

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 84112077.7

Int. Cl.⁴: **C 07 G 1/00**
C 25 B 3/00
//C05F7/02

Anmeldetag: 09.10.84

Priorität: 31.10.83 DE 3339449

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.05.85 Patentblatt 85/19

Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR LI SE

Anmelder: MD-Organocell Gesellschaft für Zellstoff-
und Umwelttechnik mbH
Planeggerstrasse 38
D-8000 München 60(DE)

Erfinder: Edel, Eugen, Dipl.Ing.
am Waldrand 12 a
D-8000 München 70(DE)

Erfinder: Feckl, Josef, Dr. Dipl.-Chem.
Institutstrasse 19
D-8000 München 60(DE)

Erfinder: Grambow, Clemens, Dipl.-Chem.
Belgradstrasse 68
D-8000 München 40(DE)

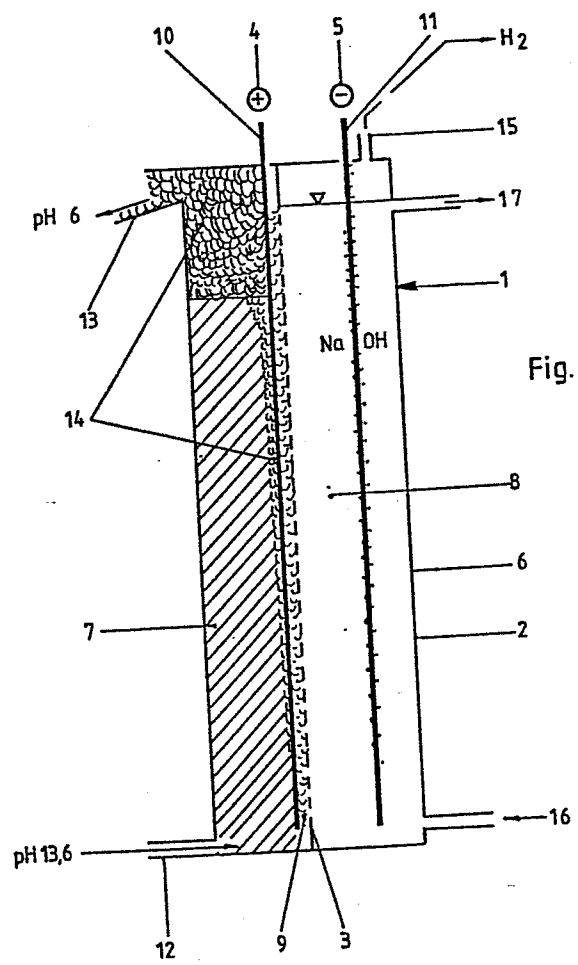
Erfinder: Huber, Albert
Ludwig-Richter-Strasse 5
D-8060 Dachau(DE)

Erfinder: Wabner, Dietrich, Dr.
Danziger Strasse 62
D-8046 Garching(DE)

Vertreter: Dahlmann, Gerhard, Dipl.-Ing.
Am Feldrain 20
D-6940 Weinheim(DE)

54 Verfahren zur Gewinnung von Lignin aus alkalischen Lignin-Lösungen.

57 Für die Gewinnung von Lignin durch Ausfällung aus alkalischen Lignin-Lösungen mittels Neutralisation und zur Rückgewinnung des Alkali wird eine elektrolytische Ansäuerung der Lignin-Lösungen bei gleichzeitiger Regenerierung des verwendeten Alkali vorgeschlagen. Das Verfahren ist besonders günstig für die Herstellung von reinem Lignin (z. B. aus dem Organosolvaufschluß) einsetzbar.



MD-Verwaltungsgesellschaft
Nicolaus GmbH & Co. KG
Planegger Strasse 40
8000 München 60

5

10

Verfahren zur Gewinnung von Lignin.
aus alkalischen Lignin-Lösungen

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Lignin durch Ausfällung aus alkalischen Lignin-Lösungen mittels Neutralisation sowie zur Rückgewinnung des Alkali.

20

Bei der Zellstoffherstellung fallen beträchtliche Mengen an ligninhaltigen Extrakten an, die bisher ein Abfallprodukt darstellen. Da eine unmittelbare Ableitung der Extrakte in Gewässer heute nicht mehr möglich ist,

25 wurden die Extrakte einem Konzentrierungsprozeß unterzogen und die dabei anfallenden festen Stoffe in der Regel verbrannt. Die dabei angewendeten Methoden sind aufwendig und dienen allein dazu, ein gereinigtes Wasser und

30

einen davon getrennten Feststoff zu erreichen. Das Wasser kann dann den Flüssen wieder zugeführt werden. Diese Verfahren sind nicht nur aufwendig, sondern dadurch wird auch das im Feststoff enthaltene Lignin vernichtet. Die Extrakte werden üblicherweise als Ablaugen bezeichnet.

Bekannt ist eine Fällung des Lignins aus alkalischer Lösung, indem man diese durch Einleiten von Säuren neutralisiert, jedoch ist die anschließende Rückgewinnung der Lauge nicht mehr möglich oder sehr aufwendig und teuer. Zudem ist das so gefällte Material mit Mineralsalzen verunreinigt. Alkalilauge kann z. B. durch Einleiten von CO_2 neutralisiert werden und das gebildete Carbonat mit Calciumoxid kaustifiziert werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, bei dem das Lignin mit geringem apparativen Aufwand aus einer alkalischen Lignin-Lösung, vorzugsweise einer Ablauge (alkalischer Extrakt) aus einem Zellstoffprozeß in einer zur Weiterverarbeitung geeigneten Form gewonnen wird, so daß eine Vernichtung entfällt und bei dem außerdem die Möglichkeit gegeben ist, den Wasseranteil und das Alkali des Extrakts einer erneuten Verwendung im Verfahrensprozeß zuzuführen.

