

12 Kraft- (Sulfat) – Aufschluss

Kraft-Zellstoffe sind besonders wichtig, weil sie vor allem als Verstärkungsfasern im Papier dienen. Sowohl Holzstoff als auch Recyclingfasern reichen in der Regel allein nicht aus, um die erforderliche Papierfestigkeit zu erreichen, daher wird vor allem Sulfat-Zellstoff als Verstärkungs-Faserstoff mit verwendet. Abbildung 1 demonstriert die überlegenen Festigkeitseigenschaften von Zellstoffen, insbesondere des alkalisch aufgeschlossenen Kraft-Zellstoffs:

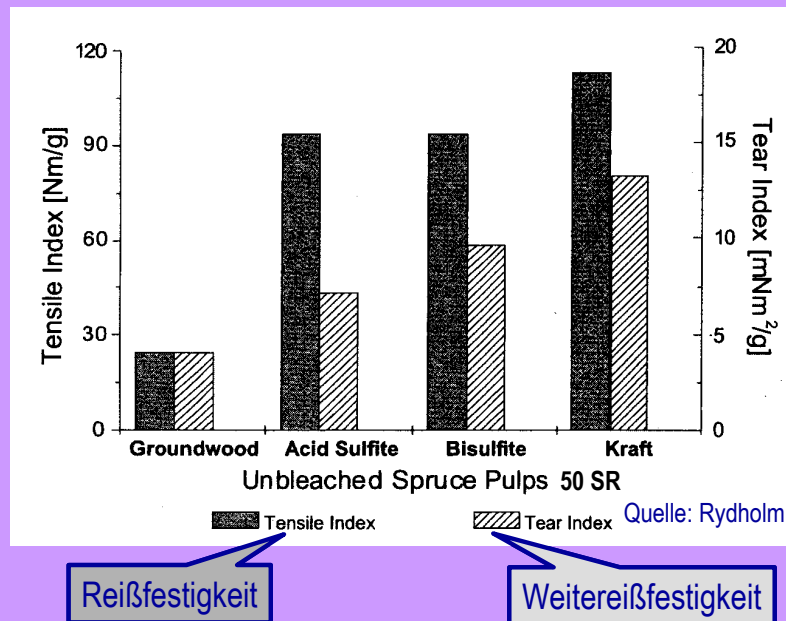


Abbildung 1: Mechanische Festigkeiten von Prüfblättern verschiedener Faserstoffe aus Fichte

12.1 Klassisches Sulfatverfahren

Dahl entdeckte 1884 die günstige Wirkung von Zusatz von Sulfid (Na_2S) beim Soda-Aufschluss. Gegenüber dem ebenfalls im basischen Milieu ablaufenden, reinen Alkali-Aufschluss verläuft bei Anwesenheit von Sulfidionen, die sehr nucleophil sind, die Spaltungsreaktion am Lignin wesentlich schneller und effektiver. Während im sauren Milieu fast ausschließlich α -Ether (Etherbrücken am Kohlenstoffatom, das direkt an einen Benzolring gebunden ist) gespalten werden, können beim Sulfat - Aufschluss auch β -Ether gespalten werden. Ja sogar Methoxygruppen ($-\text{O}-\text{CH}_3$) werden unter Bildung von Methylmercaptan (CH_3SH) abgespalten. Diese Reaktion ist allerdings sehr unerwünscht, weil sie auch zur Bildung der sehr intensiv nach Schwefelwasserstoff riechenden (und giftigen) Verbindungen Dimethylsulfid (CH_3SCH_3) und Dimethyldisulfid (CH_3SSCH_3) führen kann. Sowohl die Mercaptane als auch die Sulfide sind für den unangenehmen Geruch verantwortlich, der sich häufig um Sulfatzellstoff - Fabriken verbreitet. Heute ist dieses Problem aber durch eine sehr aufwändige Gasreinigung in der Regel gelöst, abgesehen von Störfällen.

Der Name „Sulfat-Aufschluss“ ist eigentlich irreführend, weil als Aufschlusschemikalie Sulfid und nicht Sulfat wirkt. Statt Na_2S wird aber bei der Chemikalien-Rückgewinnung Natriumsulfat (Na_2SO_4) zugesetzt, was dem Verfahren den üblichen Namen gab.

12.2 Besonderheiten des Kraft-Prozesses

- Beim Sulfat-Verfahren wirken NaOH und Na_2S gleichzeitig.
- Bedeutend bessere Delignifizierung als mit NaOH allein
- Man erhält sehr feste Zellstoffe (daher „Kraft“-Zellstoff).
- Im Gegensatz zum älteren Sulfit-Verfahren kann man auch harzreiche Hölzer z.B. Kiefer aufschließen.

