

15 Technologische Aspekte des chemischen Aufschlusses

Die Technologie der Zellstoffherstellung ist im Grunde recht einfach. Das in Form von Hackschnitzeln vorliegende Holz wird mit der Aufschlussflüssigkeit imprägniert und anschließend erhitzt. Dabei reagiert das Lignin teilweise mit den Chemikalien der Kochflüssigkeit und geht in Lösung. Die behandelten Hackschnitzel werden gewaschen, aus dem Reaktor ausgebracht und zerfasert. Je nach Aufschlussgrad braucht man dazu verschiedene Aggregate und Energie. Am häufigsten erfolgt eine Nachbehandlung durch einen Refiner. Bei hoch aufgeschlossenen Zellstoffen (Niedrig-Ausbeute-Zellstoffe) kann man unter Umständen auf eine besondere Zerfaserung verzichten, weil die Hackschnitzel schon durch die Wäsche, das Screening und den Transport in die Einzelfasern zerfallen.

Die nicht zerfaserten Anteile werden durch Sieben („Sichten“) abgetrennt und in den Aufschlussprozess zurückgeführt.

Der Faserstoff wird anschließend in wässrigem Medium über mehrere Stufen gebleicht. Schließlich wird das Wasser durch Filtrieren, Abpressen und Trocknen bis zur handelsüblichen Restfeuchte von einigen Prozent entfernt.

Beim Aufschluss selbst findet man diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitende Reaktoren (Kocher). Ein diskontinuierlicher Kocher besteht im Wesentlichen aus einem zylindrischen Druckstahlbehälter (Kessel), der taktweise („batch“-weise) gefüllt, angeheizt und entleert wird.

Ein kontinuierlich arbeitender Reaktor dagegen ist ein langes beheiztes Rohr, durch das Hackgut mechanisch gefördert wird.

Diese Reaktoren sind entweder ganz aus säurefestem Stahl gefertigt oder die mit der Kochflüssigkeit im Kontakt stehenden Teile sind mit korrosionsfestem Material plattiert oder ausgekleidet.

15.1 Verfahrensschritte der Zellstoffherstellung

Um aus Holz das Handelsprodukt Zellstoff zu gewinnen, muss das Rohmaterial eine Reihe von technischen Prozessen hintereinander durchlaufen. Diese sind:

- Hackschnitzelherstellung und Lagerung [engl.: chipping]
- Dämpfen und Imprägnieren der Hackschnitzel [engl.: impregnation; soaking]
- Kochen [engl.: cooking]
- Entstippen [engl.: deknottling]
- Sortieren [engl.: screening]
- Waschen [engl.: washing]

- Mehrstufen-Bleiche [engl.: multistage bleaching]
- Eindicken [engl.: dewatering]
- Trocknen [engl.: drying]
- Ausrüsten [engl.: confectioning]

Abbildung 1 zeigt schematisch die für diese Schritte erforderlichen Anlagen:

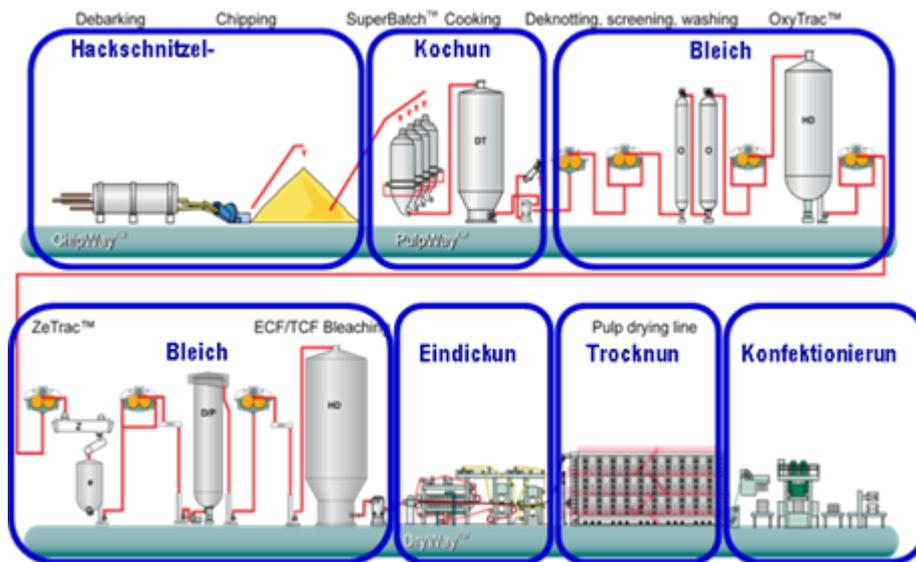


Abbildung 1: Übersicht über die Elemente einer Zellstoff-Produktionslinie (Quelle: Metso)

Die Kernprozesse sind Aufschluss und Bleiche, in denen das Lignin in eine lösliche Form gebracht, herausgelöst und das verbleibende Restlignin entfärbt wird. Im eigentlichen Aufschluss wird der Hauptanteil des Lignins aus dem Holz entfernt. Dazu muss es in innigen Kontakt mit dem Reaktions- und Lösemittel, der Kochsäure bzw. Kochlauge kommen. Man muss sicherstellen, dass alle Zellen der einige Zentimeter großen Hackschnitzel sofort beim Kochbeginn mit Kochflüssigkeit in unmittelbarem Kontakt sind. Dies erreicht man dadurch, dass man die Schnitzel zuerst mit Heißdampf behandelt und anschließend vollständig in Kochflüssigkeit unter Druck einweicht (imprägniert).

Beim *Vordämpfen* geschieht

- Verdrängen der Luft aus den Poren
- Öffnen der beim Trocknen verhornten Bereiche

Beim *Imprägnieren* geschieht

- Wasser und Luft wird aus dem Hackgut verdrängt

- die zugänglichen Oberfläche (einschließlich der Porenoberfläche) wird vollständig benetzt
- bei Nadelholz kann die Kochflüssigkeit durch das Lumen der Tracheiden eindringen und über die Fenster die Nachbarzellen erreichen. Dadurch ist Nadelholz besser imprägnierbar als Laubholz, dessen Libriformzellen geschlossen und dicht gepackt sind.
- Die Hemicellulosen quellen, die Kochflüssigkeit diffundiert in den Polyosenbereichen durch die Zellwände und quillt so die gesamte Fasern auf.

Durch Erhitzen der imprägnierten Hackschnitzel setzt der eigentliche Kochprozess ein. Wärme erhöht allgemein die Reaktivität eines chemischen Systems und beschleunigt die ablaufenden Reaktionen. Nach einer Faustregel verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit wenn man die Temperatur um 10°C erhöht.