Die Lösung der gestellten Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Gattung erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Lignin-Lösung kontinuierlich durch eine Elektrolyse anodisch angesäuert und im selben Vorgang kathodisch das Alkali regeneriert wird. Mit anderen Worten: Der alkalische Extrakt (Lignin-Lösung) wird in den Anodenraum einer geteilten elektro-

lytischen Zelle geleitet und dort elektrochemisch angesäuert, während gleichzeitig im Kathodenraum die Lauge elektrochemisch konzentriert wird. Die Zelle ist zweckmäßigerweise durch eine Ionenaustauscher-Membran geteilt, die den selektiven Transport der Kationen aus dem Anoden- in den Kathodenraum ermöglicht. Untersuchungen haben gezeigt, daß eine Nafion-Membran besonders geeignet ist und die an sie gestellten Forderungen bei einer hohen Lebensdauer erfüllt. Die Fällung und die Laugenrückgewinnung werden gleichzeitig durch die Zufuhr nur einer Energiemenge bewirkt.

Das neue Verfahren ist generell bei alkalischen Lignin-Lösungen anwendbar. Vorwiegend wird es für alkalische Lignin-Lösungen eingesetzt, die ein Extrakt oder eine Ablauge aus einem Zellstoffprozeß sind, und hierbei bevorzugt bei Lignin-Lösungen, die aus dem Extrakt eines Organosolv-Verfahrens zur Zellstoffherstellung durch Abtrennung des organischen Lösungsmittels erhalten werden. Als Alkali wird vorwiegend Natronlauge verwendet.

In Versuchen wurde belegt, daß das Verfahren in nur einer Elektrolysezelle durchführbar ist. Die Lignin-Lösung und das Alkali werden durch die Elektrolysezelle geleitet, die durch die Kationenaustauscher-Membran in den Anoden- und den Kathodenraum unterteilt ist. Am Ende der Zelle fällt hellbrauner Schaum an, der Ligninschaum darstellt, und in bekannten Aufarbeitungsprozessen zu reinem Lignin weiterverarbeitet werden kann.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß das Verfahren eines besonders geringen Einsatzes an Energie bedarf, wenn es in zwei oder gar drei Stufen durchgeführt wird. Die Anzahl der

Stufen wird dabei durch den apparatetechnischen Aufwand und die erzielbaren Wirkungsgrade begrenzt.

Bei dem zweistufigen Verfahren wird in der ersten Stufe ("Neutralisationszelle") die Neutralisation nur bis zum Beginn der Ligninfällung im Anodenraum durchgeführt, das entspricht erfahrungsgemäß etwa pH 9,5. In diesem Schritt wird bereits der größte Teil der Natronlauge im Kathodenraum zurückgewonnen. In der zweiten Stufe ("Flockungszelle") wird im Anodenraum bis zur völligen Fällung des Lignins angesäuert, erfahrungsgemäß etwa bis pH 4. Da aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Lösung unterhalb pH 8 nur bei erhöhter Spannung eine ausreichende Elektrolyse stattfindet, wird durch die Trennung in zwei Schritte merklich Energie eingespart. Der Sauerstoff, der sich an der Anode der Flockungszelle entwickelt, bildet zusammen mit dem ausgefallenen Lignin und einem Teil der neutralisierten Lösung Schaum, so daß die Ligninsuspension über eine Flotiereinrichtung abgeführt werden kann. Der Flotiervorgang erfordert keinerlei zusätzliche Energie, da der Sauerstoff durch die ohnehin für die Elektrolyse erforderliche Strommenge gebildet wird.

Die elektrolytische Fällung in der zweiten Stufe hat den Vorteil, daß das gefällte Lignin nicht mit anorganischen Salzen verunreinigt ist. Der saure Anolyt kann nach dessen Abtrennung, etwa durch Zentrifugieren, in den Kathodenraum der ersten Stufe und von dort, nach entsprechender Regenerierung, Methanolbeigabe und gegebenenfalls Alkalianreicherung, als Aufschlußmedium oder dessen Bestandteil in den Zellstoffprozeß zurückgeführt werden. Somit kann die Aufarbeitung des alkalischen Extrakts in einem geschlossenen Kreislauf durchgeführt

- 5 -

werden, und es verlassen keinerlei Abwässer den Prozeß.

Die Elektrolyse wird in beiden Stufen bei möglichst hohen Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur durchgeführt, da die Leitfähigkeit der Lösung mit steigender Temperatur zunimmt. Die bei der Elektrolyse anfallende Abwärme reicht für die Aufrechterhaltung dieser Temperatur aus, so daß eine Zusatzheizung an den Elektrolysezellen in der Regel nicht erforderlich ist.

Da es sich bei dem elektrolytischen Verfahren um eine relativ schonende Methode handelt, die keinen Einsatz von zusätzlichen Chemikalien erfordert, ist die Methode insbesondere zur Gewinnung von reinem naturbelassenen Lignin geeignet, wie es z. B. das Organosolv-Verfahren nach der Patentanmeldung P 28 55 052 liefert.