Die Harz-“Verseifung“ ist, wie in Abbildung 2 zu erkennen, eigentlich eine Salzbildung. Die Bezeichnung „Verseifung“ wird korrekterweise auf die Spaltung eines Säurederivats (z.B. Ester oder Amid) angewandt.

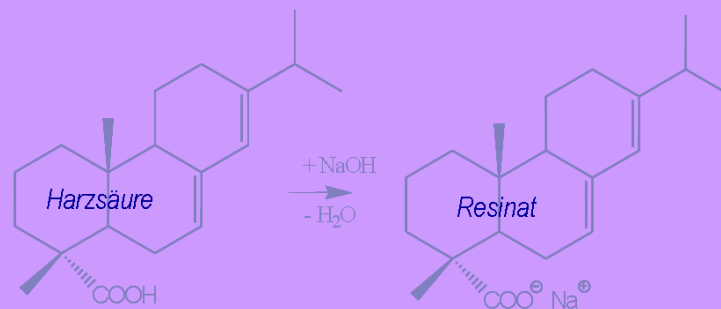


Abbildung 2: Salzbildung (Verseifung) der Harzsäuren in Laugen

Die eigentlich wirksame Reaktion beim Aufschluss ist die Spaltung des Lignins, wobei der erste Schritt in einer nukleophilen Substitution (siehe Sodaaufschluss) am α -Atom der Phenylpropaneinheit ist. Allgemein können Kohlenstoffatome, die durch benachbarte elektronenziehende Gruppen arm an Elektronen sind, durch negative Teilchen angegriffen werden. Dieses bezeichnet man als einen nukleophilen Angriff.

Dann kann durch die Wirkung des Sulfids auch die Ether-Bindung am β -C-Atom gelöst werden. Dies geschieht nach dem in Abbildung 3 gezeigten Mechanismus in mehreren Stufen: Der erste Schritt besteht in einer (nukleophilen) Anlagerung des Sulfids am elektronenarmen α -C-Atom. Das Schwefelatom kann aufgrund seiner Größe und seinen locker gebundenen Elektronen eine zusätzliche Bindung zum benachbarten β -Atom unter Bildung eines schwefelhaltigen 3-gliedrigen Rings (Thiran-Ring) eingehen. Dadurch kann dafür der dort gebundene Rest als Phenolat abgelöst werden, das die ursprünglich durch das Sulfid eingebrachte negative Ladung trägt. Der gebildete Thiran-Ring ist nicht sehr stabil und zerfällt anschließend unter Abspaltung elementaren Schwefels und Bildung einer Doppelbindung am Lignin. Diese kann mit Nachbarelektronen zusammen einen Chromophor bilden und verursacht die dunkle

Farbe des Restlignins. Der elementare Schwefel liegt in Form feiner Tröpfchen fein verteilt in der Schwarzlaug vor, er besteht aus langen Molekülketten oder Molekülringen.

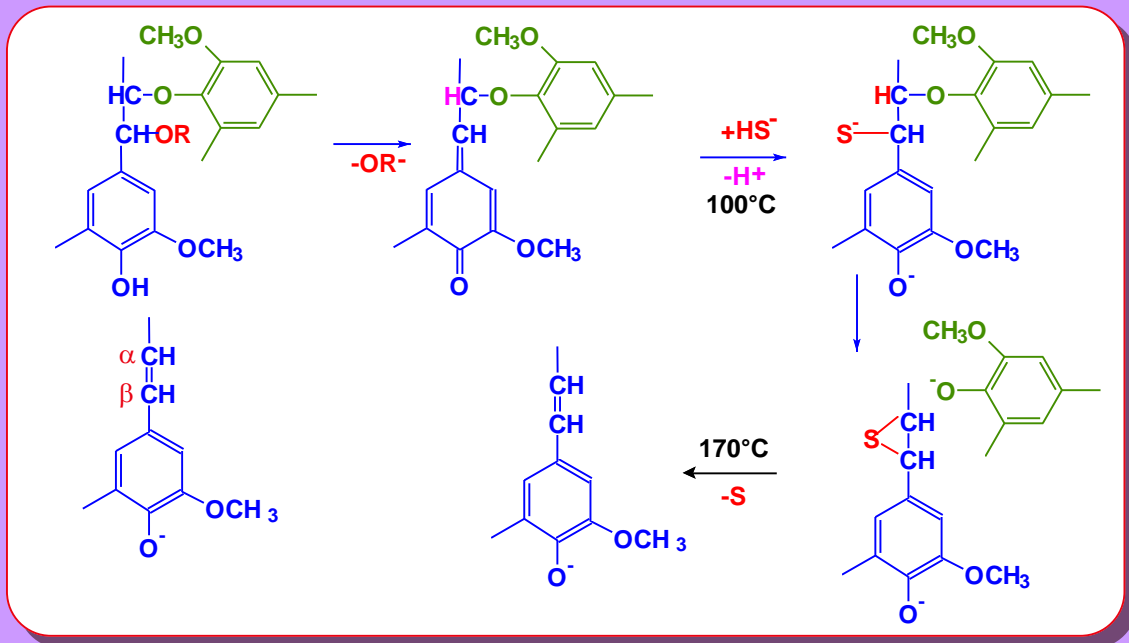
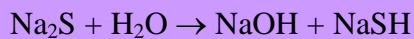