Wenn die Kochtemperatur erreicht wird laufen die bereits besprochenen chemischen Prozesse genügend schnell ab:

- Lignin wird gespalten bzw. derivatisiert, ionisiert und weitgehend gelöst.
- Hemicellulosen werden teilweise abgebaut, teilweise gelöst.
- Cellulose wird teilweise abgebaut.

Damit diese Reaktionen innerhalb der festen Phase ungehindert ablaufen können, muss dafür gesorgt werden, dass immer genügend Frischlauge (bzw. -Säure) am Ort des Geschehens ist und dass die Reaktionsprodukte entfernt werden.

Das Aufschlussgut muss anschließend intensiv gewaschen werden, damit auch die im Fasermaterial noch eingeschlossenen Abbauprodukte entfernt werden können. Aus ökonomischen Gründen wird dabei versucht, die Ablauge zunächst möglichst wenig zu verdünnen, damit sie anschließend für die Rückgewinnung der Chemikalien leichter verbrannt werden kann.

- Durch Verdrängen der Schwarzlauge mit Dünnlauge werden zunächst die in der Schwarzlauge gelösten Bestandteile mit dieser entfernt. Die Dünnlauge wird dann mit Waschflüssigkeit verdrängt. In der Faser verbleiben Hohlräume (Poren) die zunächst mit Lauge, nach dem Waschen mit Wasser, gefüllt sind.
- Beim Entleeren (Ausblasen)des Kochers entspannt sich der Druck und die Faserstruktur wird durch teilweises Verdampfen des Wassers gelockert.
- Anschließend wird noch mit Waschen ggf. im Gegenstrom gewaschen.

15.2 Arten von Kochern

15.2.1 Dreh- oder Sturzkocher

Die früheste Form von Aufschlussgefäßen sind rotierende Kocher, kugel- oder zylinderförmige geschlossenen Gefäße, die mit Füllgut beschickt, und nach Verschließen mit einem Deckel sich über Kopf drehen, so dass das Hackschnitzelgut ständig gut gemischt wird. Die Kochflüssigkeit kann axial in den Kocher eingeführt werden. Solche Kocher werden heute nur mehr für Kleinanlagen, insbesondere zum Aufschließen von Einjahrespflanzen benutzt.



15.2.2 Stationäre Kocher

Die meisten diskontinuierlich arbeitenden Kocher sind stehende Druck-Zylinder, die sich im unteren Teil zum Auslauf hin verjüngen und oben halbkugelig abgeschlossen sind. Sie haben ein Volumen zwischen 100 bis 500 m³ und werden durch Einblasen von überhitztem Dampf, durch einen Heizmantel oder über die umgepumpte Kochflüssigkeit beheizt.

In einem Kochzyklus werden die Hackschnitzel zur besseren Penetrierbarkeit in einem eigenen Gefäß vorgedämpft und dann mit Dampfdruck in den Kocher gefördert. Der Kocher wird von außen beheizt. Die Kochflüssigkeit wird über Verteileröffnungen eingespeist und danach wieder abgezogen. Sie wird entweder nur im Gegenstrom geleitet oder zirkuliert, wobei sie über Wärmetauscher auf Temperatur gehalten wird. Der Kocher steht entsprechend dem bei der Kochtemperatur herrschenden Wasser-Dampfdruck unter Überdruck.

Nach Abschluss der Kochung wird das Hackschnitzelgut entweder zum ersten Mal im Kocher gewaschen oder direkt ausgeblasen.

Abbildung 2 zeigt den einfachen Aufbau eines stehenden diskontinuierlich arbeitenden Kochers.



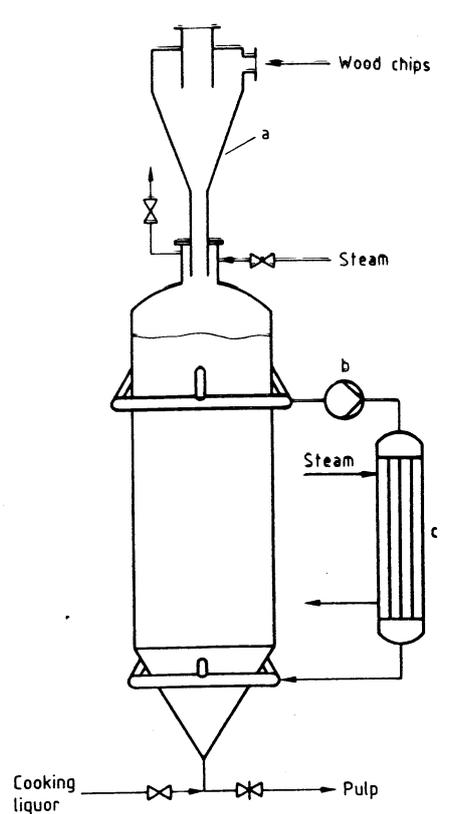


Abbildung 2: Diskontinuierlicher Kocher (Batch-Kocher)
a) Sammelbehälter für Hackschnitzel (ev. Vordämpfung) B) Umwälzpumpe für Kochflüssigkeit; c) Wärmetauscher

⇒ Ein diskontinuierlicher Prozess zeichnet sich durch einfache Technik und hohe Flexibilität aus.

Die heute verwendeten Batch-Kocher haben ein Volumen von 200 bis 400 m³.

15.2.2.1 Kochzyklus

Im diskontinuierlichen Kocher werden immer wieder dieselben Schritte des Einfüllens, Behandelns und Entleeren des Materials wiederholt. Ein abgeschlossener Durchgang entspricht einem Kochzyklus. Abbildung 3 zeigt die einzelnen Schritte einer Magnefit – Kochung und die dabei im Kocher herrschenden Temperaturen. Der ganze Zyklus dauert in diesem Fall 11 Stunden.

