

11 Natron- (Soda)-Aufschluss

Der Soda-Aufschluss gehört zu den chemischen Teil-Aufschlüssen, weil es damit kaum möglich ist, Holz vollständig zu delignifizieren. In dieser Gruppe von Teilaufschlüssen finden sich folgende Verfahren

- Natronlauge – Aufschluss
- Heißwasseraufschlüsse
 - Hydrothermalverfahren
 - Dampfexplosionsverfahren (Steam explosion process)
- Alkali - Sauerstoff – Aufschluss
- Alkali – Peroxid -Aufschluss
- Neutralsulfit - Teilaufschluss (NSSC)

Natriumsulfit - Aufschluss bei einem pH-Wert in der Nähe des Neutralpunkts

Im Unterschied zum gängigen Sulfit-Prozess wird beim Soda- und beim Kraft-Prozess das Pflanzenmaterial alkalisch aufgeschlossen. Unter basischen Bedingungen wird das Lignin schon teilweise solubilisiert. Davon macht man auch beim Natronaufschluss Gebrauch, bei dem nur die Wirkung des Alkalis allein genutzt wird. Diese reicht allerdings nur aus, um Lignin in wenig verholzten Pflanzengeweben, wie sie in Einjahrespflanzen vorkommen, aufzuschließen.

11.1 Besonderheiten des Sodaaufschlusses

- Historisch erstes chemisches Aufschlussverfahren (für Laubholz)
- Führt bei Holz nur zu einem Teilaufschluss
- Basis für das Kraftverfahren (Zusatz von Schwefelverbindungen)
- Basis für APTMP (Alkali-Peroxid-TMP)
- Heute überwiegend für Einjahrespflanzen verwendet

Für Einjahrespflanzen eignet sich dieses Verfahren besonders gut, weil dieses Pflanzenmaterial weniger Lignin, dafür aber meistens mehr Kieselsäure enthält (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Richtwerte der Zusammensetzung des Stängelmaterials von Einjahrespflanzen

Name	Botanischer Name	Cellulose %	Hemicellulose %	Pentosan %	Lignin %	Extraktstoffe %	Asche %	Kieselsäure %
Weizen	Triticum vulgare	38	36	28	19	4	5	3,5
Reis	Oryza sativa	32	36	25	12	4	16	12
Bagasse	Saccharum officinarum	38	36	27	21	3	2	1,5
Bambus	Dendrocalamus strictus	35	32	18	26	5	3,5	2,5

Weniger Lignin als Holz, dafür mehr Kieselsäure

11.2 Durchführung und Chemie des Aufschlusses

Als Base wird Natronlauge (NaOH), nicht Soda, verwendet. Soda (Na₂CO₃) dient in der Regel nur als Make-up bei der Laugenrückgewinnung.

Soda selbst ist nur eine schwache Base (Salz einer schwachen Säure [Kohlensäure H₂CO₃] und einer starken Base [NaOH]); dessen Alkalität reicht nicht für einen vollständigen Holz-Aufschluss aus.

Dissoziation des Sodas:



Dagegen ist Natronlauge eine starke Base, die in Wasser praktisch vollständig in Ionen zerfällt:



Die OH^\ominus -Ionen sind das eigentliche Aufschlussagens. Im Gegensatz zu den Schwefel-Aufschluss-Prozessen ist die Wirkung des Hydroxylions auf das Lignin nicht sehr stark, so dass das stark lignifizierte Holz nur teilweise aufgeschlossen werden kann. Man braucht daher höhere Prozess-Temperaturen und daher auch hohen Druck. Dann aber muss man auch einen starken Abbau der Polysaccharide (Nebenreaktion \rightarrow Ausbeuteverlust) in Kauf nehmen.

Ein weiteres Problem ist ein hoher Chemikalienpreis der Natronlauge. Deren Wiedergewinnung ist wohl möglich durch Verbrennen der Lauge und Calzinieren der Asche, Soda fällt dabei aber in verunreinigter Form an und es kommt leicht zu Kieselsäure-Inkrustierung ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$).