Abbildung 3: Spaltung des Lignins im Sulfataufschluss

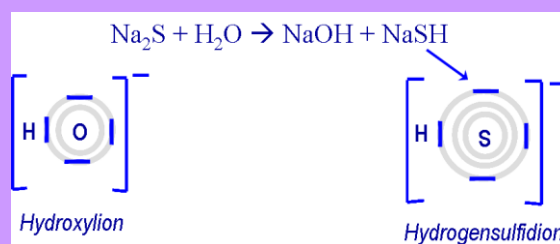
Wirksam für den Aufschluss sind sowohl NaOH als auch Na₂S. Na₂S hydrolysiert fast vollständig zu NaSH:



Daher bezeichnet man als „wirksames Alkali“ NaOH + ½ NaSH. Der Ausdruck „aktives Alkali“ entspricht NaOH + Na₂S. Das „titrierbare Alkali“ enthält noch einen Anteil von Na₂CO₃, das durch die Verbrennung und unvollständige Kaustifizierung der Ablauge in den Kreislauf der Kochflüssigkeit gelangt.

☞ Die wichtigste Reaktion des Kraft-Prozesses ist die nukleophile Spaltung des Lignins mit Hilfe des Sulfid-Anions.

Das Hydrosulfidion, das durch Hydrolyse des Sulfids entsteht, entspricht in der elektronischen Struktur der Außenschale dem Hydroxylyon.



Allerdings hat das Schwefelatom eine Elektronenschale mehr als Sauerstoff, so dass dessen Außenelektronen weiter vom Kern entfernt und dadurch weniger stark gebunden sind. Die Elektronen des Hydrogensulfidions können leichter an ein elektronenarmes Zentrum abgegeben werden (es ist „nukleophiler“). Dadurch kann SH leichter einen OR-Substituenten vom C-Atom verdrängen als OH. Durch Ablösung eines –OR von Brücken-C-Atomen im Lignin werden diese Bindungen gespalten (nukleophile Spaltung). Allgemein können Kohlenstoffatome, die durch benachbarte elektronenziehende Gruppen arm an Elektronen sind, durch negative Teilchen angegriffen werden.

Die nukleophile Spaltung ist leider auch keine Einbahnstraße, sondern nukleophile Spaltprodukte können, besonders in einer fortgeschrittenen Phase des Aufschlusses, wieder zur Kondensation der Bruchstücke führen, so dass durch einen Sulfat - Aufschluss keine vollständige Delignifizierung erreicht werden kann.

Ein Vorteil des Sulfat - Prozesses ist die relative Schonung der Hemicellulosen, die nach anfänglicher Hydrolyse durch Nebenreaktionen stabilisiert werden. Bei der hohen Reaktionstemperatur nach der Aufwärmphase werden nur mehr wenig Kohlenhydrate herausgelöst, dafür schreitet die Delignifizierung schnell voran (Abbildung 4).