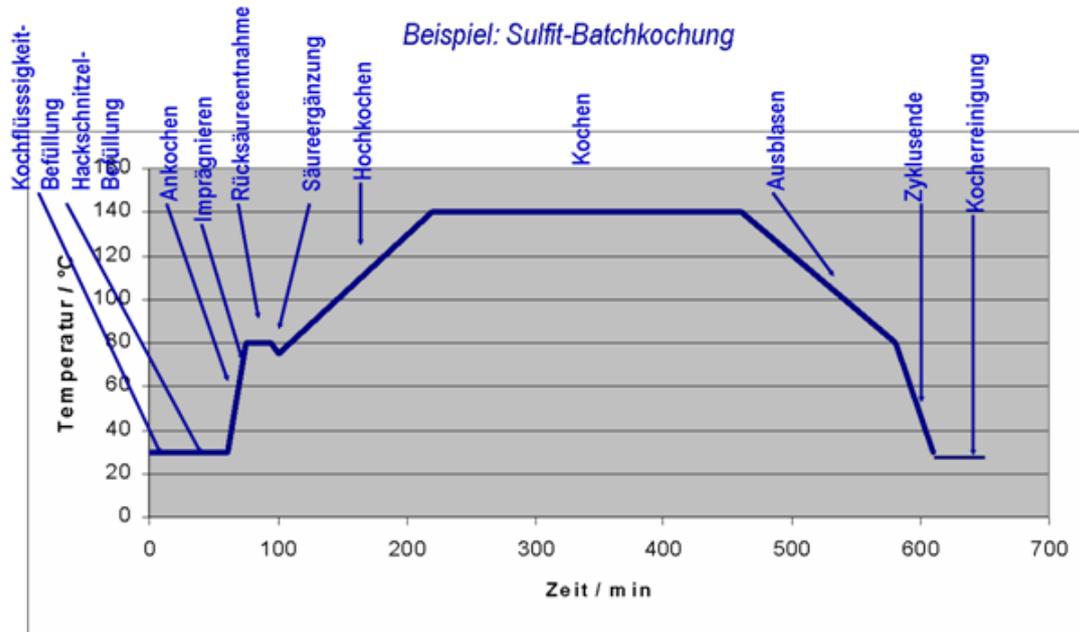


Abbildung 3: Temperaturverlauf in einem Kochzyklus (Beispiel: Sulfitaufschluss)

15.2.2.2 Besonderheiten des Batch-Verfahrens

Im diskontinuierlichen Verfahren wird in sich taktweise wiederholenden Zyklen produziert. Ausstoß und Energiebedarf sind zeitlich nicht konstant. Die Kapazität eines Kochers entspricht

$$\text{Kapazität} = \frac{\text{Volumen}_A \cdot \text{Consistenz}_F \cdot \text{Ausbeute}}{\text{Zeit}_{\text{Zyklus}}}$$

Diese ist viel kleiner als bei einer üblichen kontinuierlichen Anlage, so dass immer mehrere Kocher benutzt werden. Um eine gleichmäßigere Produktion und einen optimierten Energie- und Chemikalien-Einsatz zu erreichen, werden diese Kocher im Verbund in zeitversetztem Takt betrieben (Abbildung 4).

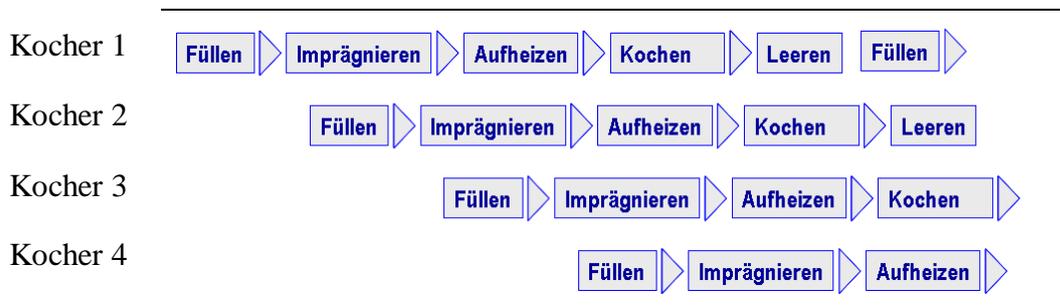


Abbildung 4: Getakteter Betrieb einer Kocherbatterie

Eine moderne Variante des diskontinuierlichen Betriebs ist das Super-Batch-Verfahren, das sich vor allem durch ein geschicktes Laugenmanagement auszeichnet (Abbildung 5).

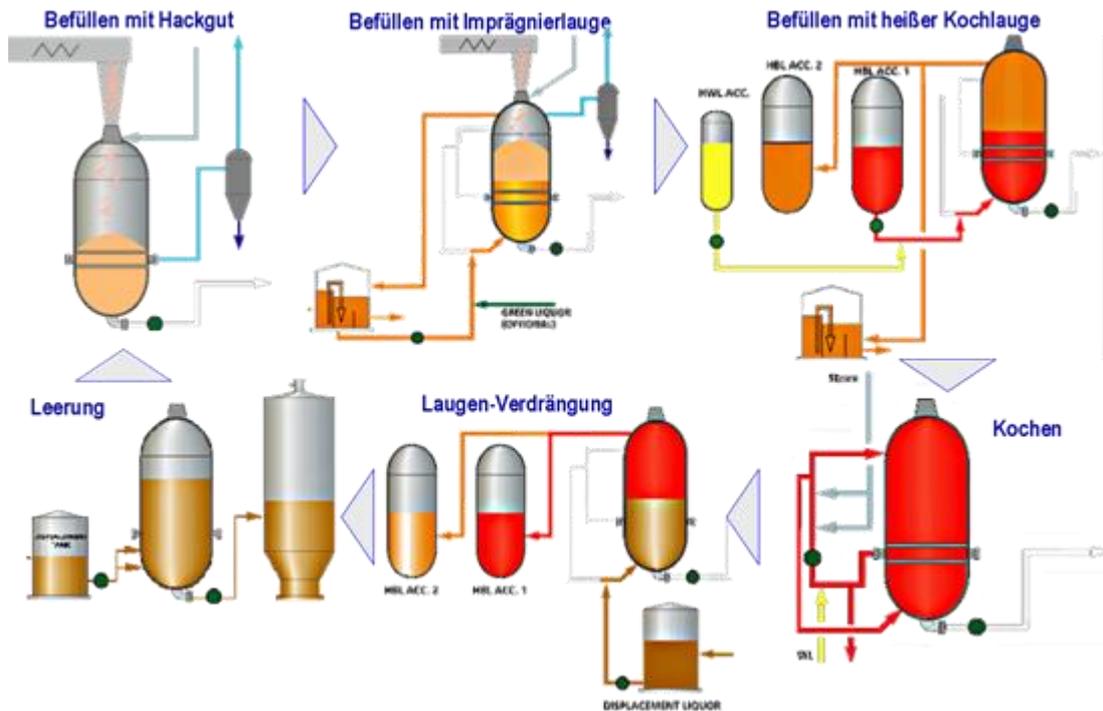


Abbildung 5: SuperBatch Produktions-Zyklen (Metso)

Zunächst wird der entleerte Kocher möglichst gleichmäßig mit Hackschnitzeln befüllt und gewogen. Dann wird der Kocher entlüftet und von unten mit warmer Imprägnierlauge gefüllt. Durch geringen Überdruck wird eine bessere Penetration des Hackguts erreicht.

