

13 Sulfit – Aufschluss

Der Sulfit – Aufschluss ist das historisch älteste Verfahren, nach dem aus Holz Zellstoff gewonnen wird. Dabei wird das Lignin des Holzes sulfoniert und gespalten, so dass in Wasser lösliche Bruchstücke entstehen, die aus dem Holz und den verholzten Fasern herausgelöst werden können. Es entsteht ein ligninarmer Faserstoff, der in der Regel noch anschließend gebleicht wird.

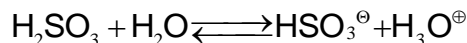
13.1 Grundlagen des Sulfit-Aufschlusses

13.1.1 Wirksame Agenzien in der Aufschlussflüssigkeit (Kochsäure bzw. Kochlauge)

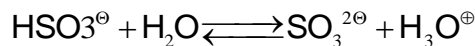
Das wirksame Agens aller Sulfitverfahren ist SO_2 , das in Wasser als H_2SO_3 vorliegt und mit den dissoziierten Anionen HSO_3^\ominus und $\text{SO}_3^{2\ominus}$ im Gleichgewicht steht.

Die schwefelige Säure ist zweibasisch und kann daher in Abhängigkeit von der Hydroniumionen-Konzentration in der wässrigen Lösung in zwei Stufen dissoziieren

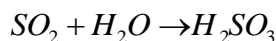
1. Stufe:



2. Stufe

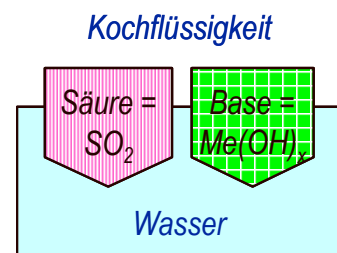


Die Kochsäure oder Kochlauge wird durch Einleiten von SO_2 in Wasser oder wässrige Lauge (Base) erzeugt.



Die in der Kochsäure wirksamen Verbindungen sind SO_2 , HSO_3^\ominus , $\text{SO}_3^{2\ominus}$ die je nach pH in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen.

Der pH - Wert dieser Kochflüssigkeit kann bei der Herstellung je nach Variation des Verfahrens durch das Mengen-Verhältnis Säure zu Base zwischen stark sauer bis stark basisch eingestellt werden.



Man unterscheidet verschiedene Varianten, die sich sowohl im Arbeits-pH-Bereich als auch in der Art der eingesetzten Base unterscheiden:

Saurer Sulfitaufschluss

Base Calcium [CaO bzw. Ca(OH)_2]

Bisulfitaufschluss

Base Magnesium [MgO bzw. Mg(OH)_2]

Neutraler Sulfitaufschluss

Base Magnesium oder Ammonium [NH₃ bzw. NH₄OH]

Alkalischer Sulfitaufschluss

Base Natrium [NaOH]

Anthrachinon katalysierter Sulfitaufschluss

Base meistens Natrium, mit und ohne Zusatz von Lösungsmittel (Methanol)

ASAM-Verfahren

Durch Einleiten von SO₂ in Wasser entsteht zunächst schwefelige Säure, die z.T. als H₂SO₃ z.T. als SO₂ - Hydrat (SO₂ - Moleküle, die von einem Mantel von Wassermolekülen umgeben sind) vorliegt. Bei Zusatz von Lauge (oder alternativ beim direkten Einleiten von SO₂ in Lauge bildet sich das Hydrogensulfit (Bisulfit), bei einem Laugenüberschuss das Sulfit (siehe Abbildung 1)

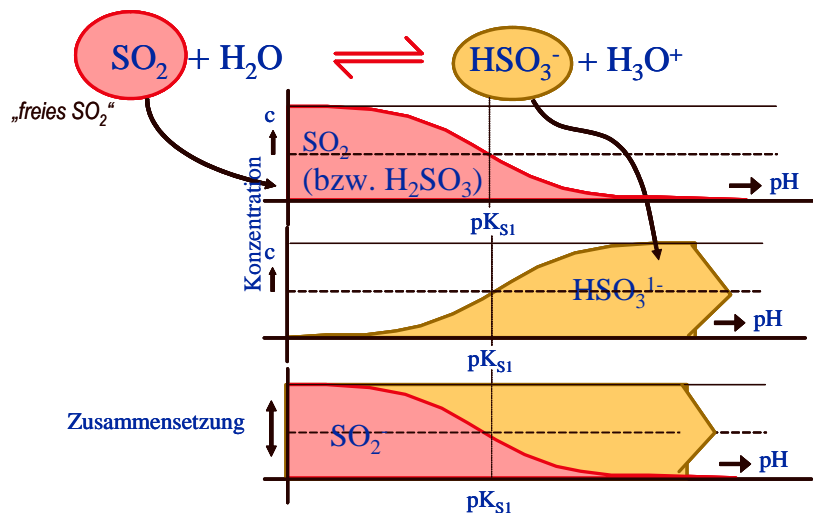
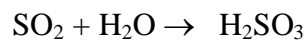


Abbildung 1: Sulfit- und Hydrogensulfitionen in einer Kochsäure bei mittleren pH-Werten

Bei sehr niedrigem pH-Wert wird die Dissoziation der Säure weiter zurück gedrängt. Hier ist das wirksame Agens gelöstes SO₂.

Gleichung 1: Wirksame Agenzien in der Sulfit - Kochlauge



(Me = ein bestimmtes basische Kation Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺)

Als Basen können NaOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, und NH₃ eingesetzt werden.

Das ursprüngliche Sulfit -Verfahren bezieht sich auf die Variante des sauren Calcium - Bisulfit Aufschlusses. Dieses ist auf stark saure Bedingungen beschränkt, weil bei pH – bei Werten über 2,8 Calciumbisulfit aus der Lösung ausfällt, weil das Salz unter diesen Bedingungen nicht löslich ist.