In besonders vorteilhafter Weise kann in der ersten Verfahrensstufe der Katolyt und/oder der Anolyt im Kreislauf geführt werden. Jeweils eine Teilstrecke der Kreisläufe wird durch die elektrolytische Zelle gebildet. Durch die Führung des Anolyten und des Katolyten im Kreislauf bei Ein- und Ausschleusung eines Teils des Elektrolyten wird die Regelbarkeit der Verfahrensstufe verbessert. Durch sehr einfache Regelapparaturen ist es möglich, die in der ersten Verfahrensstufe angestrebte Neutralisierung in sehr einfacher Weise und mit genauer Einhaltung der Werte zu erreichen. Die Ansäuerung der Ablauge in der ersten Verfahrensstufe wird vorzugsweise bis zu einem pH-Wert von 9,5 durchgeführt. Dieser Wert ist jedoch nicht absolut sondern hängt von den Gegebenheiten

ab, wie Ligninanteile in der Ablauge, Temperatur und dergleichen. Um Verschmutzungen der Durchlaufstrecken des Kreislaufs zu vermeiden, wird angestrebt, daß in der ersten Verfahrensstufe keine Ausflockung erfolgt.

5 Die Ausflockung der Ligninanteile findet erst in der zweiten Verfahrensstufe statt, welche mit einer Flotiereinrichtung versehen ist. Über die Flotiereinrichtung wird der anfallende ligninhaltige Schaum abgeführt.

10 Der am Ende der zweiten Verfahrensstufe anfallende, schwach saure Elektrolyt enthält noch mehrere g/l gelöster ligninartiger Stoffe, welche (auch bei weiterer pH-Erniedrigung) nur schwer auszufällen sind. Dieses
15 ist jedoch für das Gesamtverfahren nicht von Nachteil, da der Elektrolyt im Kreislauf geführt wird und letztlich als Lösung nach Wiedererhöhung des pH, z. B. durch Zugabe von NaOH, erneut in der alkalischen Zellstoffkochen-
20 in einer solchen Kreislaufführung kommt es nicht zu einer Aufkonzentrierung nichtausfällbarer ligninartiger Stoffe im entflockten Elektrolyten; d. h., das Lignin wird letzten Endes quantitativ gewonnen.

25 In besonders vorteilhafter Weise wird der schwach saure Elektrolyt in der ersten und/oder zweiten Verfahrensstufe im Kathodenraum eingesetzt. Dadurch ist es möglich, die sich zwangsläufig im Kathodenraum (neben Wasserstoff) aus H_2O bildende Natronlauge unmittelbar
30 wieder in den Kreislauf zurückzuführen. Dabei kann in der Zelle der zweiten Stufe dieser Elektrolyt im Gegenstrom zu dem Anolyten der Zelle geführt werden, der ja aus dem Extrakt der ersten Verfahrensstufe besteht und einen pH von ca. 9,5 hat.

Der in der Neutralisationszelle im Kathodenraum anfallende alkalische Elektrolyt wird mit einem organischen Lösungsmittel, insbesondere Methanol, versetzt und zur erneuten Kochung in den Zellstoffprozeß eingegeben.

Auf diese Weise sind beide Verfahrensstufen durch eine Rückführung des Elektrolyten miteinander verbunden und es entstehen keine Abwässer, die abzuführen sind. Es handelt sich somit um ein geschlossenes Verfahren, bei dem als anzuziehendes Produkt neben Wasserstoff Ligninschlamm anfällt, der zu einem wirtschaftlich verwertbaren Lignin aufgearbeitet werden kann.

Die gegebenenfalls auftretenden Flüssigkeitsverluste werden durch Wasser ersetzt. Außerdem kann dem Katolyten in der ersten und zweiten Verfahrensstufe Alkalihydroxid zugegeben werden, um von Anfang an eine gewisse Mindestleitfähigkeit zu erreichen.

Dieses zweistufige Verfahren ist besonders geeignet zur Aufarbeitung der Ablauge aus dem Zellstoffaufschluß nach dem Organosolv-Verfahren.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele wird die Erfindung näher erläutert.

Es zeigen:

- Fig. 1 eine Elektrolysezelle zur Durchführung des Verfahrens in einer Stufe,
- Fig. 2 eine schematische Darstellung des Verfahrens mit zwei Stufen,
- Fig. 3 eine Detaillierung des Verfahrens nach Fig 2.

Die Elektrolysezelle 1 nach Fig. 1 besteht im wesentlichen aus dem Gehäuse 2, der Membran 3, der Anode 4 und der Kathode 5. Das Gehäuse 2 hat die Form eines flachen Quaders, in dessen Mitte die Membran 3 eingesetzt ist. Die Größe der Membran 3 entspricht etwa der Größe einer Seitenfläche 6 des Gehäuses 2. Die Membran 3 teilt das Innere des Gehäuses 2 in den Anoden- und den Kathodenraum 7 und 8. In den genannten Räumen 7 und 8 sind die Anode 4 und die Kathode 5 angeordnet. Beide sind in ihrer Form und Größe an die Membran 3 angepaßt. Die Kathode ist etwa in der Mitte des Kathodenraumes 8, während die Anode 4 neben der Membran 3 liegt, so daß zwischen Anode 4 und Membran 3 nur ein relativ schmaler Spalt 9 vorhanden ist. Stromanschlüsse 10 und 11 für die Anode 4 bzw. Kathode 5 sind aus dem Gehäuse 2 herausgeführt.