Unmittelbar nach dem Einfüllen der Imprägnierlauge, wird von unten her heiße Kochlauge eingepumpt. Zunächst schon gebrauchte Schwarzlauge, anschließend frische Weißlauge. Simultan wird in der oberen Kocherzone die gebrauchte Imprägnierlauge abgezogen. Der Kocher wird dann durch direkte Sattdampfheizung auf die Kochtemperatur gebracht (in diesem Fall können Wärmetauscher eingespart werden, weil von vorneherein mit heißer Lauge gearbeitet wird). Eventuell wird mit zusätzlicher Weißlauge der Soll-Chemikaliengehalt eingestellt.

Sobald der gewünschte Aufschlussgrad erreicht ist, wird von unten kalte Verdrängungslauge eingepumpt und die Schwarzlauge am Kocherkopf abgezogen. Dabei wird die Verdrängungslauge automatisch erwärmt und das Füllgut abgekühlt. Bei einer Temperatur unter 100°C kommt der Aufschluss praktisch zum Stillstand.

Anschließend wird der Kocher mit Hilfe einer Zentrifugalpumpe entleert, wobei durch die Verdrängungslauge sichergestellt wird, dass der Faserbrei pumpfähig bleibt. Alle

Kocher werden in denselben Blastank entleert, was zu einer weiteren Vereinheitlichung des Zellstoffs führt.

Abbildung 6 zeigt das Ensemble der zu einer Kocherbatterie gehörenden Reaktoren und Speichertanks.

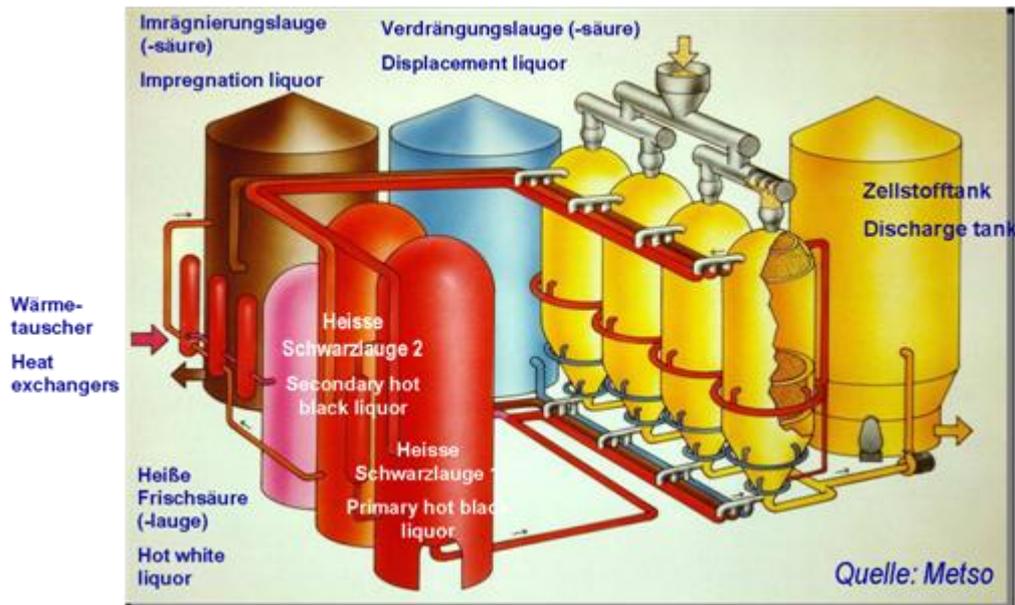


Abbildung 6: Superbatch-Anlage mit Kochern, verschiedenen Laugentanks und dem Zellstofftank

15.2.3 Kontinuierlich arbeitende Anlagen

Im kontinuierlichen Prozess werden die Hackschnitzel von Anfang bis Ende durch die verschiedenen Reaktionszonen der Anlage zwangsgefördert.

Ein Kocher bildet entweder einen senkrecht stehenden Kochturm (Abbildung 7) oder (seltener) ein schräg liegendes Rohr (Abbildung 8).



Abbildung 7: Vertikaler, kontinuierlicher Zellstoffkocher (Andritz)

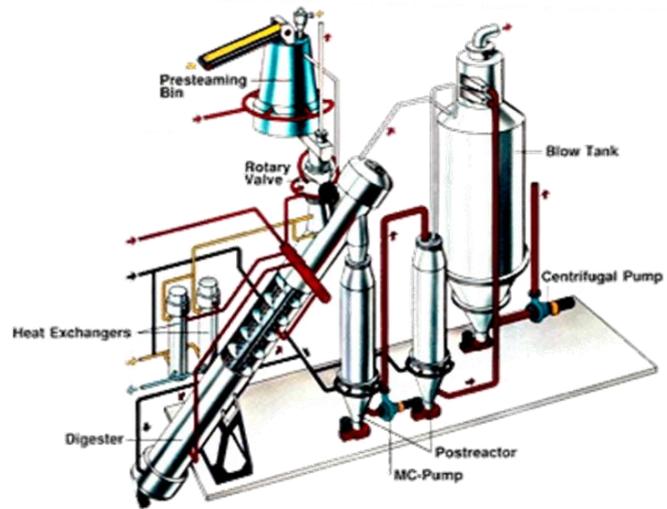


Abbildung 8: Kontinuierlicher Schrägkocher (MD-System)

Abbildung 10 zeigt eine solche kontinuierliche Anlage die aus den wesentlichen Teilabschnitten Eintrittsschleuse, Vordämpfgefäß; Hochdruckmischgefäß; Imprägnierturm; Kocher und Austrittsschleuse besteht. Im Kocher gibt es die Kochzone mit Einlässen für die Kochlauge und mit Auslässen für die Schwarzlauge sowie eine Waschzone. Die Chemikalien werden durch axiale Rohre eingepumpt und diffundieren durch das Füllgut bis die Lösung dann durch Sieböffnungen in der Wand austreten und abgepumpt werden kann.