Magnesiumsulfit ist wesentlich besser löslich als Calciumsulfit und fällt erst bei pH-Werten von > 6,5 aus. Daher kann man bei Verwendung von Mg bei nur schwach saurem pH arbeiten.

In einer Lösung (=Kochsäure), die SO₂ und eine lösliche Base (NaOH oder NH₄OH) enthält, fällt kein Sulfit aus. Es bilden sich je nach pH - Wert verschiedene Ionen. Die Konzentrationen dieser beteiligten Ionensorten sind in Abbildung 2 für die wichtigsten Varianten des Sulfit - Aufschlusses dargestellt:

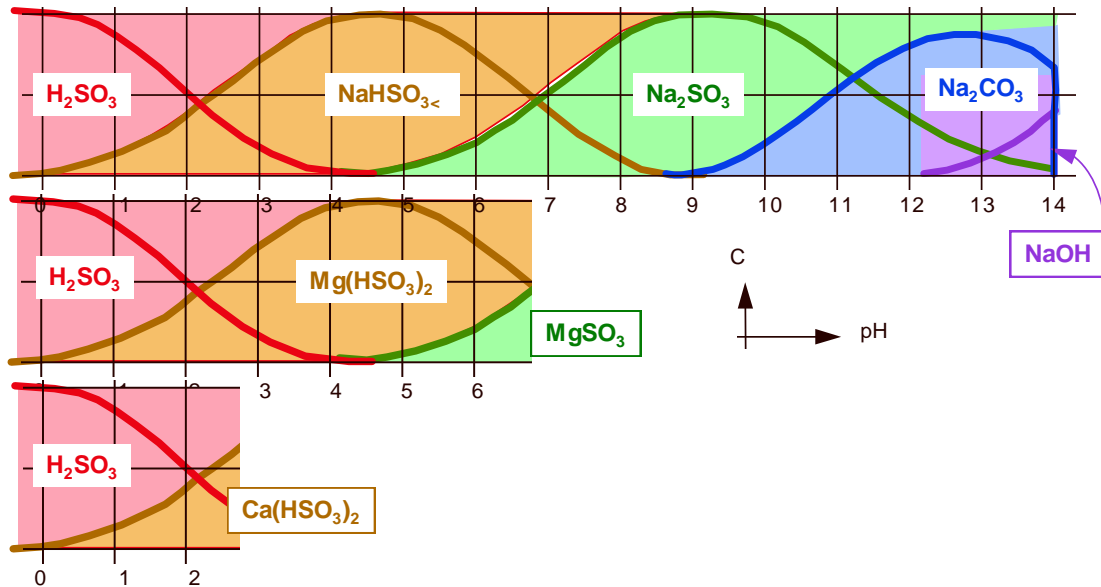
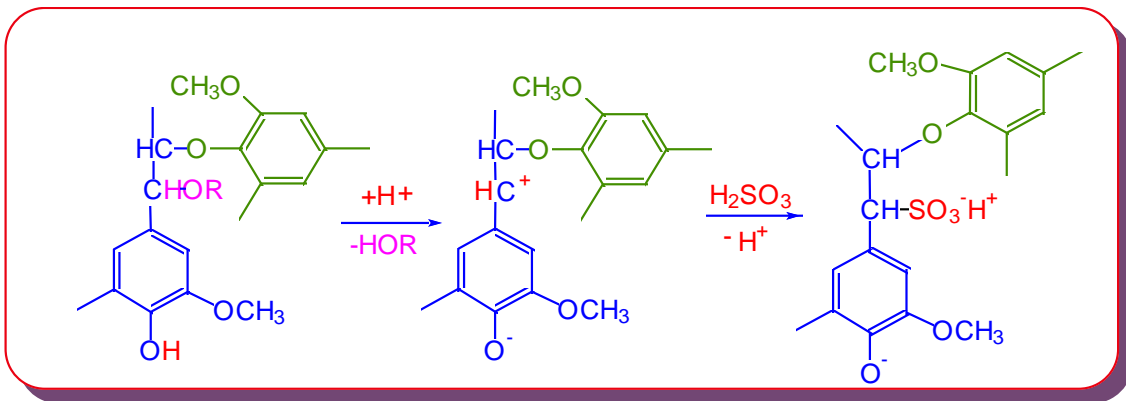


Abbildung 2: Konzentration der verschiedenen Salze und der sie konstituierenden Ionensorten in der Sulfit – Kochsäure

13.1.2 Reaktionen zur Löslichmachung (Solubilisierung) des Lignins

Die Hauptreaktion besteht in einer Sulfonierung des Phenylpropanskeletts des Lignins (siehe Abbildung 3)

Abbildung 3: Sulfonierung des Lignins beim Sulfitaufschluss



Durch die Sulfonierung wird das Lignin wesentlich hydrophiler, aber noch nicht löslich. Durch die weitere Einwirkung von SO₂ können, insbesondere bei neutraler Fahrweise,

aber auch Phenoletherbrücken gespalten werden. In einem zweiten Schritt kann auch noch die endständige CH_2O -Gruppe abgehen. Der Mechanismus dieser Reaktion wird in Abbildung 4 gezeigt.