Für den Aufschluss wird das Pflanzenmaterial zuerst mit NaOH imprägniert und bei 160 - 170 °C einige Stunden lang unter dem sich im Kocher einstellenden Druck gekocht, wobei insgesamt ca. 10 - 15 % NaOH bezogen auf das Rohmaterial eingesetzt werden. Unter diesen Bedingungen werden die phenolischen OH - Gruppen ionisiert und ein Teil der Vernetzungen im Lignin gelöst. (siehe Abbildung 1).

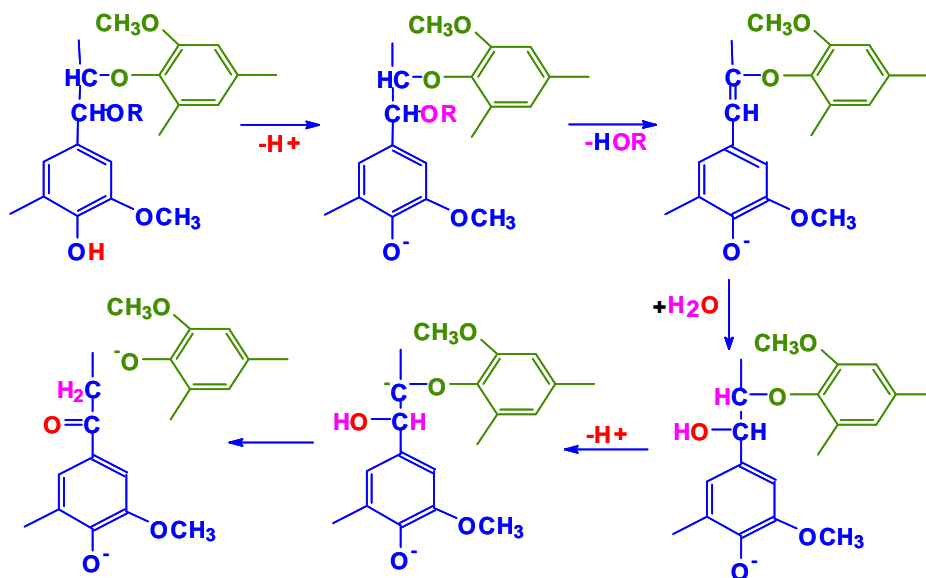
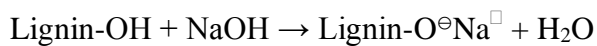


Abbildung 1: Alkalische Solubilisierung des Lignins

Einzelschritte der Solubilisierung des Lignin:

a) Ionisierung der Phenolgruppen

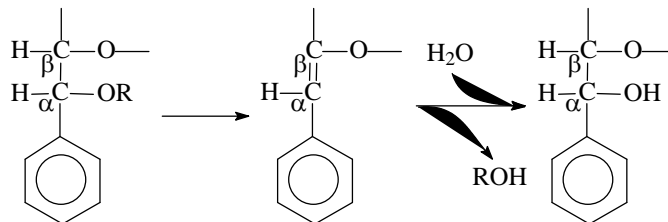
Durch die alkalischen Bedingungen wird Wasserstoff aus den phenolischen Gruppen abgespalten, so dass Phenolatgruppen entstehen, die zur Löslichkeit des Lignins beitragen.



☛ **Phenolische Gruppen tragen im Alkalischen durch Phenolatbildung zur Wasserlöslichkeit bei.**

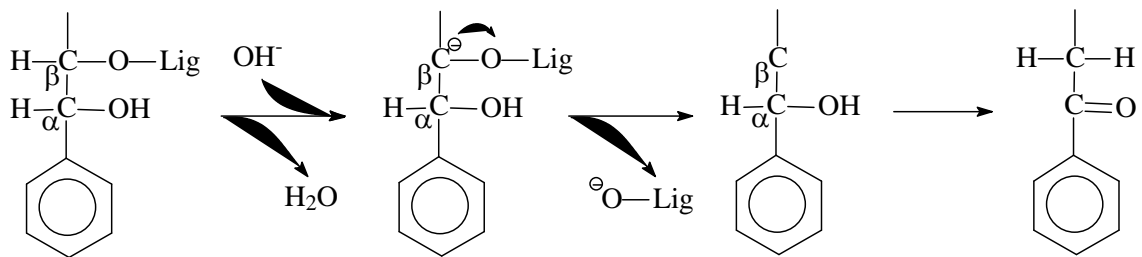
b) Spaltung der Etherbindungen am α -C-Atom

Die Etherbindungen (dies können entweder Methylether, oder Etherbrücken zu anderen Ligninabschnitten sein) können durch Hydrolyse (Eliminierung eines Alkohols und Addition von Wasser) gespalten werden.

