

14 Alternative Aufschlussverfahren (Klassische und neue Aufschlussverfahren im Vergleich)

14.1 Vor- und Nachteile von Sulfit- und Sulfatverfahren

Wenn auch weltweit unter den Schwefelaufschlussverfahren das Sulfatverfahren weiter im Vormarsch zu sein scheint, haben doch auch die Sulfitverfahren, besonders in ihren modernen weiterentwickelten Varianten, spezifische Vorteile. Tabelle 1 gibt einen entsprechenden Vergleich wieder.

Tabelle 1: Vor- und Nachteile verschiedener Schwefelaufschlussverfahren¹

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Sulfitverfahren	sehr große Prozessflexibilität hohe Ausbeute bei Nadelhölzern keine stärkere Geruchsbelästigung gut bleichbare Zellstoffe	harzreiche Hölzer sind schlecht aufzuschließen empfindlich gegen Rinde, Ast- und Kernholz niedrigere Ausbeuten bei Laubhölzern schlechte Festigkeiten
Sulfatverfahren	keine Beschränkung in der Holzsorte hohe Festigkeiten geringe Extraktstoffanteile im Zellstoff kurze Aufschlusszeiten	H ₂ S und Mercaptane (störende Emissionen) niedrigere Ausbeuten bei Nadelhölzern niedrigere Weißgrade benötigt intensive Bleiche (zumeist mit Chlorverbindungen)

Tabelle 2 gibt noch einmal eine Übersicht über die Varianten des Sulfit-Prozesses:

¹ Siehe auch Ullmanns Encyclopedia, Stichwort Paper and Pulp

Table 2: Daten verschiedener Sulfit - Prozesse

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

Insgesamt dominieren die klassischen Aufschlussverfahren mit Schwefelverbindungen den Markt. Nur das Sodaverfahren spielt daneben noch eine größere Rolle. Abbildung 1 zeigt eine Aufschlüsselung der verschiedenen angewandten Technologien.

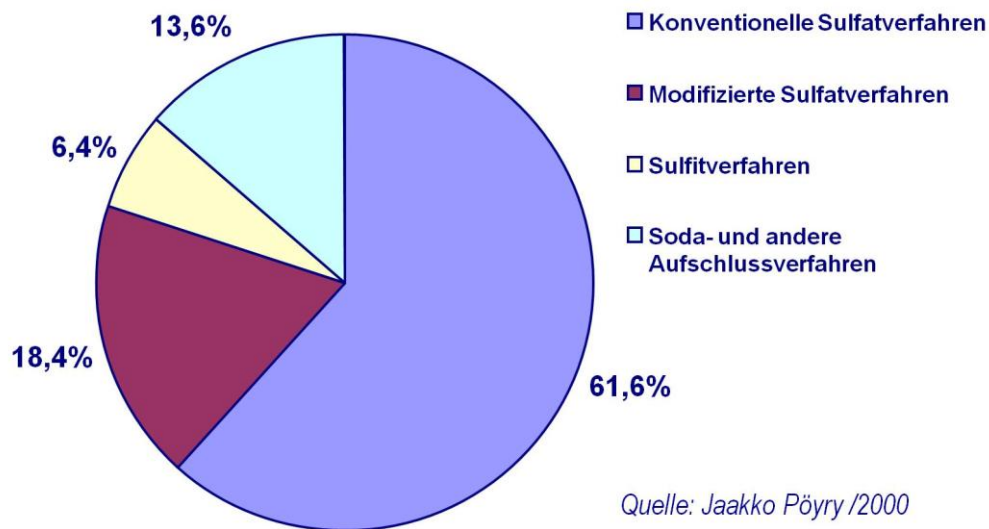


Abbildung 1: Anteile der verschiedenen heute industriell praktizierten Aufschlussverfahren

Innerhalb der Gruppe „Soda- und andere Aufschlussverfahren“ dominiert wieder der Sodaprozess.