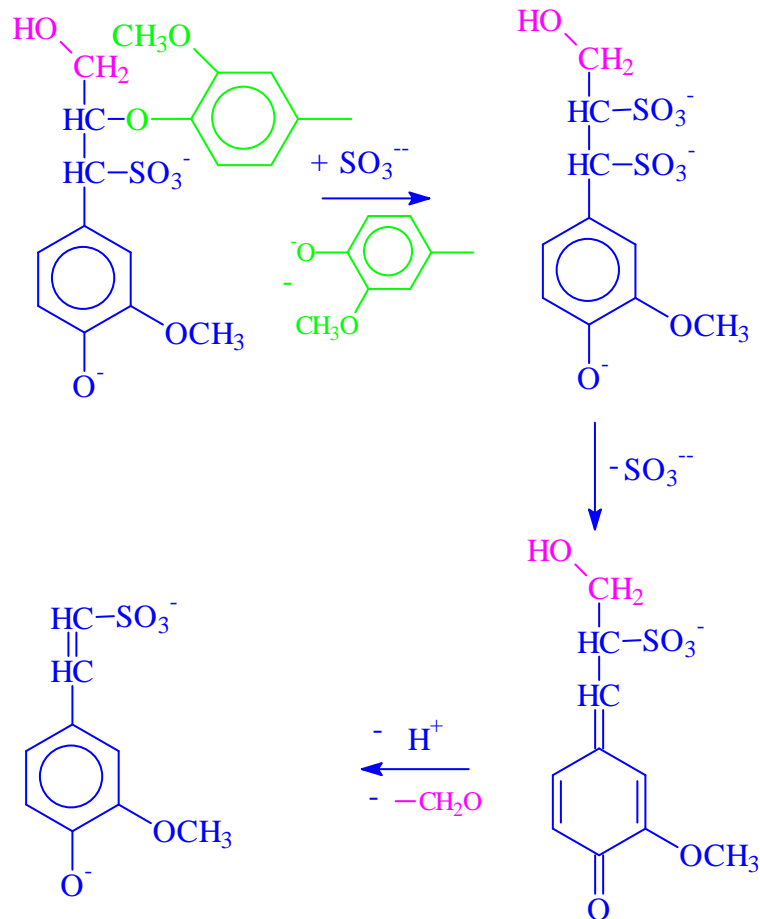


Abbildung 4: Spaltungsreaktion beim Neutralsulfitaufschluss

Alle polymeren Stoffe sind allgemein umso schlechter löslich, je höher ihre Molmasse ist. Die durch die Spaltungsreaktionen entstehenden kleineren Bruchstücke des Lignins sind daher auch besser löslich als das native Lignin. In den Bruchstücken sind auch schon Vernetzungen gelöst worden. Dadurch, dass sie eine weniger vernetzte und verzweigte Molekülstruktur aufweisen, sind sie ebenfalls besser löslich.

13.1.3 Abbaureaktionen an den Polysacchariden

Leider sind auch die Polysaccharide in saurer Lösung nicht sehr beständig und können abgebaut werden. Das Formelschema für den sauren Polysaccharidabbau in Abbildung 5 zeigt, dass der erste Schritt in einer Protonierung der Etherbrücken (Anlagerung von H^+) zwischen den Monosaccharidbausteinen ist. Die Etherbindung löst sich dann leicht, es entsteht dabei eine Hydroxylgruppe und ein Carbeniumion (ein Ion mit einem Kohlenstoffatom, dem ein Elektron fehlt und daher positiv geladen ist). An dieses positive Zentrum lagert sich schnell ein elektronenreiches Hydroxidion an und neutralisiert die positive Ladung. Insgesamt werden für jede Spaltung ein Proton und

ein Hydroxid verbraucht, die aus einem Wasser entstanden sind. Die Spaltung geschieht also im Endeffekt durch Wasseranlagerung (Hydrolyse), die Säure wirkt nur katalytisch.

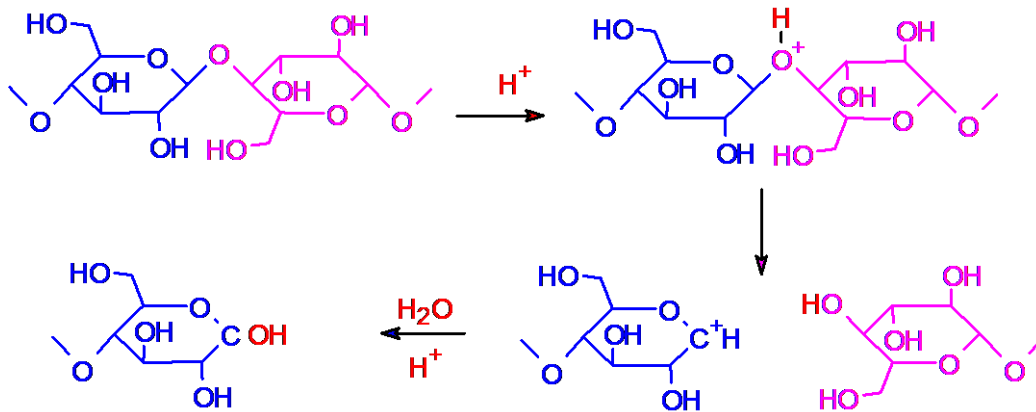


Abbildung 5: Säureabbau der Polysaccharide

Unter sauren Bedingungen haben alle Etherbrücken die gleiche Chance gespalten zu werden, welche Brücke angegriffen wird, hängt nur vom Zufall ab (statistische Spaltung).

Dadurch entstehen aus einer einzigen langen Polysaccharidkette mehrere ziemlich kurze Ketten (siehe Veranschaulichung in Abbildung 6).



Abbildung 6: Entstehung kurzer Ketten durch statistischen Abbau

Dieser Säureabbau hat recht unangenehme Folgen, weil durch den Celluloseabbau die Faserwand an Festigkeit einbüßt, was sich dann im Papier negativ auf die Festigkeit, vor allem auf Weiterreiß- und Berstfestigkeit auswirkt. Die kurzen Molekülketten können mit Nachbarketten viel weniger starke Bindungen über H-Brücken aufbauen, als lange Ketten. Dadurch ist die Cellulose und damit die Fasern nicht mehr so reißfest (siehe Abbildung 7).