Die Kochflüssigkeit kann entweder parallel zum Stoffstrom oder gegen diesen geführt werden. Im Beispiel das in Abbildung 9 gezeigt wird handelt es sich um einen Kocher mit Dämpfzone, in dem das Hackgut ohne spezielle Förderung von oben nach unten sinkt. Die Hackschnitzel werden in Imprägnierlauge ob in den Kocher eingebracht, ein Teil der Imprägnierlauge im oberen Abschnitt wieder entfernt. Die eigentliche Kochlauge (white liquor) wird zum Teil im oberen, zum Teil im unteren Drittel des Kochers eingeführt und strömt sowohl gegen den Holzschnitzelstrom nach oben als auch parallel nach unten. In der Mitte des Kochers befinden sich die Austritte für die Schwarzlauge. In der unteren Zone des Kochers wird Waschlauge zirkuliert, ein Teil dieser wird mit dem Zellstoff ausgetragen.

Da die Reaktionszonen hier räumlich getrennt sind, müssen kontinuierliche Kocher entsprechend groß mit entsprechend langer Reaktionsstrecke ausgelegt sein. Der Reaktorquerschnitt ist wesentlich geringer als bei einem Batch-Reaktor, daher sind auch der Wärmetransport und die Durchströmung mit den Aufschlussflüssigkeiten intensiver. Damit sind weniger lange Verweilzeiten erforderlich. Insgesamt muss man aber immer

noch mit 2,5 bis 3,5 Stunden rechnen, die das Hackgut von Eintritt in die Vordämpfzone bis zum Reaktoraustritt braucht.

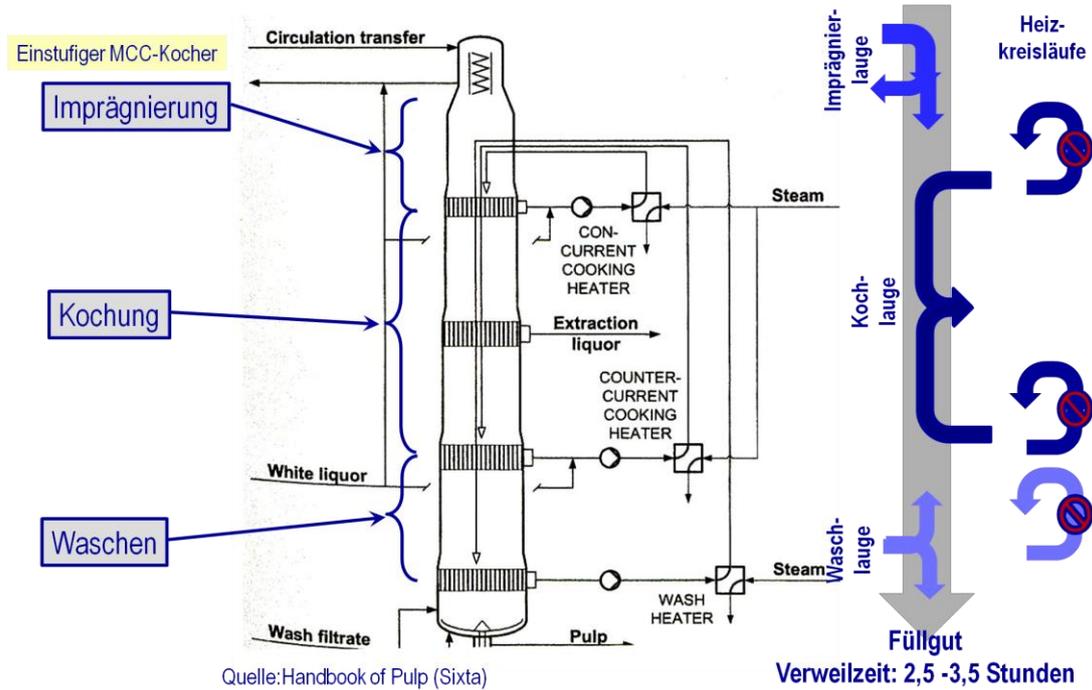


Abbildung 9. Beispiel der Stoffflüsse in einem kontinuierlichen Kocher
 bei gleicher Produktionskapazität meistens geringer als der einer diskontinuierlichen Kocherbatterie.

Baustein 15: Technologische Aspekte des chemischen Aufschlusses

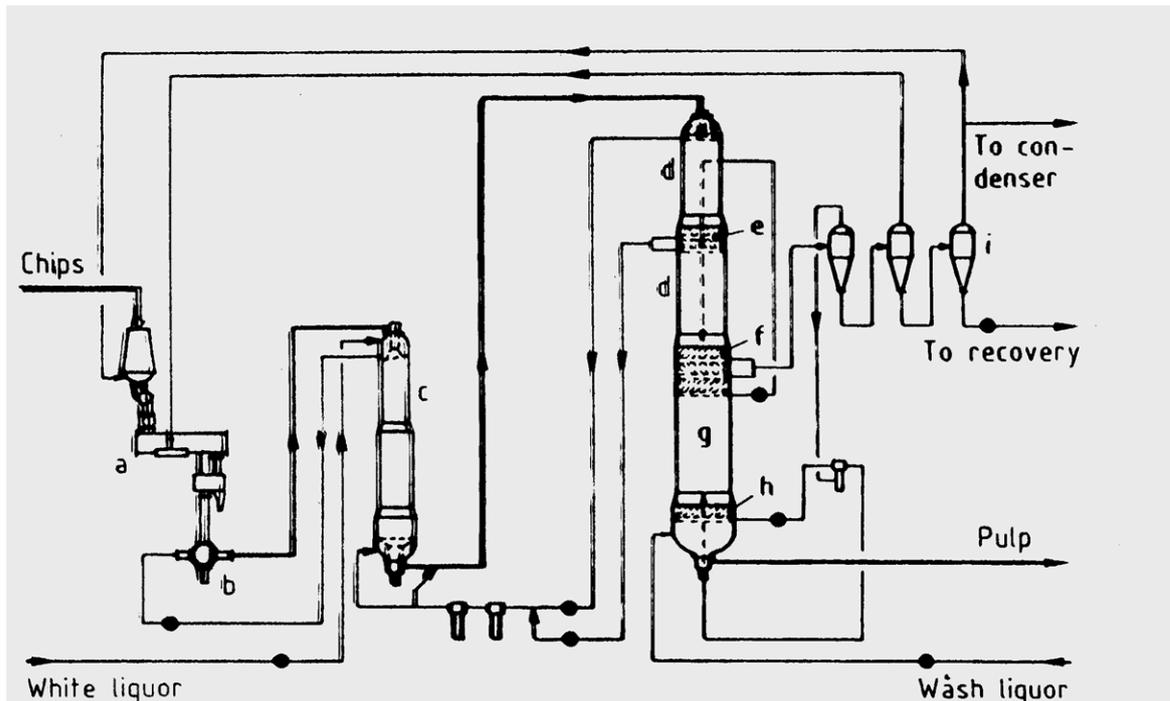


Abbildung 10: Prinzipschema einer kontinuierlich arbeitenden Aufschluss-Anlage(a) Vordämpfgefäß; b) Hochdruckgefäß; c) Imprägnierturm; d) Kocher; e) Kochlaugenausstritte; f) Schwarzlaugenausstritt; g) Waschzone; h) Kochlaugenablass; i) Wärmetauscher

