vollständig vereinzelt. Dies kann aber nur durch chemische Mittel erreicht werden.



Abbildung 4: Geschnittene Fasern im Hackschnitzel nach vollständiger Delignifizierung

☞ **Durch vollständige Delignifizierung wird der Faserverbund aufgehoben.**

Aber nicht nur die Faserverkittung durch das Lignin, sondern auch die Festigkeit der Einzelfaser und das Vorhandensein der Hemicellulosen spielt für die Festigkeit des Holzes eine wichtige Rolle. Dies erklärt die Wirkung der Natronlauge in Abbildung 5.

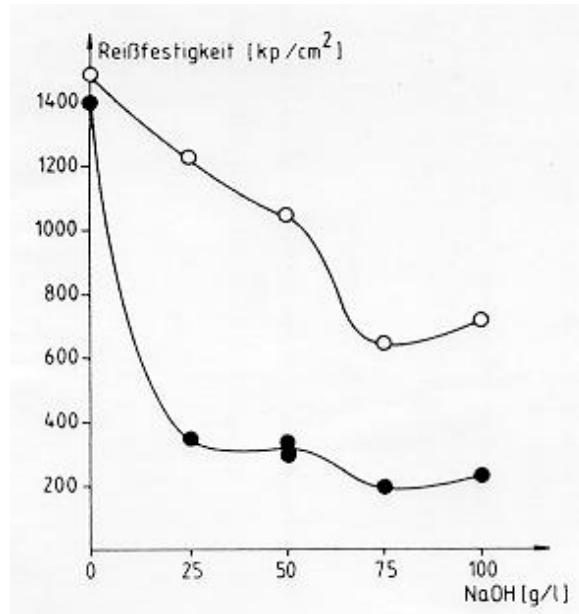


Abbildung 5: Einfluss einer Quellung in kalter Natronlauge auf die Reißfestigkeit von Fichten- (○) und Birkenholz (●)

☞ **Die Festigkeit des Holzes hängt von der Festigkeit der Komponenten und ihres Verbundes ab.**

Die Verfahren der Faserstoffgewinnung müssen also am Lignin der Mittellamelle ansetzen und dieses entweder vollständig herauslösen oder zumindest so schwächen oder erweichen, dass es durch mechanische Scherung zerrissen werden kann.

Geschieht dies vorwiegend auf chemischem Wege, erhält man einen *Zellstoff*, erreicht man die Zerfaserung aber vorwiegend durch Scherung und erhöhte Temperatur erhält man einen *Holzstoff*.

10.6 Mechanische Zerfaserung

Die überwiegend mechanischen Verfahren der Faserstoffgewinnung werden hier nicht im Detail besprochen. Hier wird nur auf einige chemische Aspekte hingewiesen.

Wenn man das Holzmaterial senkrecht zur Faserrichtung schert, wird es in ganz anderer Weise beansprucht, als dies die Natur vorgesehen hat. Die Natur hat gut gegen Druck und Zugeinwirkung vorgesorgt, nicht aber gegen das Abscheren. Somit wird beim Scheren das Material dadurch zerstört, dass die Fasern mehr oder weniger intakt aus dem Verbund gerissen werden. Die mechanische Schwachzone des Verbundmaterials ist der Übergang von der aus Lignin bestehenden Mittellamelle zu der dichten an Cellulose reichen Sekundärwand. In der Übergangszone finden sich überwiegend die Polyosen, die nur vereinzelt chemisch an das Lignin gebunden sind. Dadurch reißt das Material überwiegend in der Gegend der Primärwand, wobei aber auch mitunter die ganze Zellwand durchtrennt und das Lumen freigelegt werden kann.

Je weicher das Lignin ist, entweder durch hydrothermische Erweichung oder durch chemischen Abbau, desto weiter wandert die Bruchzone in Richtung Mittellamelle. Abbildung 6 zeigt, dass beim normalen Refinerschliff (RMP) die Zellwand am meisten geschädigt wird, dass beim thermomechanischen Schliff vorwiegend die Primärwand nachgibt, und dass bei chemomechanischem Schliff auch die Mittellamelle reißen kann.