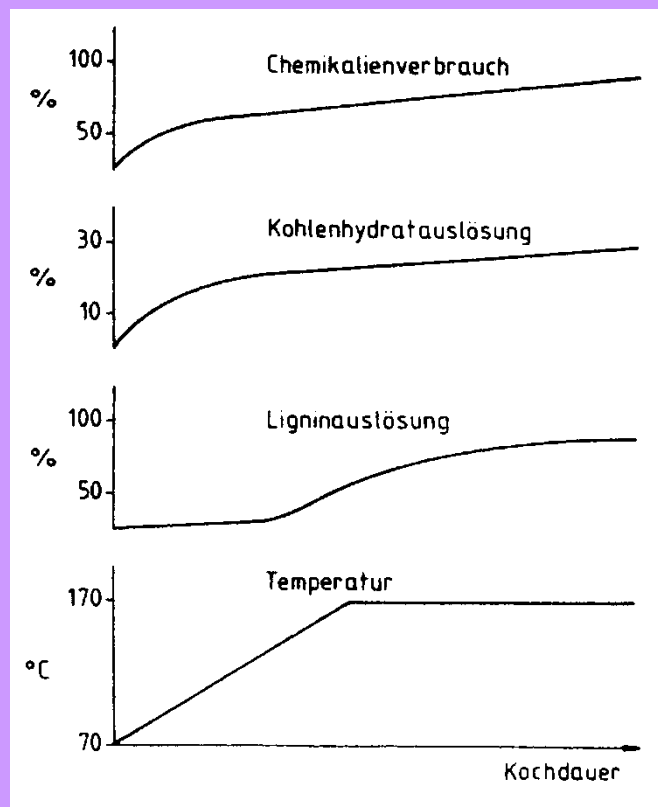


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf eines Kraft- Prozesses

Insgesamt sind die Kohlenhydrate in alkalischem Milieu stabiler als in saurem. Allerdings werden bei höheren pH-Werten auch starke Veränderungen und Abbaureaktionen an den Kohlenhydraten beobachtet (Tabelle 1)

Tabelle 1: Wirkung von Alkalien auf die Kohlenhydrat - Komponenten der Faserstoffe

Wirkung
<i>Quellung und Lösung nicht abgebauter Polysaccharide</i>
<i>Schrittweiser Kettenabbau vom Ende her (peeling reaction) bei mäßigen Temperaturen (ca. 100 °C)</i>
<i>Alkalische Hydrolyse der Acetylgruppen</i>
<i>Statistisch verlaufende alkalische Hydrolyse von glykosidischen Bindungen bei hohen Temperaturen (ca. 150 °C)</i>
<i>Abbau der Oligosaccharide und Zucker</i>

☛ **Durch die „Peeling-Reaktion“ (schrittweise Abbau von Kohlenhydraten vom Kettenende her) verliert man Ausbeute, aber wenig Festigkeit, weil der Polymerisationsgrad nicht stark erniedrigt wird.**

Die Polyosen sind leichter löslich, insbesondere in stark alkalischem Milieu und gehen daher von Anfang an zu einem höheren Anteil in Lösung. Für die Lösung ist vor allem die Salzbildung an den COOH-Gruppen verantwortlich.

Durch die Bildung von freien Säuren sinkt im Verlauf des Aufschlusses der pH-Wert, so dass die Löslichkeit der Polyosen schlechter wird und sich sogar schon gelöste Moleküle wieder auf den Fasern niederschlagen können (Re-Präzipitation = „Wieder-Ausfällung“). Sie können an der Cellulose durch Ausbildung von H-Brücken fest adsorbiert werden. Kraft – Zellstoff enthält daher meistens auf der Faseroberfläche eine Schicht von Polyosen, die im Papier zur Faser-Faser-Bindung beitragen können (Wirkung als Trockenfestmittel).

☛ **Durch Re-Präzipitation von Polyosen enthalten Kraft – Zellstoffe mehr Polyosen, insbesondere an der Faseroberfläche**

12.2.1 Vorhydrolyse - Sulfat - Verfahren

12.2.1.1 Säure - Vorhydrolyse

Will man sehr reine Zellstoffe erzeugen, die für die chemische Weiterverarbeitung zu Cellulosederivaten geeignet sind, genügt ein einfacher Sulfataufschluss nicht, sondern es müssen Maßnahmen getroffen werden, um besonders die Hemicellulosen weitestgehend entfernen zu können.

Zu diesem Zweck führt man zur Produktion von Chemiezellstoffen in einer ersten Stufe eine Vorhydrolyse der Hemicellulosen durch. Entweder durch Zusatz von Mineralsäure (vorzugsweise Schwefelsäure) oder durch Wasserdampfbehandlung bei 170°C, bei der durch Abspaltung der Acetylgruppen aus den Hemicellulosen Essigsäure gebildet wird und der pH-Wert von selbst auf ca. 4 sinkt. Bei der Vorhydrolyse wird der Polymerisationsgrad der Hemicellulosen um 30% verringert und es werden auch Bindungen zum Lignin gelöst. Bei Nadelhölzern wird in dieser Stufe 10 - 15% des organischen Materials gelöst, bei Laubhölzern 15 -20 %.

Im Hydrolysat sind wertvolle Chemikalien enthalten:

Zucker, Furfurol, Hydroxymethylfurfurol, Lävulinsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Methanol.

Die Vorhydrolyse begünstigt auch den weiteren Abbau der Polyosen im anschließenden Sulfat -Aufschluss, weil durch die saure Hydrolyse sehr viele reduzierende Kettenenden gebildet wurden, die einen Angriffspunkt für die Peeling - Reaktion bilden. Natürlich wird dadurch auch, allerdings in geringerem Maße die Cellulose betroffen, so dass zusätzliche Verluste an Ausbeute eintreten können.

Insgesamt liefert der Vorhydrolyse – Sulfat –Prozess sehr reine Cellulose (α -Gehalt 93-96%), wobei natürlich die entsprechenden Ausbeuteverluste in Kauf genommen werden müssen.