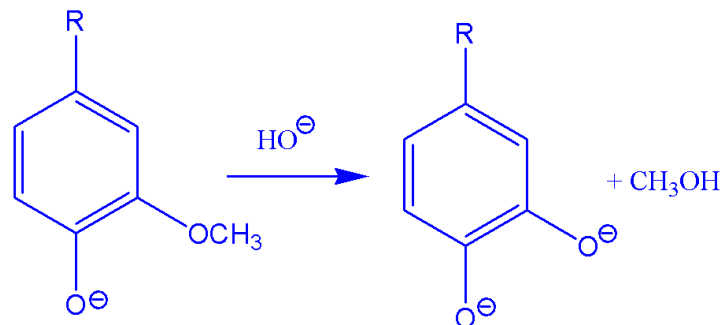


c) Spaltung der Etherbindungen am α -C-A

Das am β -C-Atom verbleibende Wasserstoff-Atom ist durch die Aktivierung durch die benachbarten Sauerstoff-Atome relativ sauer und kann durch die Base ebenfalls abgespalten werden. Die dadurch entstehende negative Ladung am C-Atom verschiebt sich sofort zum elektro-negativeren Sauerstoff. Es wird ein Phenolat gebildet und die C-O-Lignin-Bindung getrennt.



- d) Methoxygruppen am Lignin können ebenfalls zu Phenolatgruppen gespalten werden.



Dabei entsteht auch Methanol, das ein relativ gutes Lösungsmittel für Lignin und dessen Abbauprodukte ist und so das Herauslösen des Lignins unterstützt.

Als unerwünschte Nebenreaktion kommt es zu einem schrittweisen Abbau der Cellulose von ihrem reduzierenden Ende her („Peeling Reaktion“). Der chemische Mechanismus dieser Reaktionskette wird vereinfacht in Abbildung 2 erläutert:

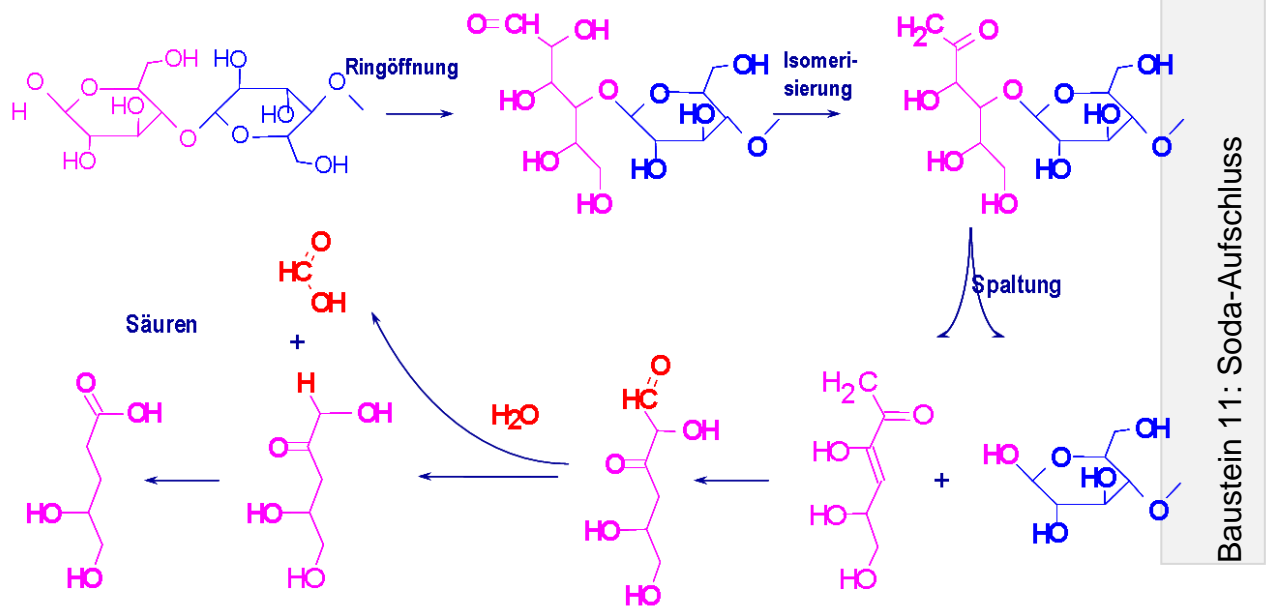


Abbildung 2: Mechanismus des alkalischen Abbaus der Polysaccharide

Ein wichtiger Effekt ist auch die Hydrolyse der Bindungen zwischen Lignin und Polyosen, die das Entfernen des Lignins erleichtert.

☞ **Der Abbau des Lignins erfolgt durch alkalische Hydrolyse von Etherbindungen.**

Nach Wäsche und Trocknung erhält man recht kräftige Zellstoffe aus Hanf, Kenaf, Jute und Sisal. Solche Zellstoffe können für Spezialpapiere z.B. als Trägerpapier für Spezialverpackungen verwendet werden. Stroh und Bagasse liefern allerdings nur wenig kräftige Fasern. Diese Zellstoffe eignen sich daher nicht allein zur Papierherstellung, sondern werden zusammen mit kräftigen Sulfatzellstoffen eingesetzt, wobei sie dem Papier aber durchaus zusätzliche erwünschte Eigenschaften wie Glätte und Dichte verleihen.

11.3 Chemikalienrückgewinnung:

Die Rückgewinnung der Lauge bedient sich folgender Schritte

- Verbrennen der Lauge: $2 \text{ NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

- Calzinieren (Kautifizieren): $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{CaCO}_3$
- Brennen und Löschen des Kalks: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$
- Der Verlust an Lauge wird durch Zugabe von Frischsoda ergänzt (Make-up), daher der Name Soda-Aufschluss

Das Ablaufschema für diese Prozesskette wird in Abbildung 3 illustriert.