Über den Anschluß 12 wird die vorher von Methanol befreite Ablauge aus dem Zellstoffprozeß der Zelle 1 zugeführt. Während der Elektrolyse bildet sich im Anodenraum 7 Schaum aus Lignin und Sauerstoff, der über den Abzug 13 abgezogen wird. Durch die eingezeichneten Bläschen 14 ist die Schaumbildung angedeutet. Der Ligninschaum 14 aus dem Abzug 13 wird zentrifugiert, wodurch reines Lignin und in den Zellstoffprozeß rückführbare Lösung erhalten wird. Über den Anschlußstutzen 15 am Kathodenraum 8 kann der entstehende Wasserstoff entweichen. *)

In einem Versuch mit einer Elektrolysezelle mit obigem Aufbau wurden folgende Ergebnisse erreicht:
Die Elektrolysezelle hat eine Anode und eine Kathode, deren Flächen je 50 cm^2 betragen. Anoden- und Kathodenraum sind durch eine Nafion-Membran getrennt. Der Anoden-

*) Über den Anschluß 16 wird Wasser, verdünnte Alkalilauge oder das Zentrifugat des Ligninschaums (pH 6) zugeführt. Über den Anschluß 17 wird aus dem Kathodenraum aufkonzentrierte Alkalilauge abgezogen.

raum ist am Abzug mit einer Flotiereinrichtung versehen und faßt 300 ml. Zu Beginn des Versuches wird der Anodenraum mit 200 ml ligninhaltiger Lauge (pH 13,6) gefüllt.

- 5 Als Katolyt-Erstbefüllung dient 0,1 N NaOH. Der Kathodenraum faßt ebenfalls 300 ml und wird vollständig gefüllt.

- Es wird mit $5 \text{ A} = 100 \text{ mA/cm}^2$ elektrolysiert. Die Zellspannung steigt langsam von 6 V auf 15 V. Nach ca. 75
10 min. Elektrolysedauer hat der Anolyt einen pH von ca. 8 erreicht. Es beginnt sich zäher hellbrauner Schaum abzuscheiden, welcher über die Flotiereinrichtung abgezogen und aufgearbeitet wird.

- 15 Es wird nun frische ligninhaltige Ablauge mit ca. 60 g/l gelöstem Lignin (pH 13,6) kontinuierlich von unten in die Zelle eingebracht (ca. 100 - 150 ml/h). Die gesamte Elektrolytmenge verläßt die Zelle wieder
20 neutralisiert im Lignin/Sauerstoffschaum über die Flotiereinrichtung.

Aus dem Schaum lassen sich pro l Ablauge ca. 40 g Lignin gewinnen.

- 25 Das in Fig. 2 dargestellte Verfahren ist zweistufig. Aus dem Zellstoffkocher 20 wird der anfallende lignin- und methanolhaltige Extrakt abgezogen und in einer Methanolrückgewinnungseinrichtung 21 vom Methanol befreit und das Methanol über die Leitung 21 b wieder dem Kochprozeß
30 zugeführt. Der vom Methanol befreite Extrakt wird über die Leitung 21 a der ersten Elektrolysezelle 22 zugeführt, welche im wesentlichen die erste Verfahrensstufe darstellt. Der Extrakt wird in den Anodenraum 23 geleitet. Im Anodenraum 23 wird der Extrakt elektrolytisch solange
35 angesäuert, bis ein pH-Wert von 9,5 erreicht ist. Vom

Anodenraum wird der Extrakt, der diesen pH-Wert hat, kontinuierlich über die Leitung 24 dem Anodenraum 25 der zweiten Elektrolysezelle 26 zugeführt, welche die zweite Verfahrensstufe bildet. In dieser Zelle 26 findet eine weitere elektrolytische Ansäuerung und damit die Schaumbildung statt. Der Schaum wird über eine Abzugseinrichtung 27 als Ligninsuspension abgezogen und einer Trenneinrichtung 28 zugeführt, in der das im Schaum enthaltene, ausgefällte Lignin von dem Extrakt getrennt wird. Das reine Lignin wird über mit 29 angegebene Vorrichtung der weiteren Verwendung zugeführt, während der verbleibende Extrakt über die Leitung 30 als nahezu ligninfreie Lösung in den Kathodenraum 31 der Zelle 26 zurückgeführt wird.

Im Kathodenraum 31 wird der Extrakt elektrolytisch mit Alkali angereichert. Der dabei entstehende Wasserstoff wird über den Ablaß 33 abgelassen. Aus dem Kathodenraum 31 gelangt der Extrakt über die Leitung 32 in den Kathodenraum 34 der ersten Zelle 22. Dort findet eine weitere alkalische Anreicherung des Extraktes statt, der über die Leitung 35 dann in einen Sammelbehälter 36 gelangt. Über die Leitung 35 a kann die NaOH-Konzentration geregelt werden. Aus dem Sammelbehälter 36 wird der Extrakt als Natronlauge über die Leitung 37 wieder dem Zellstoffkocher 20 zugeführt. Der Wasserstoff wird über 40 abgeführt. Die zwischen den Anoden- und Kathodenräumen vorhandenen Nafion-Membranen sind mit 38 und 39 bezeichnet.

In dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 3 sind die Verfahrensstufen 41 und 42 mit den elektrolytischen Zellen 43 und 44 versehen und es erfolgt eine Rückführung des in der zweiten Verfahrensstufe 42 anfallenden entflockten Elektrolyten bis in die erste Verfahrensstufe.