Besonderheiten einer kontinuierlichen Anlage sind:

- Große Produktionseinheiten
- Große Produktionskapazität
- Verkürzte Reaktionszeiten
- Automatische Steuerung
- Gleichmäßiger Aufschluss, geringe Qualitätsschwankungen
- Gleichmäßiger Bedarf an Energie und Personal
- Geringere spezifische Investitionskosten
- Geringerer spezifischer Platzbedarf

⇒ **Kontinuierliche Verfahren zeichnen sich durch hohe Durchsatzkapazität und gleichmäßige Produktqualität aus**

15.3 Rückgewinnung (Recovery)

Die technologischen Einzeloperationen für alle Chemikalienrückgewinnungsanlagen von Zellstofffabriken sind:

- Eindampfung [Evaporation]
- Laugenverbrennung [black liquor combustion]
- Kaustifizierung [recaustisizing]
- Abgasreinigung [flue gas treatment]

Dabei werden die anorganische Inhaltsstoffe der Ablauge (bzw. Absäure) in einer für den Aufschluss geeigneten Form wieder gewonnen und die organischen Inhaltsstoffe verbrannt. Die Energie des Heizwerts der organischen Verbindungen wird dabei frei. Daher ist die Chemikalienrückgewinnung immer auch mit Energiegewinnung verbunden. Die Energie fällt dabei teilweise als hochgespannter Dampf [superheated steam] an, der zum Betreiben einer Dampfturbine zwecks Stromerzeugung genutzt werden kann.

Die Schwarzlauge enthält nach dem Aufschluss nur einen Feststoffanteil von 15-20%. Bevor sie wie Heizöl in einem Verbrennungskessel verfeuert werden kann, muss Wasser so weit entfernt werden, dass eine einwandfreie Verbrennung möglich ist, dass aber die heiße Flüssigkeit auch noch pumpfähig ist. Die Eindampfung erfolgt stufenweise in einer Batterie von hintereinander und parallel geschalteten Verdampfern (siehe Abbildung 11). Dadurch erreicht man einen Feststoffgehalt von 60 -80%.

Eindampfanlage [Evaporation plant]

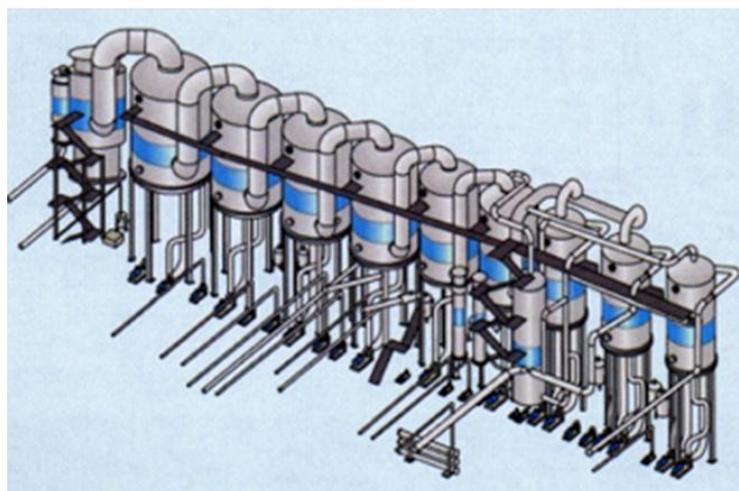


Abbildung 11: Eindampfanlage für Schwarzlauge, bestehend aus einer Batterie von Verdampfern

Abbildung 12 zeigt ein Ablaufschema für eine Chemikalienrückgewinnung einer Sulfite-Anlage nach der Verdampfungsanlage. Das in der Absäure enthaltene Magnesium wird bei der Verbrennung in Form des festen Oxids MgO gebunden und fällt als sehr leichte, feine Flugasche an. Die Asche wird mit Elektrofiltern aus den Verbrennungsgasen abgetrennt. Diese enthalten noch den Schwefel in Form von SO₂, der in der Aufschlammung aus MgO (enthält MgO und Mg(OH)₂) absorbiert).

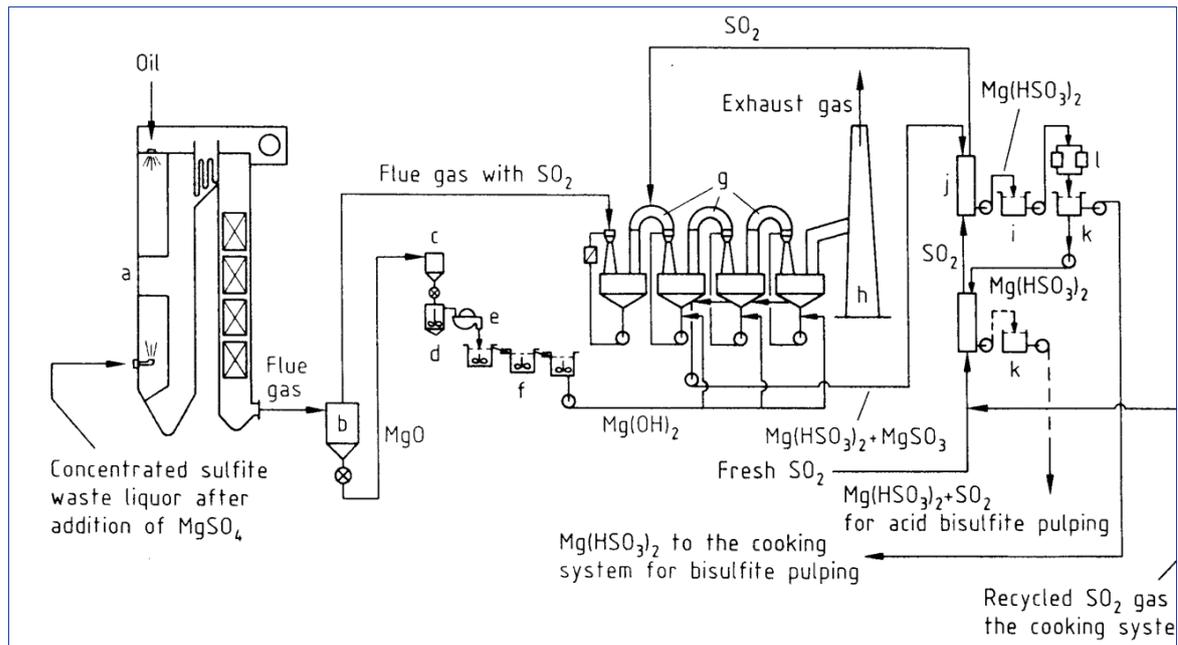


Abbildung 12: Chemikalienrückgewinnung beim Magnefit-Prozess
 (a) Verbrennungskessel; b) Staubsammler; c) MgO – Silo; d) Slurry – Tank;
 e) Waschfilter; f) Löschtanks; g) Abgasreinigung; h) Abgasschlot; Sedimentations-
 tank; g) Speichertank; l) Filter