14.2 Alternative Aufschlussprozesse

Im Prinzip ist jedes Mittel als Aufschlussmedium geeignet, das Lignin selektiv löst, es abbaut oder damit unter Bildung eines löslichen Produkts reagiert. Unzählige chemische Verbindungen wurden auch schon auf ihre Tauglichkeit getestet. Nur wenige sind halbwegs als Aufschlussmittel geeignet.

⇒ **Aufschlussmittel müssen das Lignin selektiv direkt oder indirekt nach chemischer Reaktion lösen.**

Übersicht über die verschiedenen Aufschlussvarianten

- Aufschlüsse mit Lösungsmitteln (Solventverfahren „Organosolv“)
 - Phenol: hat nur historische Bedeutung
 - Alkohole: Methanol (CH₃OH); Ethanol (CH₃OH)
- Kombination Sulfit/Lösungsmittel
 - ASAM (Alkali-Sulfi-Anthrachinon-Methanol)
- Aufschlüsse mit Säuren
 - anorganisch: Salpetersäure (HNO₃) [nitric acid]
 - organisch: Essigsäure (CH₃COOH) [acetic acid]; Ameisensäure (HCOOH) [formic acid]
- Kombinationen von Säuren mit Lösungsmitteln
- Aufschlüsse mit Alkalien
 - Ammoniak (NH₃) [ammonia]
 - Ethanolamin (NH₂CH₂CH₂OH)

14.3 Kombinierte Aufschlussprozesse

Kombinierte Verfahren verwenden Elemente des klassischen Aufschlusses mit Schwefelverbindungen, ergänzt durch die Lösungsmittelwirkung.

14.3.1 ASAM -Verfahren

Der ASAM - Prozess verwendet zusätzlich zu Sulfit und Alkali Methanol als organisches Lösungsmittel und sollte im Zusammenhang mit Lösungsmittelaufschlüssen erwähnt werden, wenn auch in diesem Fall das organische Lösungsmittel nur eine unterstützende Rolle spielt und nicht die Hauptaufgabe der Lösung des Lignins übernimmt.

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.

Probleme des ASAM-Verfahrens

- schwierige Chemikalienrückgewinnung
- das Calzinieren des bei der Laugenverbrennung entstehenden Sodas ist ein energieaufwändiger Prozess
- Soda ist sehr gut wasser-löslich und lässt sich aus einer Lösung nicht leicht auskristallisieren und dadurch rein zurückgewinnen
- mögliche Lösung: Ablaugenvergasung (Hochtemperaturprozess, bei dem die organische Substanz in Gase übergeführt wird und die anorganische Substanz relativ rein anfällt)
- Methanol ist zu teuer um verbrannt zu werden und muss vorher durch Abdestillieren wieder gewonnen werden
- durch Methanol höheres Brand- und Explosionsrisiko
- Technologie noch nicht ausgereift, da noch keine großtechnische Anlage vorhanden
- kapitalintensiv durch hohe Investitionskosten

14.4 Lösungsmittelaufschlüsse (Organosolv – Verfahren)

Als Organosolv - Verfahren bezeichnet man Holzaufschluss - Prozesse, bei denen organische Lösungsmittel eingesetzt werden, die die Begleitsubstanzen der Cellulose bevorzugt lösen.

⇒ **Bei den Organosolv-Verfahren werden fast ausschließlich Lösemittel zum Delignifizieren eingesetzt. Man erhält ein sehr reines Lignin.**

14.4.1 Alcell - Verfahren

Das einfachste und ökologisch unbedenklichste Verfahren verwendet einfach einen Zusatz von Alkohol (ca. 50%) als Lösungsmittel.

Das vernetzte Lignin ist in diesem Lösungsmittel kaum löslich, es kann aber durch Kochen in niedrig siedenden Alkoholen (Methanol, Ethanol) geringfügig hydrolysiert und zum Teil alkohollöslich gemacht werden. Die Polyosen sind gegen Alkohol empfindlicher als Cellulose, weil sie leichter zugänglich, leichter hydrolysierbar und die Zucker, aus denen sie aufgebaut sind, besser in Alkohol löslich sind. Daher können mit diesem Verfahren besonders Laubhölzer gut aufgeschlossen werden.