Die erste Verfahrensstufe 41 besteht im wesentlichen aus der Zelle 43, die durch die Membran 45 geteilt ist und den beiden Kreisläufen 46 und 47 für den Katolyten und den Anolyten. Die Verfahrensstufe 42 besteht im wesentlichen aus der Zelle 44, die ebenfalls eine Membran 48 hat, und der Flotiereinrichtung 49.

Der beim Zellstoffaufschluß anfallende ligninhaltige Extrakt, auch als Ablauge bezeichnet, mit einem pH-Wert von 14 und einem Ligninanteil von etwa 2 bis 10 Gew.-% wird über die Leitung 50 dem Vorratsgefäß 51 zugeführt. Über ein Regelsystem 52, 53, 59 (pH- und Niveau-Regler) wird diese Zufuhr so gesteuert, daß im Vorratsgefäß ein pH-Wert von ca. 9,5 aufrechterhalten wird. Die Pumpe 54 fördert die Ablauge in die Zelle 43 und zwar in den Anodenraum 55. Im Anodenraum 55 erfolgt eine pH-Absenkung der Ablauge, die nach Austritt aus dem Anodenraum 55 in den Gasabscheider 56 eintritt. Im Gasabscheider 56 wird das während der Elektrolyse entstandene Anodengas, überwiegend Sauerstoff, abgeschieden. Während der Hauptteil des Anolyten aus dem Gasabscheider 56 über die Leitung 57 ins Vorratsgefäß 51 zurückfließt, wird ein Teil des ligninhaltigen Extraktes mit einem pH-Wert von etwa 9,5 über die Leitung 58 ausgeschleust und der Zelle 44 in der zweiten Verfahrensstufe 42 zugeführt. In der Leitung 58 ist ein Ventil 59 eingesetzt, welches durch einen Niveauregler im Vorratsgefäß 51 gesteuert wird.

Die Flüssigkeit im Kathodenraum 62 besteht aus entflocktem Elektrolyten, der im Kathodenraum 73 der Zelle 44 schon mit NaOH angereichert wurde und einen pH von ca. 12 hat. Dieser Katolyt wird ebenfalls über ein

Vorratsgefäß 60 und dann über die Leitung 61 dem Kathodenraum 62 der Zelle 43 zugeführt. Aus dem Kathodenraum 62 gelangt der Katolyt durch Eigenkonvektion in den Gasabscheider 63, aus dem das anfallende Kathodengas (Wasserstoff) abgeschieden wird. Aus dem Gasabscheider 63 wird der Katolyt in das Vorratsgefäß 60 zurückgeführt. Hier erfolgt somit in gleicher Weise wie beim Anolyten eine Kreislaufführung des Katolyten. Ein Teil des Katolyten wird über die Leitung 64 aus dem Gasabscheider 63 ausgeschleust. Das geschieht über einen Niveauregler 65 im Vorratsgefäß 60 und das Ventil 66. Der pH-Wert beträgt etwa 14.

Vor der Rückführung dieses ligninarmen, stark alkalischen Elektrolyten in den Zellstoffprozeß muß die NaOH-Konzentration ggf. durch Verdünnen mit H_2O oder Zugabe von NaOH eingestellt werden.

In der ersten Verfahrensstufe 41 sind somit zwei Kreisläufe, der Katolytkreislauf 46 und der Anolytkreislauf 47 vorhanden, in denen der Hauptteil des Katolyten bzw. des Anolyten im Kreislauf geführt wird. Dem Kreislauf des Anolyten wird ein ligninhaltiger Extrakt mit einem pH-Wert von 14 vor der Neutralisationszelle 43 zugeführt und nach der Neutralisationszelle 43 wird ein ebenfalls ligninhaltiger Extrakt mit einem pH-Wert von etwa 9 ausgeschleust. Im Katolytkreislauf 46 wird ein Elektrolyt, der mit Natrium-Hydroxyd auf einen pH-Wert von 12 angereichert ist, vor der Zelle 43 zugeführt, und nach der Zelle 43 wird ein Elektrolyt mit einem pH-Wert von 14 ausgeschleust und zur Zellstoffherstellung weiterverwendet.

Der in der ersten Stufe angefallene ligninhaltige Extrakt mit einem pH-Wert von etwa 9,5 wird in den Anolytenraum 70 der Zelle 44 der zweiten Verfahrensstufe eingeführt, die auch als Flockungszelle bezeichnet wird. In dem Anolytraum 70 erfolgt eine Ausflockung der Ligninanteile unter gleichzeitiger Entstehung von Sauerstoffgas an der Anode. Sauerstoffschaum wird auf der Flotiereinrichtung 49 abgezogen. In der Einrichtung 71 erfolgt eine Trennung des Ligninschlammes vom Elektrolyten, wobei der Elektrolyt einen pH-Wert von etwa 4 hat. Der anfallende Ligninschlamm wird in an sich bekannter Weise einem Wasch-, Trocken- und Aufarbeitungsprozeß unterzogen, so daß reines Lignin entsteht. Der Elektrolyt wird über die Leitung 72 in den Katolytraum 73 der Zelle 44 zurückgeführt. Auf dem Weg dahin kann aus einem Vorratsbehälter 74 dem Elektrolyten Wasser und Natrium-Hydroxyd beigegeben werden, um die bei der Flotierung entstehenden Wasserverluste auszugleichen und die für den Elektrolyt-Prozeß günstigen Eigenschaften des Elektrolyten zu erreichen.