 **Durch eine vor den Kraft-Aufschluss vor geschaltete Hydrolyse (Vorhydrolyse) kann der Anteil an Polyosen verringert und ein Zellstoff mit einem sehr hohen Cellulose-Gehalt gewonnen werden.**

Abbildung 5 zeigt, dass das Vorhydrolysesulfatverfahren ähnliche Ergebnisse liefert wie ein zweistufiger Sulfitprozess.

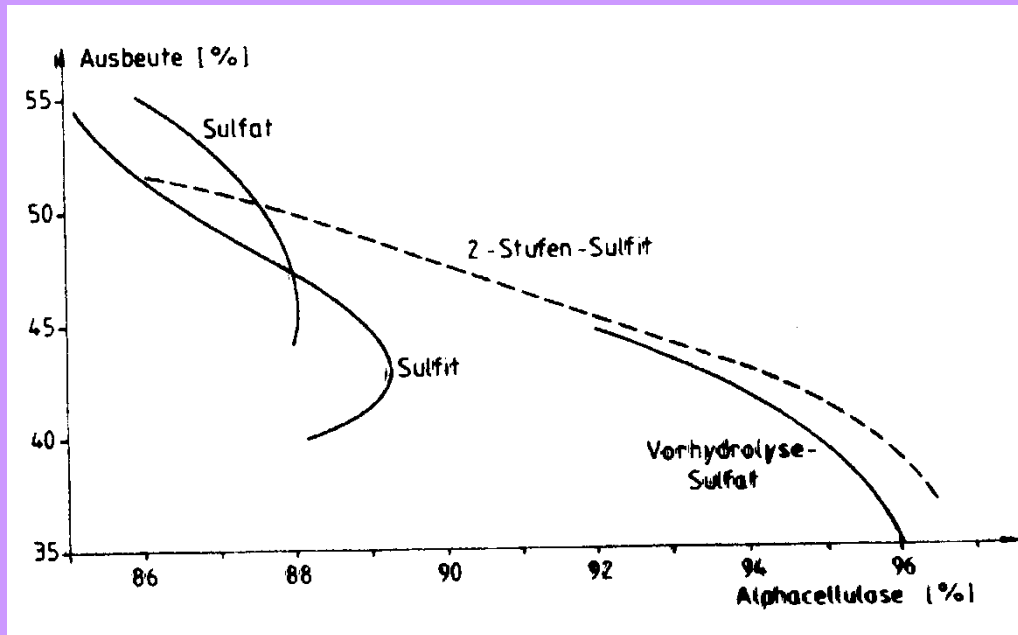


Abbildung 5: Das Vorhydrolyse-Sulfatverfahren im Vergleich zu Normalsulfat und Sulfit

12.2.1.2 Enzymatische und mikrobiologische Vorhydrolyse

12.2.1.2.1 *Enzymatische Vorbehandlung*

Durch Behandeln der Hackschnitzel mit isolierten Enzymen, die insbesondere die Xylane bevorzugt angreifen, kann man die Zugänglichkeit des Holzmaterials gegen die Kochflüssigkeit verbessern und dadurch Einsparungen bei den Kochchemikalien und bei der Aufschlusszeit realisieren.

12.2.1.2.2 *Mikrobiologische Vorbehandlung*

Anstelle von isolierten Enzymen können die angefeuchteten Hackschnitzel auch mit Sporen von Pilzen (vor allem Weißfäulepilzen) geimpft werden, die Xylanasen produzieren, was zum selben erwünschten Effekt führt.

12.2.2 Gewinnung von Chemikalien und Nebenprodukten aus Sulfatablaugen

Beim Aufschluss wird nur etwa die Hälfte des eingesetzten Rohmaterials Holz als direktes Hauptprodukt in Form des Zellstoffs gewonnen. Abbildung 6 zeigt, dass 40 bis 50% des eingesetzten Holzes schließlich als ungebleichter Zellstoff zur Verfügung steht, wobei im Aufschluss noch eine Sauerstoff-Delignifizierungsstufe („O-Bleiche“) eingeschlossen ist. Der Rest des Ausgangsmaterials findet sich zum kleineren Teil als nicht wasser-mischbareres Extraktstoffgemisch, zum größten Teil gelöst oder emulgiert in der Ablauge (Schwarzlauge) wieder. Insgesamt werden etwa 15% der Cellulose, 60% der Polyosen und 90% des Lignins gelöst.

Die Gesamtausbeute (Menge an Zellstoff, die aus dem Holz gewonnen wird) beträgt bei Fichte ca. 46 bis 48%, bei Birke 50 bis 53 %.