Die Rückgewinnung der Chemikalien im Sulfatverfahren ist etwas schwieriger, weil hier der Schwefel als Element anfällt und dieser für die Wiederverwendung erst zum Sulfid reduziert werden muss. Bei einer Verbrennung wird aber Sauerstoff zugeführt und es spielen sich daher immer Oxidationsvorgänge ab.

Um trotzdem auch eine reduktive Wirkung zu erreichen, verwendet man weniger Sauerstoff als für eine vollständige Verbrennung erforderlich ist. Ein Teil der in der Ablauge enthaltenen organischen Verbindungen kann dann nicht oxidiert werden. Diese Verbindungen wirken auf den Schwefel reduzierend.

Dazu braucht man speziell konstruierte Verbrennungsöfen, die einen Verbrennungsraum haben, in dem ausschließlich (aber nicht vollständig) oxidiert wird. An diese Oxidationszone schließt sich eine Zone an, in der die in den heißen Verbrennungsgasen nicht enthaltenen nicht oxidierten organischen Verbindungen und das entstanden CO den Schwefel (hier liegt er meistens schon als Sulfite oder Sulfat vor) reduzieren können.

Baustein 15: Technologische Aspekte des chemischen Aufschlusses

Das Kernstück der Kraft-Chemikalienwiedergewinnung ist daher der spezielle Verbrennungsofen (Laugenkessel). In Abbildung 13 wird der Aufbau eines solchen Ofens wiedergegeben, die reduzierende Zone ist hier rot gekennzeichnet. Die Verwendung einer oxidierenden und einer reduzierenden Strecke in einem einzigen Ofen birgt auch ein Risiko. Wenn während einer Betriebsinstabilität Sauerstoff in die reduzierende Zone überschwappt kann es zu einer heftigen, explosionsartigen Reaktion kommen. Daher kam es in den Anfangszeiten dieser Technologie häufig zu gravierenden Betriebsunfällen. Diese Probleme scheinen aber heute weitgehend gelöst zu sein.

Laugenkessel
[Recovery boiler]

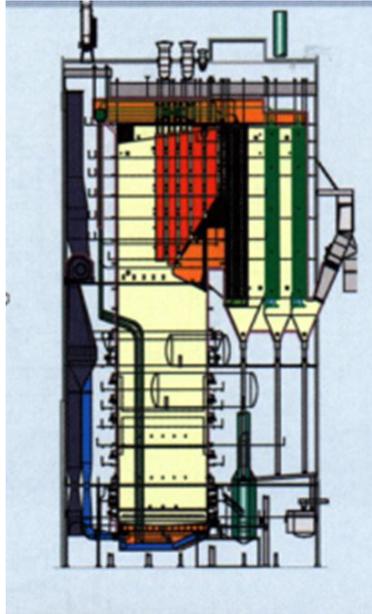


Abbildung 13: Verbrennungsofen (Laugenkessel) für den Sulfatprozess

In Abbildung 15 wird das Ablaufschema einer Gesamtanlage gezeigt. Die bei der Verbrennung der eingedickten Schwarzlauge entstehenden chemischen Verbindungen fallen hier durchwegs in Form einer Schmelze an, die in einem Lösebehälter mit Wasser aufbereitet wird und die Grünlauge bildet. Durch Kaustifizierung der Grünlauge entsteht die Weißlauge, die als frische Aufschluss-Flüssigkeit für den nächsten Kochzyklus benutzt wird. Somit schließt sich der Laugenkreislauf (Abbildung 14)

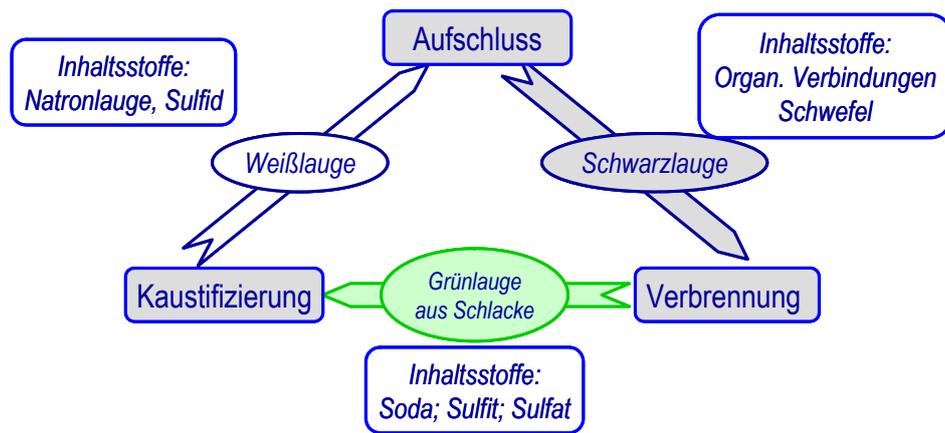


Abbildung 14: Laugenkreislauf beim Sulfatverfahren

Sehr aufwändig ist auch die Reinigung der Abgase, weil diese toxische und übel riechende organische Sulfide und Mercaptane enthalten. Im Gesamtschema der Wiedergewinnung nimmt daher auch die Gasreinigung einen bedeutenden Raum ein (Abbildung 15). Die bei der Gaswäsche gewonnenen Kondensate werden der Schwarzlaugung zugegeben und damit wieder einem neuerlichen Verbrennungszyklus zugeführt.