Am Ende der Zelle 44 in Durchflußrichtung des Katolyten gesehen, wird der Elektrolyt abgezogen und über die Leitung 75 dem Vorratsbehälter 60 des Katolyten-Kreislaufs 46 der ersten Stufe 41 zugeführt. In der Leitung 75 kann ebenfalls Natrium-Hydroxyd und gegebenenfalls Wasser eingegeben werden. Dem in den Zellstoffprozeß zurückgeführten Elektrolyt kann für das Organosolv-Verfahren noch über die Einrichtung 76 Methanol zugegeben werden.

Beispiel 1:

In einer Versuchsanlage mit dem Aufbau nach Fig. 3 sind die Neutralisations- und Flockungszelle in Serie geschaltet.

- 14 -

Die Neutralisationszelle hat eine Anoden- bzw. Kathodenfläche von je 18 cm^2 . Anoden- und Kathodenraum sind durch eine Kationenaustauschermembran getrennt. Die Kathode (V2A-Streckmetall) liegt direkt auf dieser
5 Membran auf, während die Anode (Platin) einen Abstand von ca. 1 mm von der Membran hat.

Das Anolyt-Vorratsgefäß faßt ca. 200 ml. Der Anolyt wird mit Hilfe einer Schlauchpumpe über Zelle und Gasabscheider aus dem Vorratsgefäß im Kreislauf gepumpt
10 (ca. 8 l/h), was bei einem Anodenraumvolumen von ca. 2 ml einer Verweildauer in der Zelle von ca. 0,9 s entspricht. Der Katolyt bewegt sich über den Gasabscheider durch Eigenkonvektion im Kreislauf; auf ein
15 Vorratsgefäß wird verzichtet.

Der pH-Wert des Anolyten wird über eine Glaselektrode bestimmt. Der Stromfluß in der Neutralisationszelle beträgt $3,6 \text{ A} = 200 \text{ mA/cm}^2$. Die Zellspannung beträgt
20 ca. 10 - 11 V.

Zu Beginn des Versuches werden in das Vorratsgefäß ca. 250 ml ligninhaltige Ablauge (pH 13,6) gefüllt und wie beschrieben unter Elektrolyse umgepumpt. Als Erstbe-
25 füllung im Katholytkreislauf dient 0,1 M Natronlauge.

Nach ca. 120 min. Elektrolysedauer hat der Anolyt einen pH-Wert von ca. 10 erreicht.

30 Es werden nun in Abständen von ca. 3 min. (immer bei Unterschreiten von pH 9,5) je 10 ml frische Ablauge (pH 13,6) in das Vorratsgefäß gefüllt und gleichzeitig hinter der Neutralisationszelle Anolyt (pH 9,5) in gleicher Menge kontinuierlich ausgeschleust. Das Ent-

35

spricht einem Durchsatz der Neutralisationszelle von ca. 200 ml/h; die Ausschleusung beträgt mithin ca. 2,5 % des Anolytkreislaufstromes.

5 Die Flockungszelle hat eine Kathoden- und Anodenfläche von ca. 20 cm². Anoden- und Kathodenraum sind durch eine Kationenaustauscher-Membran getrennt. Der Anodenraum ist offen und verfügt über eine Flotiereinrichtung. Sein Volumen beträgt ca. 300 ml. Die Elektroden sind unten angeordnet. Der Stromfluß beträgt hier ca. 4 A =
10 200 A/cm²; die Zellspannung beträgt ca. 15 V.

Der aus dem Neutralisationszellen-Anolytkreislauf ausgeschleuste Anolyt (pH 9,5) wird in die Flockungszelle eingebracht und elektrolysiert (ca. 200 ml/h). Es ent-
15 steht ein zäher hellbrauner Schaum aus Ligninflocken, entflocktem Anolyten (pH 5) und Anodengas (O₂), welcher über die Flotiereinrichtung entfernt wird. Absetzen- lassen dieses Schaums ergibt pro Liter Anolyt (pH 9,5) ca. 0,5 l Ablauge (entflockt, pH 5) und noch ca. 1 - 2
20 1 stark ligninhaltigen, nicht mehr absetzbaren Schaum, aus dem sich durch Trocknung ca. 40 g Rohlignin gewinnen lassen.

Die entflockte Ablauge (pH 5) wird nach der Schaumab-
25 setzung und Filtration wieder kontinuierlich dem Katolyten der Neutralisationszelle zugemischt (ca. 100 ml/h) und in gleicher Menge kontinuierlich NaOH ausgeschleust (pH 14). Dieses NaOH geht - nach geeigneter Verdünnung und Lösungsmittelzusatz - in den neuen
30 Zellstoff-Kochprozeß ein.

Beispiel 2:

Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie in Beispiel 1.
Es wird hinter der Flockungszelle eine weitere Flockungs-
zelle mit vorgeschalteter Absetzeinrichtung in Serie ge-
5 schaltet und beide Zellen mit 2A betrieben. Die erste
Flockungszelle erzeugt einen Schaum con ca. pH 7, wel-
cher sich nach einiger Zeit zu einem Elektrolyten von
pH 7 absetzt. Abgeschiedene Ligninflocken (ca. 10 % des
Gesamtgehaltes) werden filtriert und der Elektrolyt in
10 die zweite Flockungszelle geleitet. Die zweite Zelle er-
zeugt einen Schaum wie Beispiel 1. Die Zellspannungen
betragen in den Flockungszellen ca. 7 und 7.5 V.