Schwierigkeiten gibt es dagegen mit diesem Verfahren bei harzreichen Nadelhölzern, die kaum so aufgeschlossen werden können.

Durch eine mehrstufige Gegenstromextraktion mit Alkohol - Wasser - Gemischen kann eine Lösung erhalten werden, die Lignin und Kohlenhydrate enthält. Der Alkohol wird abdestilliert, worauf das Lignin ausfällt und abzentrifugiert werden kann. Man gewinnt auf diese Weise bezogen auf Holz 15 - 20 % Lignin, 7 - 8 % Xylose und 1- 3 % andere Zucker.

Die erhaltenen Zellstoffe enthalten noch einen hohen Anteil an Lignin, aber relativ wenig Hemicellulosen. Das Lösungsmittel kann durch Destillation aus der Extraktionsflüssigkeit zurückgewonnen werden. Zurück bleibt ein sehr reines Lignin. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt vor allem davon ab, ob mit diesem Lignin ein lukrativer Markt besteht, und damit ein entsprechender Kostendeckungsbeitrag geliefert werden kann.

14.5 Aufschlüsse mit Säuren

14.5.1 Salpetersäureaufschluss

Salpetersäure (HNO_3) wirkt auf Lignin durch ihr Oxidations- und Nitrierpotential, nicht so sehr als Mineralsäure. Das Lignin wird zum Teil oxidiert, zum Teil gespalten und zum Teil nitriert. Die entstehenden Nitrolignane sind nicht in Wasser, aber in Natronlauge löslich. Durch ihren hohen Stickstoff - Gehalt eignen sie sich als Langzeitdünger. Durch Zusatz von Schwefelsäure oder Aluminiumsulfat kann der Prozess erheblich beschleunigt werden, so dass die eigentliche Aufschlusszeit bei 110°C nur einige Minuten betragen kann. Aus Laubhölzern werden recht reine, chemietaugliche Zellstoffe erhalten.

Das Verfahren hat im Augenblick nur historische Bedeutung und wird heute kaum mehr im großtechnischen Maßstab angewandt. Der Hauptgrund sind die Kosten, die durch den Einsatz von ca. 150 kg Salpetersäure pro Tonne Zellstoff entstehen, die im Wesentlichen als Nitrolignin anfällt. Die Salpetersäure zersetzt sich auch teilweise beim Aufschluss, es entstehen nitrose Gase, und die Säure wird verdünnt, so dass sie wieder aufkonzentriert werden muss.

14.5.2 Aufschluss mit organischen Säuren

⇒ **Organische Säuren können Lignin teilweise substituieren und das entstehende Acyl-Lignin lösen.**

14.5.2.1 Acetocell

Beim Acetocell - Verfahren wird konzentrierte Essigsäure als Aufschlussmittel verwendet. Zusätzlich werden saure Katalysatoren (HCl , AlCl_3) und/oder Peroxide eingesetzt. Beim Aufschluss werden sowohl das Lignin als auch die Hemicellulosen acetyliert. Sie fallen relativ rein an und können weiterverarbeitet werden. Die erhaltenen Zellstoffe liegen in ihren Eigenschaften zwischen Sulfat- und Sulfitqualitäten, sie können mit Peroxid oder Ozon direkt im essigsauren Milieu gebleicht werden.

14.5.2.2 Formacell

Dieses Verfahren verwendet einen Zusatz von Ameisensäure (5-10%) zur Essigsäure. Aufgrund der höheren Säurestärke der Ameisensäure sind hier keine zusätzlichen Katalysatoren erforderlich.

14.5.2.3 Organocell

Dieses Verfahren kombiniert die Vorteile des Lösungsmittelaufschlusses mit dem anorganischen Aufschluss. Es handelt sich um einen Zweistufen - Prozess.

Stufe 1: Wasser/Methanol

Bei Temperaturen um 190°C wird mit einem Wasser/Methanol - Gemisch (50:50) ein Teil des Lignins und der Hemicellulosen herausgelöst (10 - 20 % bezogen auf Holzsubstanz). Das Lignin und die Hemicellulosen lassen sich aus der Kochflüssigkeit nach dem Abdestillieren des Methanols in reiner Form gewinnen.