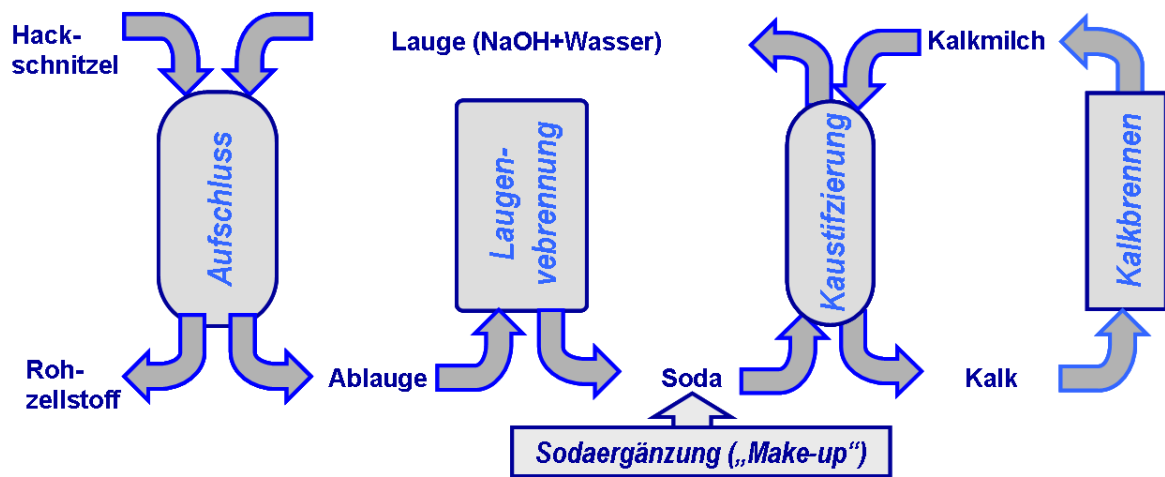


Abbildung 3: Prozessschema der Laugenwiedergewinnung

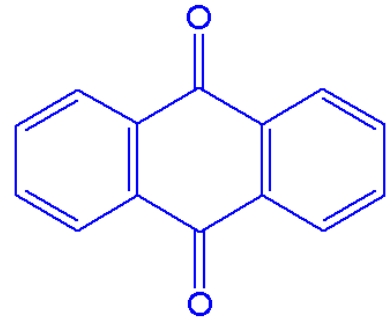
11.4 Alkali - Sauerstoff - Aufschluss

Die delignifizierende Wirkung von stark alkalischen Bedingungen kann verstärkt werden, wenn der Aufschluss unter Druck in einer Sauerstoff - Atmosphäre durchgeführt wird. Dabei werden zunehmend lösliche Oxylignane gebildet. Behandelt man im Anschluss an den eigentlichen Aufschluss den erhaltenen Halbzellstoff mit Sauerstoff, spricht man auch von einer erweiterten Delignifizierung („extended delignification“).

Der Sauerstoff kann jedoch unter alkalischen Bedingungen, insbesondere bei höheren Temperaturen auch die Polysaccharide durch Spaltung der Bindung zwischen C2 und C3 und daran anschließende Folgereaktionen abbauen.

11.5 Soda-Anthrachinon-Aufschluss

Bei allen alkalischen Aufschluss-Verfahren hat sich ein Zusatz einer geringen Menge von Anthrachinon als günstig erwiesen. Es handelt sich dabei nicht, wie oft fälschlich gesagt wird, um einen Katalysator, sondern das Anthrachinon stabilisiert die Polysaccharide dadurch, dass es den Endabbau wirksam unterdrückt. In Abbildung 4 ist zu sehen, dass man beim Aufschluss bis zu einem bestimmten Delignifizierungsgrad (gekennzeichnet durch die Kappa-Zahl) mit einem Zusatz von nur 0,025% Anthrachinon (AQ) eine Steigerung der Ausbeute um ca. 3% erreicht.



Anthrachinon (AQ)

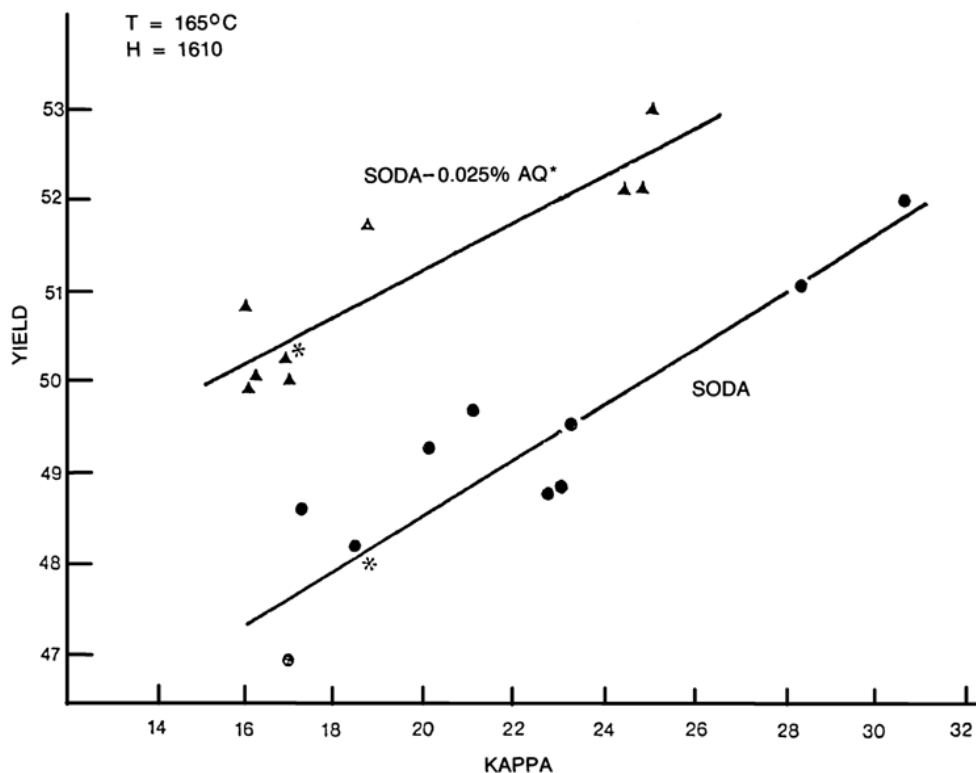


Abbildung 4: Wirkung von Anthrachinon-Zusatz beim Soda-Aufschluss