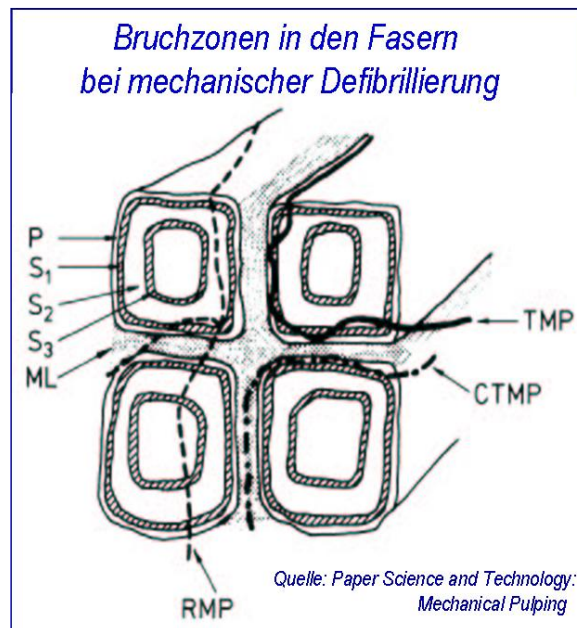


Abbildung 6: Bruchzonen im Faserverbund bei tangentialer Defibrillierung

10.7 Chemische Teilaufschlüsse

Von einem Teilaufschluss spricht man dann, wenn das Pflanzenmaterial nicht allein durch die chemische Behandlung defibrilliert wird. Der auf diese Weise hergestellte Halbzellstoff muss anschließend durch intensive Mahlung weiter zerkleinert werden. Dieser Schritt braucht allerdings wesentlich weniger Energie, wenn ein chemische Behandlung vorangegangen ist.

Folgende Verfahren gehören zu den Teilaufschlüssen:

- Natronlauge-Aufschluss
- Alkali - Sauerstoff - Aufschluss
- Neutralsulfit - Teilaufschluss (NSSC)
- Natriumsulfit - Aufschluss bei einem pH-Wert in der Nähe des Neutralpunkts
- Heißwasseraufschlüsse
 - Hydrothermalverfahren
 - Dampfexplosionsverfahren (steam explosion process)

10.8 Übersicht über die Vollaufschlussverfahren

Von bisher noch nicht sehr verbreiteten Neuentwicklungen abgesehen, benutzt man heute fast ausschließlich eines der drei klassischen Verfahren zur Zellstoffherstellung, die in Tabelle 6 zusammengestellt sind.

Tabelle 7 gibt an, welche Verfahren bevorzugt für welche Rohstoffe angewandt werden.

Tabelle 6: Klassische Zellstoff-Herstellungsverfahren

Soda- (Natron-) Prozess	Kraft-Prozess (Sulfat)	Sulfit-Prozess
ca. 5% vorwiegend für Papier	ca. 77 % vorwiegend für Papier	ca. 18 % vorwiegend als Chemierohstoffe
Alkalisch Einhajrespflanzen	Alkalisch Holz	sauer bis alkalisch Holz
höhere Ausbeute	höhere Ausbeute	höhere Reinheit

Tabelle 7: Chemische Aufschlussprozesse für verschiedene Rohstoffe

Typ	Art	Prozess
Nadelhölzer	Fichte Kiefer Lärche	überwiegend mit Sulfit überwiegend mit Sulfat = „Kraft-“ überwiegend mit Sulfit
Laubhölzer	Zypresse Pappel Buche Kastanie Birke Eukalyptus	überwiegend mit Sulfat Sulfit, Sulfat und Soda Sulfit Sulfit und Soda Sulfit und Sulfat Sulfat
Getreide	Weizen-Stroh Reis-Stroh	Natriumchlorat und Natriumsulfat Soda Natriumsulfat Soda
Einjahrespflanzen	Alfagras Esparto Bagasse Baumwolle Hanf Flachs	Soda und Natrium chlorat Soda und Natrium chlorat Sulfit Alkalibehandlung Soda Soda