Stufe 2: Alkali

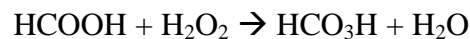
Die Alkalistufe arbeitet mit NaOH und verläuft durch das Vorhandensein von Restmethanol aus der ersten Stufe sehr effektiv.

Die nach dem Organocell - Verfahren gewonnenen Zellstoffe haben ähnliche Ausbeuten wie Sulfatzellstoffe, haben allerdings nicht so gute mechanische Eigenschaften.

14.5.2.4 MILOX – Prozess

Der MILOX – Prozess (Name von „Milieu“ und „oxidativ“) wurde vom Finnischen Zellstoff- und Papier-Institut entwickelt.

Das wirksame Agens dieses Aufschlussverfahrens ist Per(oxy)ameisensäure, die durch Kombination von Ameisensäure und Wasserstoffperoxid entsteht:



Die Ameisensäure ist die stärkste einfache Carbonsäure und wirkt sowohl substituierend (unter Bildung von Phenolestern) als auch hydrolysierend auf das Lignin. Das Peroxid wirkt auch oxidativ spaltend und führt zur Bildung von stark polaren Gruppen am teilweise abgebauten Lignin. Die sich bildende Ameisensäure ist schon ein passables Lösemittel für das native Lignin und kann erst recht das abgebaute Lignin ganz gut lösen.

Der Aufschluss wird in mindestens zwei Stufen durchgeführt.

- In der ersten Stufe wird das Hackgut mit Perameisensäure gekocht und anschließend mit Ameisensäure gewaschen. Bei Bedarf wird diese Stufe mit etwas geänderten Reaktionsbedingungen wiederholt.
- In der nächsten Aufschlussstufe wird mit heißem Wasser unter Druck behandelt, wobei die gebildeten Ameisensäureester zersetzt werden. Alle Abbauprodukte werden dann ausgewaschen.

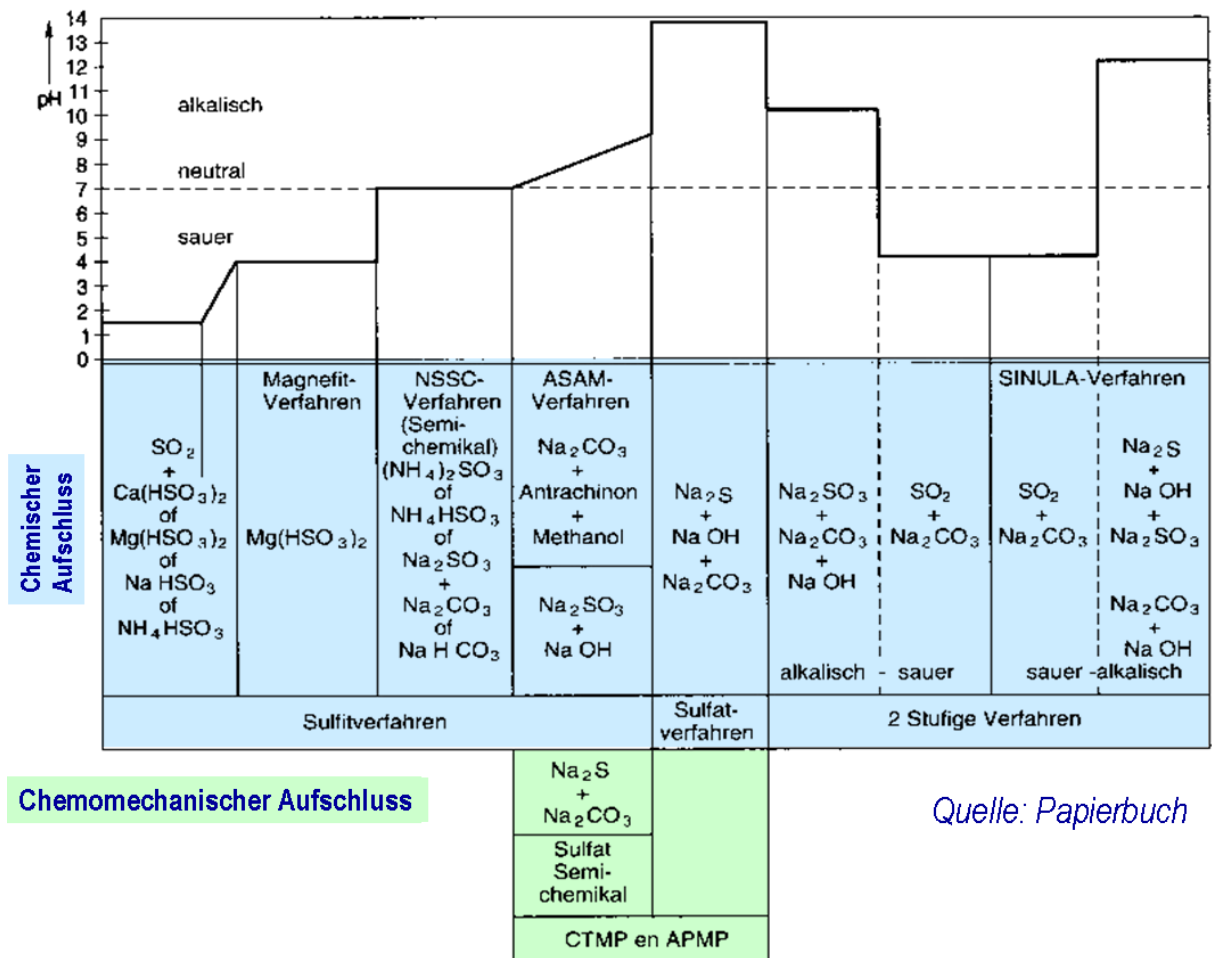
Da die Ameisensäure relativ flüchtig ist, kann sie durch Destillation aus der Absäure wiedergewonnen und auch von der entstandenen Essigsäure getrennt werden.