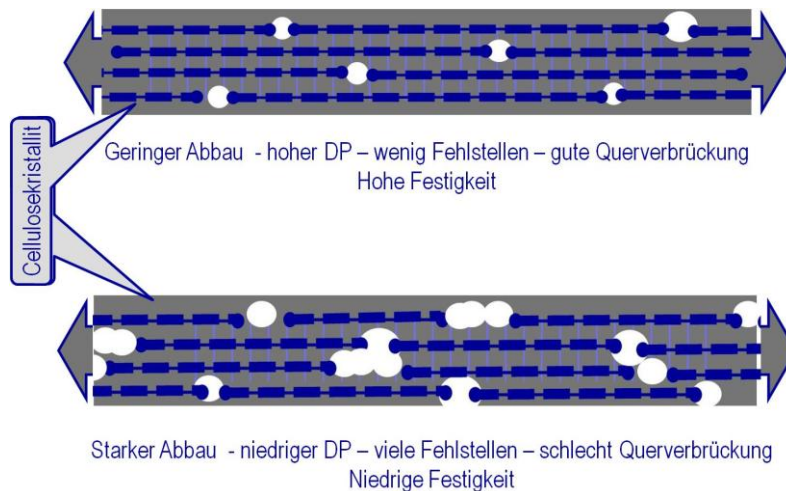


Abbildung 7: Einfluss des Polymerisationsgrads der Cellulose in der Zellwand auf die Faserfestigkeit

13.2 Einstufige Sulfit - Aufschlussverfahren

13.2.4 Saures Sulfitverfahren

Der saure Sulfit - Aufschluss wird mit einem großen Überschuss an SO_2 bei pH -Werten von 1,2 - 1,8 durchgeführt. In diesem stark sauren Milieu werden auch die Hemicellulosen hydrolysiert und man erzielt sehr reine Zellstoffe.

Je nach der eingesetzten Base verläuft der Aufschluss unterschiedlich und liefert Zellstoffe verschiedener Qualität:

Magnesium als Base schont die Polyosen und begünstigt die Reaktion am Lignin, dieses Verfahren führt daher zu den höchsten Ausbeuten und zu sehr hellen Zellstoffen. Allerdings braucht die Delignifizierung auch länger und man muss länger kochen und bei höherer Temperatur arbeiten.

Natrium als Base liefert sehr starke gut aufgeschlossene Zellstoffe. Ammonium gestattet einen sehr schnellen Aufschluss, die erhaltenen Zellstoffe sind jedoch dunkel und nicht direkt verwendbar.

Calcium als Base liefert die schwächsten Zellstoffe und ist außerdem verfahrenstechnisch nicht leicht zu handhaben, weil es leicht ausfällt. Trotzdem wurde gerade diese Variante bis nach dem zweiten Weltkrieg fast ausschließlich verwendet, weil die Ausgangschemikalien Kalk und Schwefel sehr billig sind. Man hat diese Verbindungen daher zunächst auch nicht wieder gewonnen, sondern die Reaktionsprodukte direkt in die Flüsse geleitet. Da man heute aus Umweltgründen ohnehin gezwungen ist, die Chemikalien wieder zu gewinnen, spielt der Preis der Ausgangsprodukte eine geringere Rolle und der Calcium - Sulfit - Aufschluss wird kaum mehr angewandt.

Die saure Fahrweise hat den wesentlichen Vorteil, dass das Lignin praktisch vollständig sulfoniert und eine Rekondensation weniger wahrscheinlich wird. Dazu ist allerdings auch die Base wichtig. Reines SO_2 kann nämlich auch radikalische Prozesse im Lignin initiieren die dann ein stark kondensiertes, dunkles und praktisch kaum mehr löslich zu machendes Restlignin erzeugen (diesen Vorgang nennt man Schwarzkochung). Bei einem Überschuss von SO_2 bereiten insbesondere phenolische Verbindungen z.B. aus Tanninen, wie sie im Kernholz vorkommen, größere Schwierigkeiten, weil diese mit dem Lignin kondensieren können. Auch Harzsäuren sind im sauren Milieu nicht löslich, daher sind harzreiche Hölzer nicht bei niedrigem pH -Wert aufschließbar.

13.2.5 Bisulfitverfahren

Im Bisulfitverfahren wird eine ungefähr äquivalente Menge von SO_2 und Lauge eingesetzt und damit bei einem schwach sauren pH - Wert von 3,5 bis 5,5 gearbeitet. Calcium kann in diesem pH - Bereich nicht eingesetzt werden, es wird fast ausschließlich Magnesium verwendet. (*Magnefit - Verfahren*)

Im schwach sauren Milieu werden die Acetylgruppen der Glucomannane bevorzugt abgespalten und die verseiften Polyosen können sich fest mit der Cellulose verbinden, so dass eine höhere Ausbeute erzielt wird.

13.2.6 Neutralsulfit

Diese Verfahren wird auch NSSC (Neutral Sulfit Semi Chemical) genannt, weil nur ein sogenannter Halbzellstoff erzeugt werden kann, der noch einen hohen Ligningehalt besitzt. Durch den chemischen Aufschluss können die Fasern nur unvollständig getrennt werden, so dass die Halbstoffe anschließend intensiver defibrilliert werden müssen. Solche Zellstoffe werden vor allem in der Wellpappenproduktion für die Mittellagen verwendet.

Im Neutralen reagieren alle Komponenten sehr langsam und unvollständig. 50 - 75% des Lignins und 60 - 80 % der Hemicellulose bleibt im Zellstoff.

Als Basen werden überwiegend Natrium und Ammonium eingesetzt.

13.2.7 Alkalisches Sulfit Verfahren

Dieser Kochprozess verläuft bei pH - Werten zwischen 9 und 13, fast ausschließlich mit Natrium als Base. In Bezug auf Rohmaterial und Zellstoff - Eigenschaften ähnelt er dem Sulfatprozess hat aber den Vorteil einer besseren Umweltverträglichkeit, weil er weniger unangenehm riecht. Allerdings ist die Chemikalien - Rückgewinnung nicht so einfach und das Verfahren insgesamt technisch aufwendig.

13.3 Mehrstufen Sulfit Prozesse

Da jeder pH - Bereich des Aufschlusses unterschiedliche Vor- und Nachteile aufweist, liegt es nahe, den Gesamtprozess in mehrere Stufen zu gliedern, die jeweils bei einem anderen pH - Wert durchgeführt werden. Am besten benutzt man dazu Natrium als Base, weil dessen Salze bei jedem pH - Wert löslich sind.