A N S P R Ü C H E
=====

- 5 1. Verfahren zur Gewinnung von Lignin durch Ausfällung
aus alkalischen Lignin-Lösungen mittels Neutralisa-
tion sowie zur Rückgewinnung des Alkali, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Lignin-Lösungen kontinuierlich
durch eine Elektrolyse anodisch angesäuert und im
selben Vorgang kathodisch das Alkali regeneriert
10 wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die alkalische Lignin-Lösung ein Extrakt oder
eine Ablauge aus einem Zellstoffprozeß ist.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die alkalische Lignin-Lösung der Extrakt aus
einem Organosolv-Verfahren zur Zellstoffherstellung
ist, von welchen das organische Lösungsmittel zuvor
abgetrennt wurde.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß das verwendete Alkali Natronlauge
ist.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Lignin-Lösung und das Alkali
durch eine Elektrolysezelle (1) geleitet werden, die
durch eine Kationenaustauscher-Membran (3) in Anoden-
(7) und Kathodenraum (8) unterteilt ist.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß die Anode (4) und die Kathoden (5)
aus Metallgitter gebildet sind und etwa die gleiche
Form und Größe wie die Membran (3) haben.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode (4) ein grobmaschiges Gitter aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeß zweistufig durchgeführt wird, wobei die Lignin-Lösung im Anodenraum (23) der ersten Stufe bis zur gerade beginnenden Fällung des Lignins, bevorzugt bis zu einem Wert von pH 9,5 neutralisiert und im Anodenraum (25) der zweiten Stufe bis zur vollständigen Fällung des Lignins, bevorzugt bis zu einem Wert von pH 4, angesäuert wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der anodisch entstehende Sauerstoff, zusammen mit dem ausgefallenen Lignin und der angesäuerten Lösung einen Schaum bildet, der als Ligninsuspension durch Flotation abgetrennt werden kann.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anolyt der zweiten Stufe nach Abtrennung des ausgefallenen Lignins in den Kathodenraum der ersten oder zweiten Stufe geleitet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die kathodisch regenerierte Lauge als Aufschlußmedium oder dessen Bestandteil in den Zellstoffprozeß rückgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird, bevorzugt knapp unterhalb des Siedepunktes.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich und als integrierter Bestandteil des Zellstoffausschlusses nach dem Organosolv-Verfahren durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Verfahrensstufe der Katolyt und/oder Anolyt im Kreislauf geführt werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Verfahrensstufe mit einer Flotiereinrichtung (9) ausgerüstet ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitfähigkeit des Katolyten in der zweiten Verfahrensstufe durch die Zugabe von Natrium-Hydroxyd auf einen Mindestwert eingestellt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einstellung der Leitfähigkeit des Katolyten in der ersten und/oder zweiten Stufe 1 bis 10 % des Katolyten im Kreislauf gefahren werden.