Vorteile des Milox-Prozesses sind die einfache Chemikalienrückgewinnung, ohne dass die Absäure direkt verbrannt werden muss. Daher können auch die schwefelfreien Nebenprodukte (relativ reines Lignin und Saccharide) vorteilhaft gewonnen werden.

Nachteilig ist, dass Ameisensäure und Perameisensäure äußerst korrosiv sind und daher die Anlagen nur aus hochlegierten Stählen gefertigt werden können. Ansonsten hat der Prozess die Vor- und Nachteile eines sauren Aufschlussverfahrens. Die Polyosen gehen weitgehend verloren und die Zellstoffe sind relativ gut bleichbar.

14.6 Übersicht über die eingesetzten und produktionsnahen Aufschlussprozesse

Die bisher besprochenen Verfahren umfassen den allergrößten Teil der Zellstoffproduktion. Abbildung 1/Abbildung 2 stellt diese zusammen und gibt auch den Temperaturbereich an, in dem sie arbeiten.



Baustein 14: Alternative Aufschlussverfahren

Abbildung 2: Vergleich der verschiedenen in der Praxis eingesetzten Verfahren

Eingeschlossen sind auch die wichtigsten Varianten der chemomechanischen Aufschlüsse.

14.8 Andere Aufschlüsse

14.8.1 Heißwasser- Explosion- Aufschluss

Eine weitgehende Zerfaserung des Holzes, aber insbesondere von Einjahrespflanzenmaterial kann dadurch erreicht werden, dass man das zerkleinerte Ausgangsmaterial unter Druck und bei höheren Temperaturen mit Lösungsmittel gründlich tränkt und anschließend durch eine Schleuse schlagartig auf Normaldruck entspannt.

Dabei siedet die Imprägnierflüssigkeit im Innern des Materials und zerreißt vorwiegend mechanisch von innen heraus das ganze Fasergefüge. Man erhält dann einen lockeren Faserstoff, der aber noch sehr viel Lignin enthält.