Durch eine geschickte Kombination der Prozessvarianten kann man deren spezifische Nachteile vermeiden und deren Vorteile erhalten kann. Dieses scheinbare Wunder erreicht man dadurch, dass man in der ersten Stufe eine Komponente A bevorzugt entfernt oder deren reaktive Stellen blockiert, die unter den sonst wirksameren Bedingungen der Stufe B Schwierigkeiten bereiten würden.

Der verbreitetste *Stora* - Prozess führt die ersten Schritte im Neutralen durch und erhöht erst dann die SO_3 - Konzentration. Durch die bevorzugte Sulfonierung des Lignins in der (ansonsten durch weniger Spaltungsreaktionen nicht sehr wirksamen) neutralen Stufe werden die reaktiven Stellen blockiert, so dass in der zweiten Stufe Rekondensation vermieden wird,

Ein anderer Zweistufenprozess beginnt ebenfalls in einer schwach sauren Bisulfitstufe und führt die End-Delignifizierung bei hohem pH - Wert durch. Dadurch kann man Hemicellulosen und Extraktstoffe besser entfernen, andererseits ist die Sulfonierung insgesamt effektiver als bei rein alkalischer Fahrweise.

13.3.8 Anthrachinon Sulfit Verfahren

Ein Nachteil der alkalischen Fahrweise im Sulfit - Prozess ist die langsame Delignifizierung. Daher bedeutete es einen erheblichen Fortschritt, dass man mit Anthrachinon einen wirksamen „Katalysator“ für die Ligninsolubilisierung im alkalischen Milieu gefunden hat. Die Hauptwirkung des Anthrachinons beruht weniger auf einer direkten Beschleunigung der Ligninreaktionen, sondern überwiegend auf einer Stabilisierung der Kohlenhydrate gegen alkalischen Abbau. Dadurch kann man eine höhere Temperatur beim Aufschluss anwenden, so dass dieser dann auch schneller abläuft.

13.3.9 Vor- und Nachteile der verschiedenen Varianten des Sulfit - Verfahrens

Zusammenfassend können die verschiedenen Varianten der Sulfit-Prozesse vergleichend beurteilt werden (siehe Tabelle 1).

Welches Verfahren für eine bestimmte Aufgabe gewählt wird, hängt von den spezifischen Anforderungen an das Produkt, die Rohstoffbasis, die Umweltbelange und die Ökonomie ab.

Tabelle 1: Varianten des Sulfit - Verfahrens im Vergleich

<i>Verfahren</i>	<i>Vorteile</i>	<i>Nachteile</i>
Saures Sulfitverfahren	geeignet für Chemiezellstoffe (wenige Hemicellulosen) Probleme mit phenolischen Bestandteilen der Rinde und des Kernholzes	niedrige Ausbeute, Gefahr von Schwarzkochung bei Calcium keine Chemikalienrückgewinnung
Bisulfitverfahren	gute Chemikalienrückgewinnung bei Magnesium gute Ausbeuten, gute helle Papierzellstoffe	keine Chemiezellstoffe höhere Kochtemperaturen höheres Restlignin, daher höhere Anforderungen an Bleiche
Neutralsulfit	hohe Ausbeute	niedriger Reinheitsgrad des Zellstoffs starke Nach - Defibrillierung notwendig
Alkalisches Sulfit Verfahren	keine Beschränkung im Rohmaterial gut bleichbare Zellstoffe	schwierigere Chemikalien - Rückgewinnung
Mehrstufen Sulfit Prozesse	sehr anpassungsfähig	technisch kompliziert
Anthrachinon Sulfit Verfahren	gute Ausbeute, kurze Reaktionszeiten, fester Zellstoff	hoher Restligningehalt

Einzelheiten der verschiedenen Prozessvarianten können der Tabelle 2 entnommen werden.

13.4 ASAM - Verfahren

Dieser Prozess kombiniert alle Tricks der Zellstoffkochung. Es handelt sich grundsätzlich um einen alkalischen Sulfitprozess mit Anthrachinon und Methanolzusatz. Der Bezeichnung „ASAM“ steht für Alkali-Sulfit-Anthrachinon-Methanol.

Dadurch kann man alle Vorteile der Sulfat-, Sulfit- und Organosolv - Verfahren nutzen und Zellstoffe mit vergleichbaren mechanischen Eigenschaften zu Sulfatzellstoffen erzeugen. Dabei lassen sich auch niedrige Restligningehalte, verbunden mit optimaler Bleichbarkeit, wie sie für Sulfitzellstoffe typisch sind, erzielen.

Tabelle 2: Daten verschiedener Sulfit - Prozesse

<i>Verfahren</i>	<i>pH-Bereich</i>	<i>Base</i>	<i>Aktives Reagens</i>	<i>Kochtemperatur ; °C</i>	<i>Kochzeit; min</i>	<i>Ausbeute ; %</i>	<i>Besondere Anwendungen</i>
<i>Saures Sulfit</i>	1-2	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	SO ₂ *H ₂ O, H ⁺ , HSO ₃ ⁻	125-143	180-420	40-50	Chemiezellstoff; Tissue, Graphische Papiere
<i>Bisulfit</i>	3-5	Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	H ⁺ , HSO ₃ ⁻	150-170	60-180	50-65	Graphische Papiere
<i>Neutralsulfit (NSSC)</i>	5-7	Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ ; SO ₃ ²⁻	160-180	25-180	75-90	Wellpappe
<i>AQ-Sulfit (NS-AQ; AS-AQ)</i>	9-13	Na ⁺	SO ₃ ²⁻	170-175	150-240	55-65	Kraft-ähnlicher Zellstoff
<i>Alkalisulfit</i>	9-13,5	Na ⁺	SO ₃ ²⁻ ; OH ⁻	160-180	180-300	45-60	Kraft-ähnlicher Zellstoff
<i>Zweistufige Sulfitverfahren</i>							
<i>Stora</i>							
<i>1.Stufe</i>	6-8	Na ⁺	HSO ₃ ⁻ ; SO ₃ ²⁻	135-145	126-360		
<i>2.Stufe</i>	1-2		SO ₂ *H ₂ O; H ⁺ ; HSO ₃ ⁻	125-140	120-240	50-60	Fettdichte Papiere
<i>Sivola</i>							
<i>1.Stufe</i>	3-4	Na ⁺	HSO ₃ ⁻ ; H ⁺	140-150			
<i>2.Stufe</i>	7-10		SO ₃ ²⁻	160-180	60-180	35-45	Chemiezellstoff