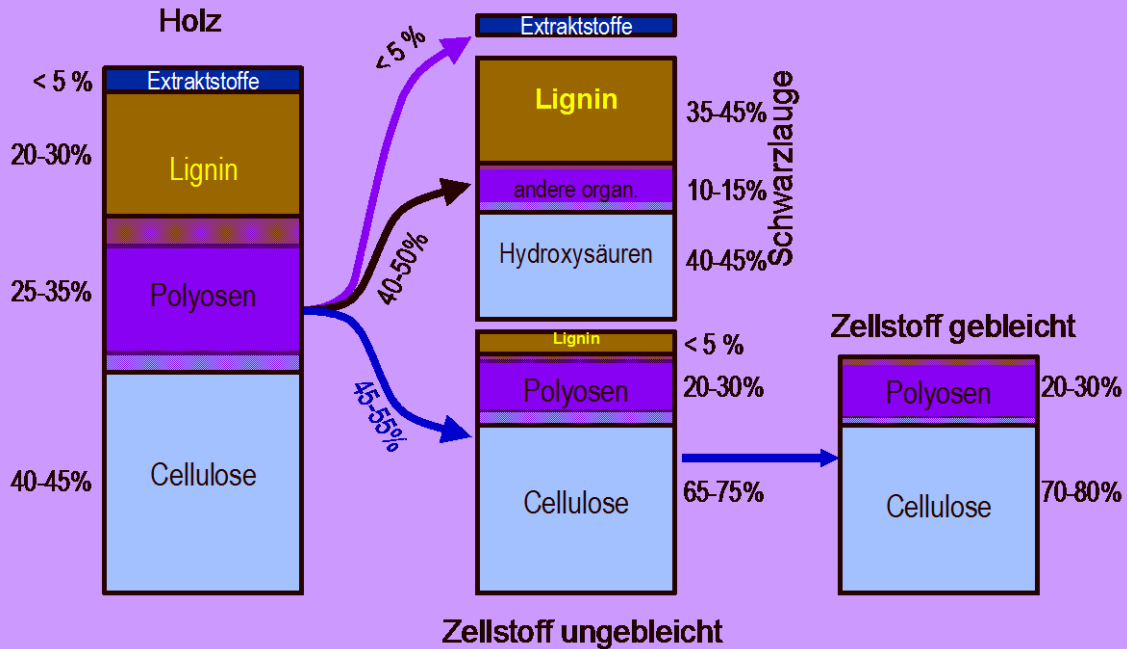


Abbildung 6: Stoffbilanz eines Kraftaufschlusses (inklusive O-Delignifizierung) und der anschließenden Bleichsequenz (angegeben sind jeweils die relativen Feststoffanteile)

Die Ablauge (Schwarzlauge) enthält den Hauptanteil des Lignins in teilweise abgebauter Form. In etwa der gleichen Menge sind auch noch Abbauprodukte der Polysaccharide (vor allem Hydroxysäuren) und niedermolekulare Spaltstücke des Lignins und anderer akzessorischer Holzbestandteile enthalten.

Aus den Ablaugen der Sulfatverfahren lassen sich z.T. noch mehr brauchbare Chemikalien und Nebenprodukte gewinnen als aus den Sulfitablaugen. Vor allem die Produkte aus den harzreichen Hölzern, die im Sulfataufschluss verarbeitet werden, sind für viele Verwendungszwecke hervorragend geeignet (Harze, Terpentin, Tallöl). Andererseits gibt es für das Sulfatlignin selbst kaum Bedarf, während sich für die aus Sulfitaufschlüssen gewonnene Lignosulfonsäure ein gewisser Markt gebildet hat.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die wesentlichen in Sulfatablaugen enthaltenen chemischen Substanzen¹.

¹ 3. Söderhjelm, L., Black liquor properties. 30 Years Recovery Boiler Co-operation in Finland, Finnish Recovery Boiler Users Association, Helsinki, 1994, p. 23.

Tabelle 2: Inhaltsstoffe einer Kraftablauge (Birke)

	Gew. %
Organische Verbindungen	78
abgebautes Lignin, mit Na und S	37.5
Isosaccharinsäuren, mit Na	22.6
Aliphatische Säuren, mit Na	14.4
Harze und Fettsäuren, mit Na	0.5
Polysaccharide	3.0
Anorganische Verbindungen	22
NaOH	2.4
NaHS	3.6
Na ₂ CO ₃ and K ₂ CO ₃	9.2
Na ₂ SO ₄	4.8
Na ₂ S ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₃ and Na ₂ S _x	0.5
NaCl	0.5
Prozessfremde Elemente (Si, Ca, Fe, Mn, Mg, etc.)	0.2

Die wichtigsten chemischen Produkte, die daraus gewonnen werden, sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Produkte aus Sulfatablaugen

Produkt	Menge [kg/t Zellstoff]
Methanol	5
Acetat	100 - 200
Kohlenhydrat - Abbauprodukte (Hydroxysäuren, Lactone, Zucker etc.)	350 - 400
Aliphatische Schwefelverbindungen	1
Terpentin	8 - 10
Tall - Öl	20 - 100
Alkalilignin	400 - 600

Das Schema der Abbildung 7 zeigt die Stufen der Aufarbeitung von Sulfatablaugen und die dabei gewonnenen Primär- und Sekundärprodukte.