14.8.2 Heißwasser- (Dampf-) Aufschluss

(Hydrothermal-Aufschluss; „Aquasolv“-Verfahren)

Bei diesem Verfahren wird das Holz mit überhitztem Wasser durchtränkt und dabei durch die weichmachende Wirkung des Wassers das Lignin plastifiziert. Ein kleiner Teil des Lignins und ein größerer Teil der Polyosen geht dabei in Lösung. Durch schlagartige Entspannung erreicht man eine Defibrillierung.

Heißwasserextraktion (220 – 240°C; 40 bar) von Hackschnitzeln liefert ein sehr reines Lignin mit niedrigem Vernetzungsgrad, das thermoplastisch verarbeitet werden kann.

Der Heißwasseraufschluss hat sehr viel Ähnlichkeit mit dem thermomechanischen Aufschluss, der ebenfalls mit überhitztem Wasser arbeitet, bei dem die Defibrillierung aber in einem Schleifgerät (Refiner) durchgeführt wird.

14.8.3 Ammoniak-Aufschluss

Flüssiges Ammoniak ist ein ausgezeichnetes Imprägnierungsmittel für Holz, das auch das Lignin teilweise derivatisiert und abbaut. Da Ammoniak einen niedrigen Dampfdruck besitzt (Siedepunkt bei Normaldruck – 33°C), kann man es leicht durch Entspannung schlagartig verdampfen. Dabei wird das Holz wirksam zerfasernt.

14.9 Einsatz von Enzymen

Pflanzenmaterialien werden in der Natur wieder vollständig abgebaut. Dabei werden die Makromoleküle der Gerüstmaterialien in kleine, wasser-lösliche oder gasförmige Verbindungen gespalten. Durch Wasser können im schwach sauren Milieu Ester- und Etherbindungen gespalten werden. Auch oxidative Spaltung, vor allem unter der Einwirkung von Sonnenlicht ist möglich. Der Abbau wird in der Natur wesentlich durch Biokatalysatoren (Enzyme) beschleunigt. Organismen, die Hartgewebe verdauen (z.B. bestimmte Pilze) produzieren solche Enzyme, bei denen es sich um ganz spezielle Eiweißstoffe handelt. Die Enzyme wirken sehr spezifisch auf bestimmte Bindungen, wovon man in der Biotechnologie Gebrauch macht.

Da Kohlenhydrate leichter zu spalten sind als Lignin, werden durch die verschiedenen in Natur vorkommenden Enzyme in der Regel zunächst die Polyosen, dann erst die Cellulose und zuletzt das Lignin angegriffen. Beim Aufschluss möchte man aber gerade ausschließlich das hartnäckige Lignin abbauen.

Nur wenige Enzyme sind bisher bekannt, die Lignin selektiv spalten. Es handelt sich durchwegs um Oxidoreduktasen. Dazu gehören:

- **Laccase**: eine Polyphenoloxidase, die das Lignin oxidativ spaltet (und bleicht). Die Reaktionen entsprechen dabei jenen der oxidativen Bleiche. Die Laccase entzieht dem Substrat Wasserstoff und überträgt diesen auf Sauerstoff.
- **Mangan-Peroxidase**: benötigt Mn^{2+} -Ionen die zu Mn^{3+} oxidiert werden. Diese spalten wiederum recht selektiv das Lignin auf oxidativem Weg und werden selbst dabei wieder reduziert.
- **Lignin-Peroxidase** (Ligninase): dieses Enzym benötigt H_2O_2 zur Oxidation des Lignins. Das eigentliche Oxidationsmittel ist hier Wasserstoff-Peroxid.

Heute gibt es aber noch keine echten Aufschluss-Verfahren, die vollständig mit diesen Enzymen arbeiten. Das so genannte „Biopulping“ verwendet im Gegenteil Kohlenhydrat abbauende Enzyme. Sie dienen nur dazu, die Fasern für die eigentlichen Aufschluss-Reagenzien, die anschließend eingesetzt werden, besser zugänglich zu machen. Solche Enzym-Mischungen können auch zur Vorbehandlung von Hackschnitzeln benutzt werden, wodurch die Holzstruktur flexibler wird, und Mahlenergie bei der mechanischen Defibrillierung eingespart werden kann.