13.4.10 Einfluss der Verfahrensparameter auf die Faserstoffeigenschaften

Für alle Verfahrensvarianten gilt, dass man immer einen optimalen Punkt anstrebt, bei dem bei höchst möglicher Delignifizierung ein möglichst geringer Abbau der Kohlenhydrate in Kauf genommen werden muss. Entscheidend sind immer auch die Kochtemperatur und der erreichte Aufschlussgrad. Diese Zusammenhänge sollen für das Magnesiumbisulfid – Verfahren dargestellt werden. Man findet aber auch bei den anderen Verfahrensvarianten ähnliche Tendenzen.

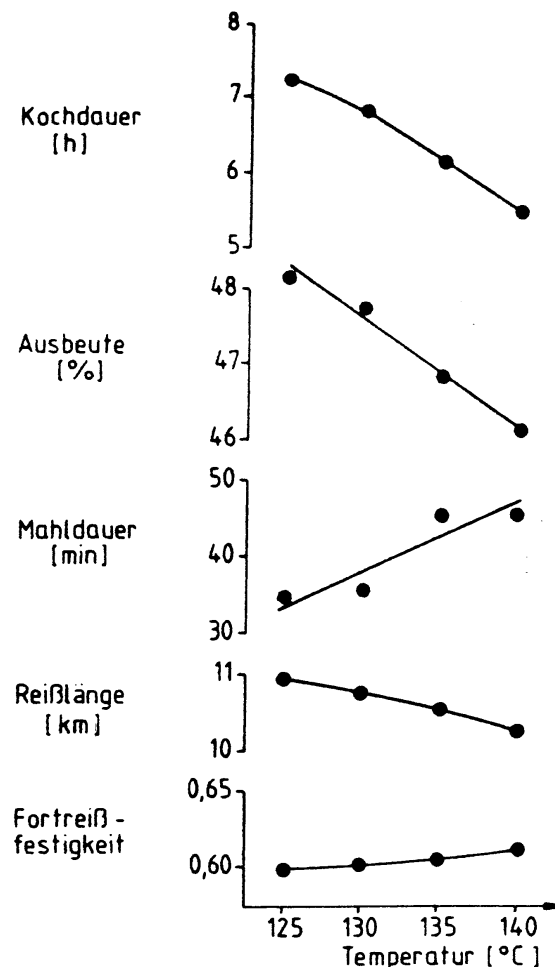


Abbildung 8: Einfluss der Aufschlussstemperatur auf die notwendige Kochdauer, die Ausbeute und die mechanische Eigenschaften der erzielten Faserstoffe

Je länger man kocht, desto mehr Lignin wird natürlich entfernt, aber desto mehr Kohlenhydrate werden auch abgebaut und herausgelöst. Dabei werden bevorzugt die Polyosen hydrolysiert, so dass mit fortschreitendem Aufschlussgrad der relative Anteil der Glucose ansteigt und der Gehalt an anderen Zuckern sinkt (siehe Abbildung 8).

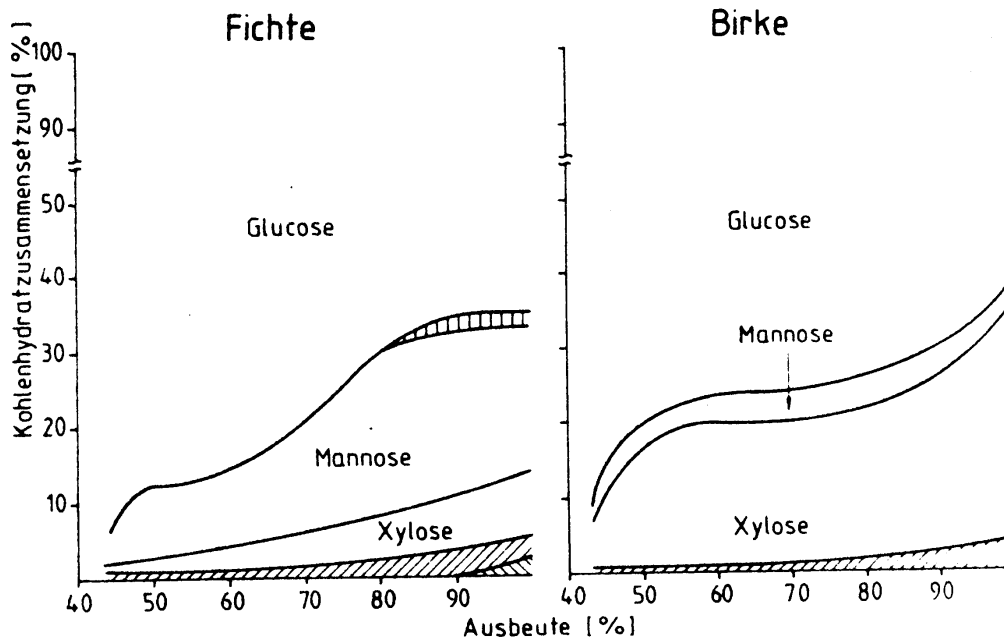


Abbildung 9: Kohlenhydratzusammensetzung von Zellstoffen in Abhängigkeit von der Ausbeute des Aufschlusses

Auch wenn in den ersten Phasen des Aufschlusses noch keine Cellulose in Lösung geht, so wird diese doch schon durch Hydrolyse geschädigt und der Polymerisationsgrad sinkt kontinuierlich. Auch die Hemicellulosen, die ursprünglich schon eine deutlich niedrigeren DP haben als die Cellulose werden weiter abgebaut. Sie gehen sehr schnell in Lösung, während Cellulose erst gelöst wird, wenn der DP kleiner als ca. 500 geworden ist. Diese Zusammenhänge werden in Abbildung 9 erkennbar.