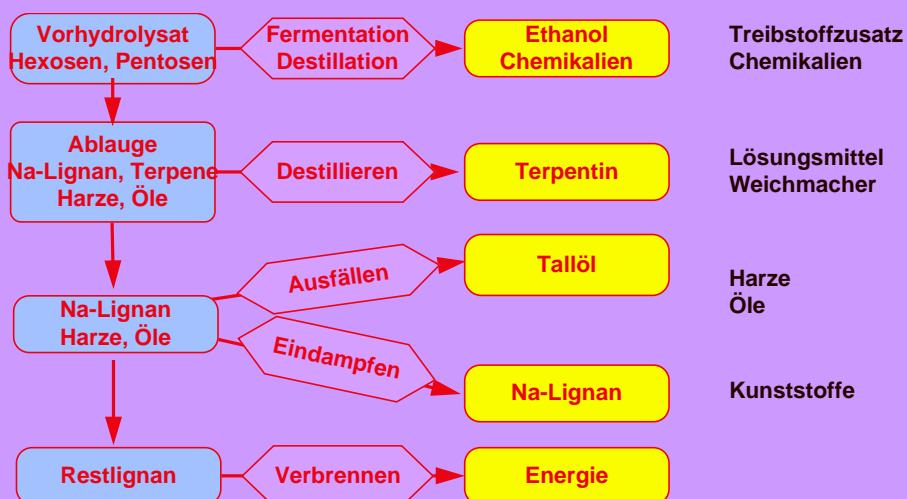


Abbildung 7: Gewinnung von Chemikalien und Nebenprodukten aus Sulfatablaugen

Das Na - Lignin kann zu verschiedenen Kunststoffen veredelt werden. Daneben fallen noch Tall - Öl², Terpentin und natürlich verschiedene Zucker an. Das Tall - Öl ist ein Gemisch aus Harz- und Fettsäuren, die durch Ansäuern aus der Ablauge ausgefällt werden können. Die Harze werden zu Papierleimungsmittel, zu Phenolharzen, zu Dispersionsmittel usw. verarbeitet. Aus den Fettsäuren werden Alkydharze, Tenside, Weichmacher etc. hergestellt.

12.2.3 Chemikalienrückgewinnung beim Sulfat – Verfahren

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit eines chemischen Aufschluss-Verfahrens ist, dass die Aufschlusschemikalien aus den Ablaugen wieder gewonnen werden können. Beim Sulfatverfahren erfolgt die Chemikalienrückgewinnung, wie schematisch in Abbildung 8 gezeigt wird.

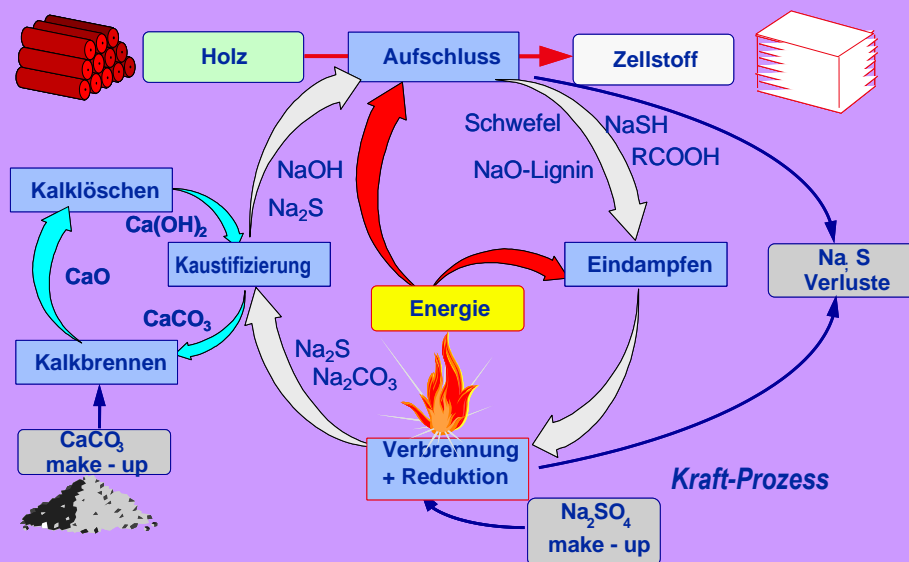


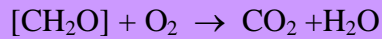
Abbildung 8: Chemikalienrückgewinnung beim Sulfatverfahren

Beim Verbrennen der Sulfat - Ablauge entsteht zunächst Natriumcarbonat und Natriumsulfid. Das Natriumcarbonat wird durch Umsetzen mit gebranntem, gelöschtem Kalk (Calciumhydroxid) in NaOH umgewandelt. In Gleichung 1 werden die dabei ablaufenden chemischen Vorgänge schematisch zusammengestellt.