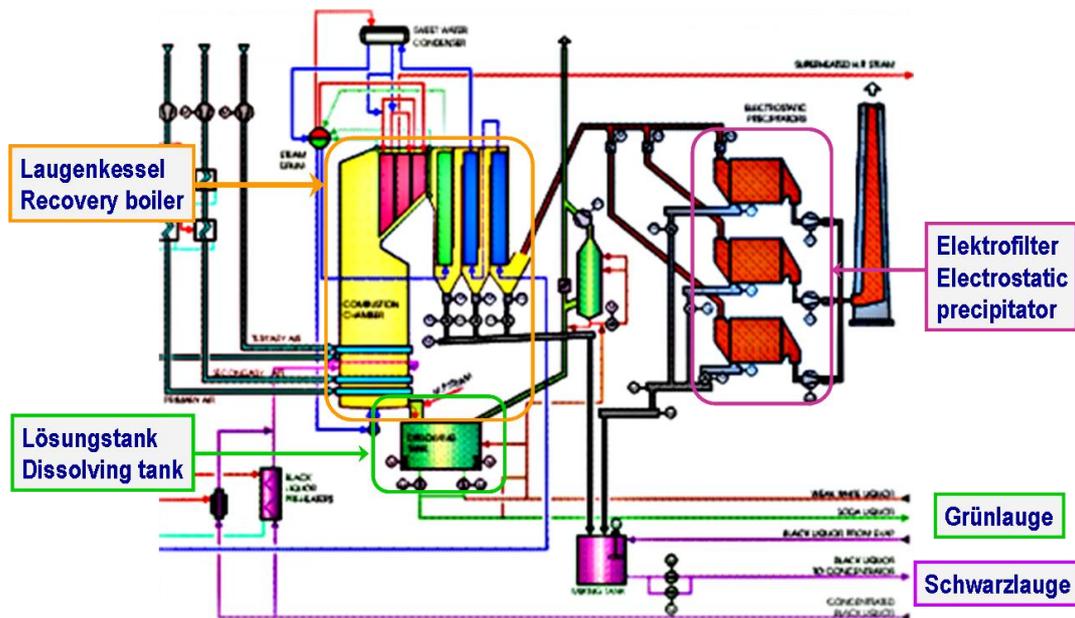


Abbildung 15: Ablaufschema für eine Sulfat-Chemikalienrückgewinnung

Die Grünlaug enthält als Base Soda. Damit ist sie für den Aufschluss zu wenig alkalisch. Die Basenstärke wird daher durch Behandlung mit CaO erhöht (Calcinieren). Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Baustein 15: Technologische Aspekte des chemischen Aufschlusses

Wesentlich dafür, dass die Reaktion in dieser Weise verläuft, ist, dass dabei das schwer lösliche Calciumcarbonat entsteht, das ausfällt und damit das Reaktionsgleichgewicht nach rechts verschiebt.

Abbildung 16 zeigt eine gesamte Kaustifizierungsanlage, wo auch die Filter für die Grün- und die Weißlauge eingezeichnet sind.

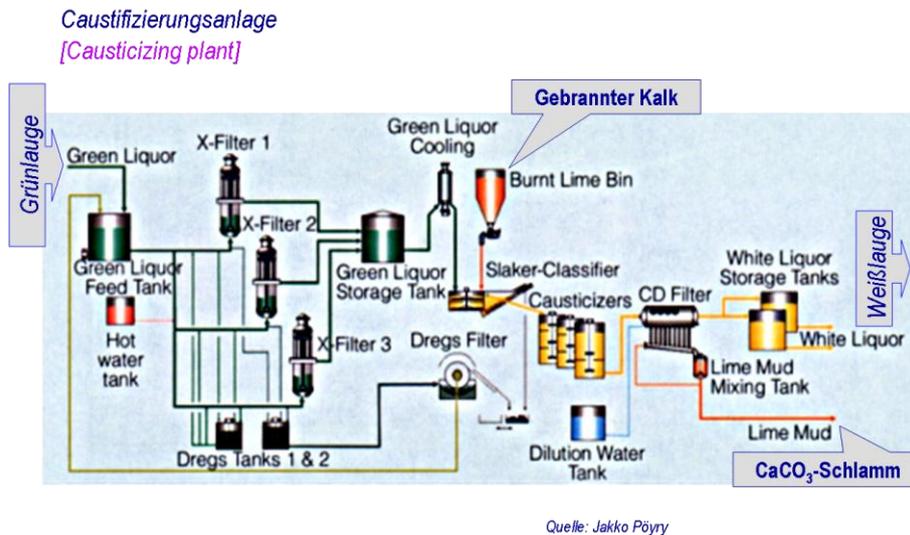
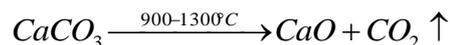


Abbildung 16: Kaustifizierungsanlage

Als Abfallprodukt der Kaustifizierung fällt Kalkschlamm an, der wieder zu CaO gebrannt wird.

Zum Kalkbrennen, Brennen [calcination of lime] das nach folgender Gleichung verläuft



wird auch nach Kalkstein zur Ergänzung der Verluste mit eingesetzt. Abbildung 17 zeigt das Schema einer Anlage zum Kalkbrennen:

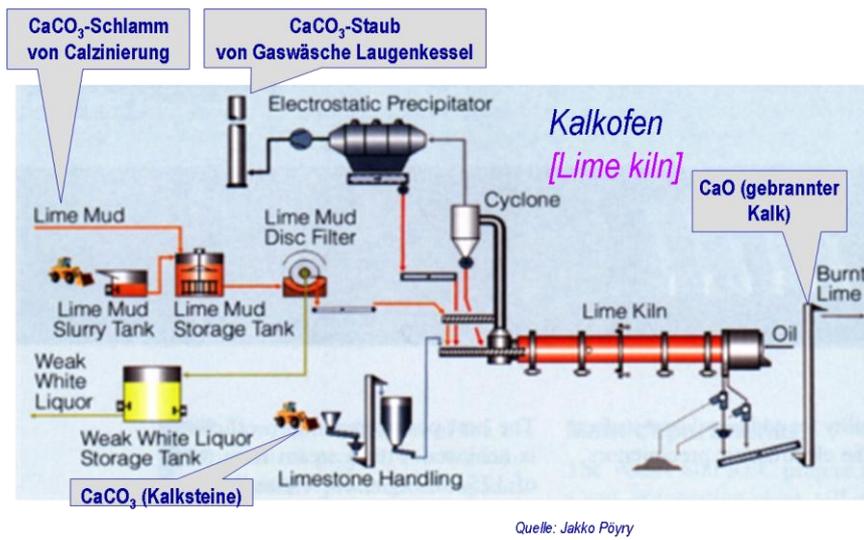


Abbildung 17: Kalkbrenn-Anlage