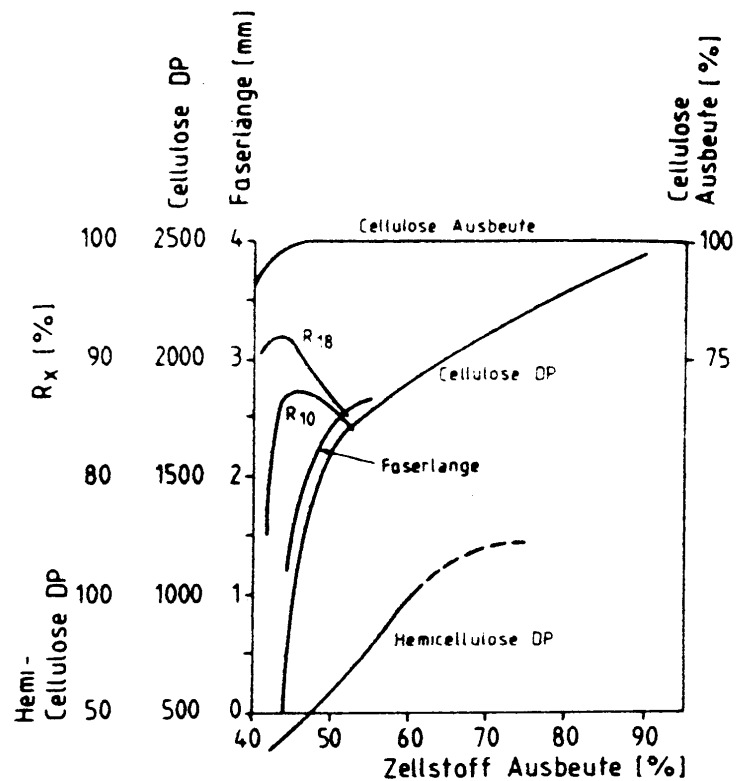


Abbildung 10: Veränderungen der Polysaccharide während des Sulfitaufschlusses

13.5 Chemikaliengewinnung aus Sulfit – „Ablaugen“ (eigentlich Absäuren)

Jede chemische Produktion ist im Prinzip eine Kuppelproduktion, d.h. es wird nie nur ein einziges Produkt allein gewonnen, sondern es fallen immer auch Nebenprodukte an. Handelt es sich um nützliche Nebenprodukte, können diese einen nennenswerten Beitrag zur Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens beisteuern. Umgekehrt verschlechtert sich die Gesamtsituation wesentlich, wenn Nebenprodukte entstehen, die keinen Marktwert haben und unverkäuflich sind. Es entstehen dann noch zusätzlich Entsorgungskosten.

Bei der Zellstoffherstellung wird nur zwischen ein Drittel bis maximal zwei Drittel des Ausgangsproduktes für das Hauptprodukt genutzt. Der Rest des eingesetzten Materials fällt in Form von Nebenprodukten an, die in der verbrauchten Säure („Ablauge“) gelöst sind. Das Gesamt-Verfahren wird umso günstiger, je mehr diese Nebenprodukte als nützliche Verbindungen gewonnen werden können. Die Ablauge des Holzaufschlusses enthält mindestens 50% der ursprünglichen Holzsubstanz. Im Prinzip handelt es sich hier um eine chemische Rohstoffquelle ersten Ranges, von der heute aus ökonomischen und traditionellen Gründen noch viel zu wenig Gebrauch gemacht wird.

Die Sulfitablaugen enthalten eine große Anzahl organischer Stoffe (siehe Tabelle 3: Zusammensetzung der Sulfitablaugen)

Tabelle 3: Zusammensetzung der Sulfitablaugen

<i>Produkt</i>	<i>Menge [kg/t Zellstoff]</i>
<i>Methanol</i>	7-10
<i>Essigsäure</i>	30 - 90
<i>Ameisensäure</i>	0,5 - 1
<i>Formaldehyd</i>	2 -6
<i>Furfurol</i>	5-6
<i>Sulfonsäuren und Aldonsäuren von Zuckern</i>	150 - 250
<i>verschiedene Zucker</i>	200 - 400
<i>Cumole</i>	0,3 - 1
<i>Lignosulfonate</i>	600 - 800

13.5.11 Gewinnung von nützlichen Nebenprodukten

Aus den Sulfitablaugen lassen sich nach dem in Abbildung 11 gezeigten Schema eine Reihe von Chemikalien als Nebenprodukte isolieren, die z.T. auch als Rohstoffe für die Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie dienen können.