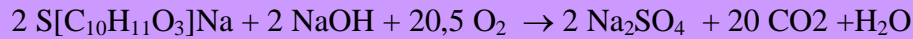
² Von schwedisch Tall = Kiefer

Gleichung 1: Chemische Vorgänge bei der Sulfat -Chemikalienrückgewinnung

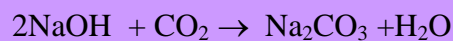
- Verbrennung der Kohlenhydrate:



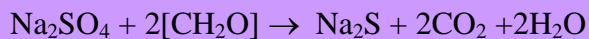
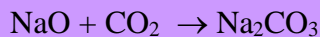
- Verbrennung der Schwefelverbindungen:



- Reduktion der Sulfate:



- Bindung des Alkalis



Der irreführende Name „Sulfat“-Verfahren“ beruht darauf, dass Natriumsulfat als Make-up-Chemikalie verwendet wird. Aus der Bezeichnung darf nicht geschlossen werden, dass Sulfat, das für den Aufschluss wirksame Agens wäre. Dies ist vielmehr das Sulfid.

12.2.4 Neuere Entwicklungen beim Kraftprozess

Sowohl der Kraft - Prozess als auch das Sulfit - Verfahren wurden immer weiter verbessert. Dies gilt nicht nur für den eigentlichen Aufschluss sondern auch die Vor- und Nachbehandlung, die Folgestufen (z.B. Bleiche) und die Rückgewinnungsprozesse. Die technische Umsetzung solcher Verbesserungen ist allerdings beim Sulfat - Verfahren viel weiter gediehen als beim Sulfit - Prozess.

12.2.4.1 Verbesserungen im Einzelnen

- Vorhydrolyse (sauer; enzymatisch)
- Katalysatorzusatz (Anthrachinon)
- Erweiterter Aufschluss über Verdrängungskochprozesse
- Einführung der Sauerstoff - Delignifizierung
- teilweise Schließung der Wasserkreisläufe
- Verbesserung der Abgasreinigung
- Möglichkeit der chlorfreien Bleiche

12.2.4.2 Anthrachinon - Verfahren

Ein Anthrachinon - Zusatz (Formel: Abbildung 9) hat zwei wesentliche Vorteile: zum einen ist es ein sehr wirksamer Katalysator für die Sulfolyse des Lignins, zum andern stabilisiert es die Polysaccharide. Dazu genügt schon eine Menge von weniger als 1%.

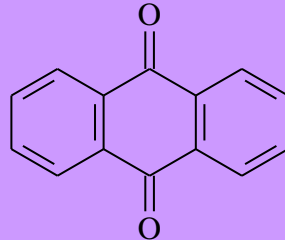


Abbildung 9: Anthrachinon

Der Mechanismus, nach dem Anthrachinon wirkt, ist in seinen Einzelheiten noch nicht geklärt, am wahrscheinlichsten ist folgende Wirkungsweise:

Das Anthrachinon wirkt als mildes Oxidationsmittel und wird z.B. von Aldehyd - Gruppen zu Anthrahydrochinon reduziert. Es bildet eine Additionsverbindung mit dem reduzierenden Kettenende und verhindert dadurch dessen Oxidation zur Zuckersäure und den anschließenden Abbau.

Das Anthrahydrochinon - Anion ist ein sehr wirksames Nukleophil und kann wie das HS^- -Ion die Ligninspaltung initiieren. Durch die beim Sulfat - Prozess aus den eingesetzten Hydrogensulfid- entstehenden Sulfidionen wird das Anthrahydrochinon wieder zum Anthrachinon oxidiert.

☞ Anthrachinon ist ein wirksamer Katalysator für die nukleophile Spaltung und beschleunigt den alkalischen Aufschluss.

Anthrachinon kann nicht nur im Sulfat- Verfahren, sondern auch im Soda - Prozess und im alkalischen Sulfit - Aufschluss vorteilhaft eingesetzt werden. Die Chemikalie kann jedoch bisher nicht wieder gewonnen werden und geht verloren.