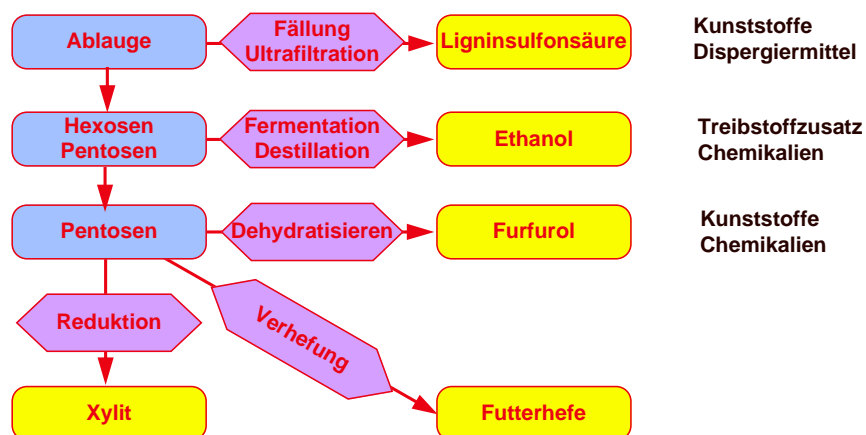


Abbildung 11: Chemikaliengewinnung aus Sulfit - Abblaugen

13.5.12 Chemikalienrückgewinnung

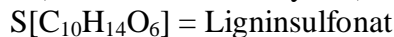
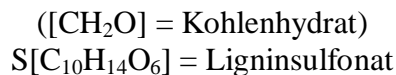
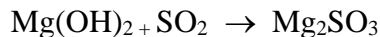
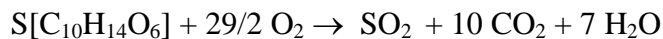
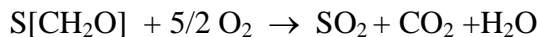
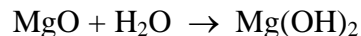
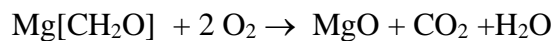
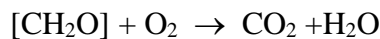
Einer der wesentlichsten Vorteile der Aufschlussverfahren mit Schwefelverbindungen ist die Möglichkeit, die Aufschlusschemikalien zu regenerieren. Nur ein kleiner Teil der eingesetzten Chemikalien geht durch Verbleiben im Produkt oder im Waschwasser verloren. Dieser Teil muss regelmäßig ersetzt werden (Make-up).

Grundsätzlich beruht die Chemikalienrückgewinnung auf einer Verbrennung der eingedickten Schwarzlauge. Die organischen Bestandteile zu CO_2 , Alkali fällt als Carbonat, Erdalkali als Oxid an. Aus den Schwefelverbindungen bildet sich SO_2 .

13.5.12.1 Chemikalienrückgewinnung beim Magnefit - Verfahren

Der einfachste Regenerationsprozess kann beim Magnefit - Verfahren eingesetzt werden. Dabei spielen sich folgende chemischen Vorgänge ab (siehe Gleichung 2):

Gleichung 2: Chemische Vorgänge bei Magnefit -Chemikalienrückgewinnung



Der Schwefelverlust wird in der Regel durch Verbrennen von elementarem Schwefel oder durch Zugabe anderer Schwefelverbindung kompensiert. Magnesium wird in Form von natürlichem Magnesiumcarbonat ergänzt.

Auch während des Aufschlusses wird häufig Gas aus dem Kocher zur Druckkontrolle abgelassen. Dieses enthält SO_2 . Auch im Gas, das beim Ausblasen des Kochers (Entleerung) frei wird, ist SO_2 enthalten. Diese Gase werden in der Säureanlage durch die Frischsäure geleitet und dort absorbiert.

13.5.12.2 Chemikalienrückgewinnung aus Sulfitablaugen auf Natriumbasis

Relativ komplex gestaltet sich die Chemikalienrückgewinnung bei alkalischen Sulfitverfahren, die mit Natrium als Base arbeiten. Aus der Ablauge, die Natriumsulfid (Na_2S) und Soda (Na_2CO_3) als anorganische Basischemikalien enthält wird zunächst mit Kohlensäure H_2S ausgeblasen, das zu SO_2 verbrannt wird. Abbildung 12 fasst die einzelnen dabei ablaufenden chemischen Reaktionsschritte zusammen.

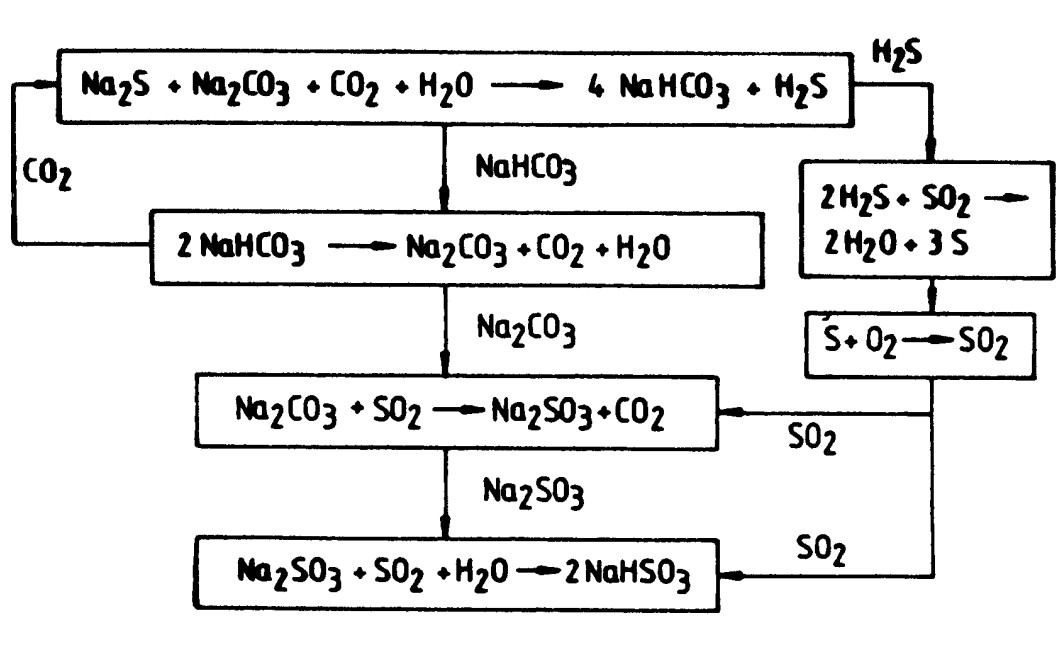


Abbildung 12: Chemikalienrückgewinnung bei alkalischen Sulfitverfahren