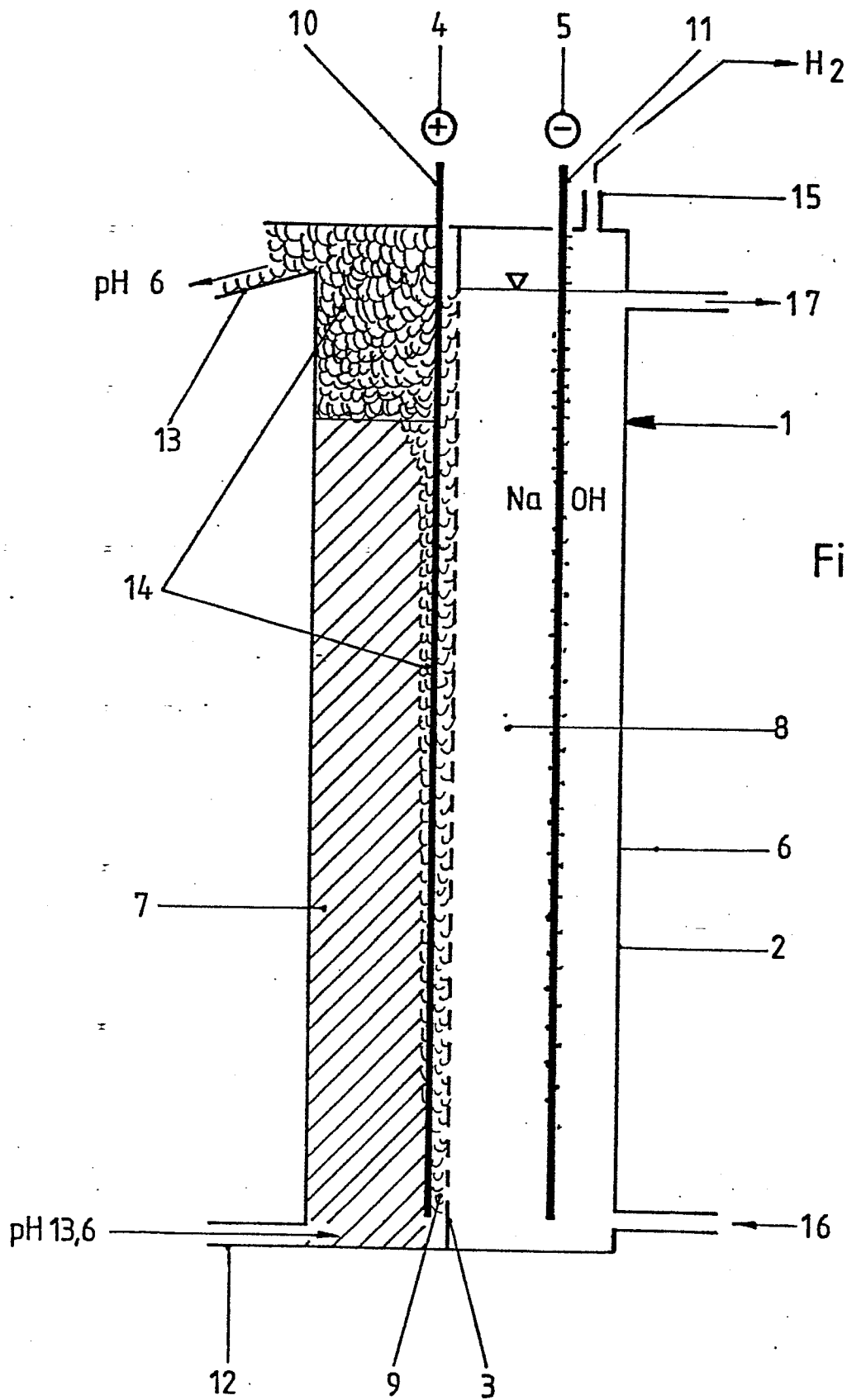
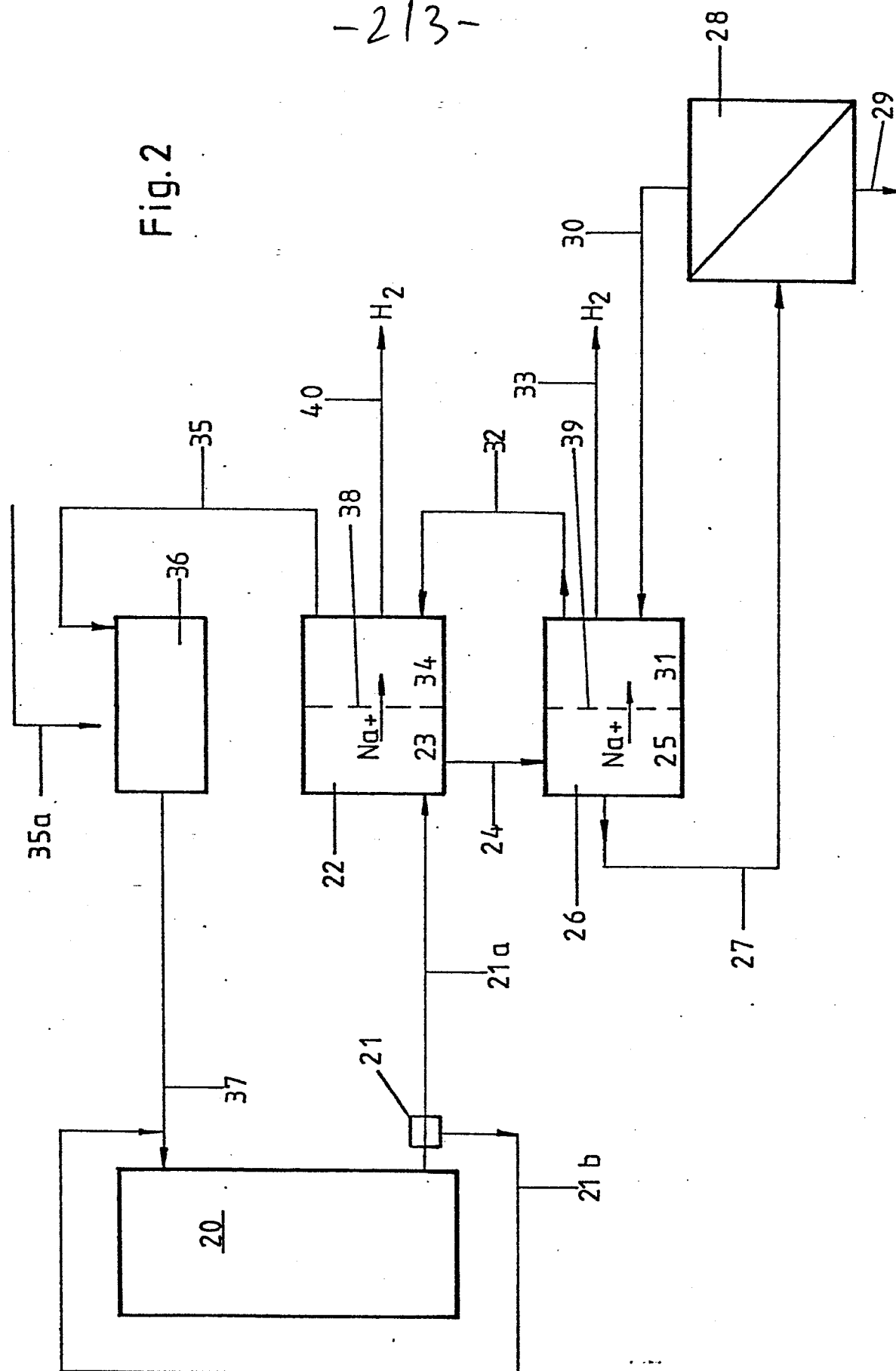


Fig. 1

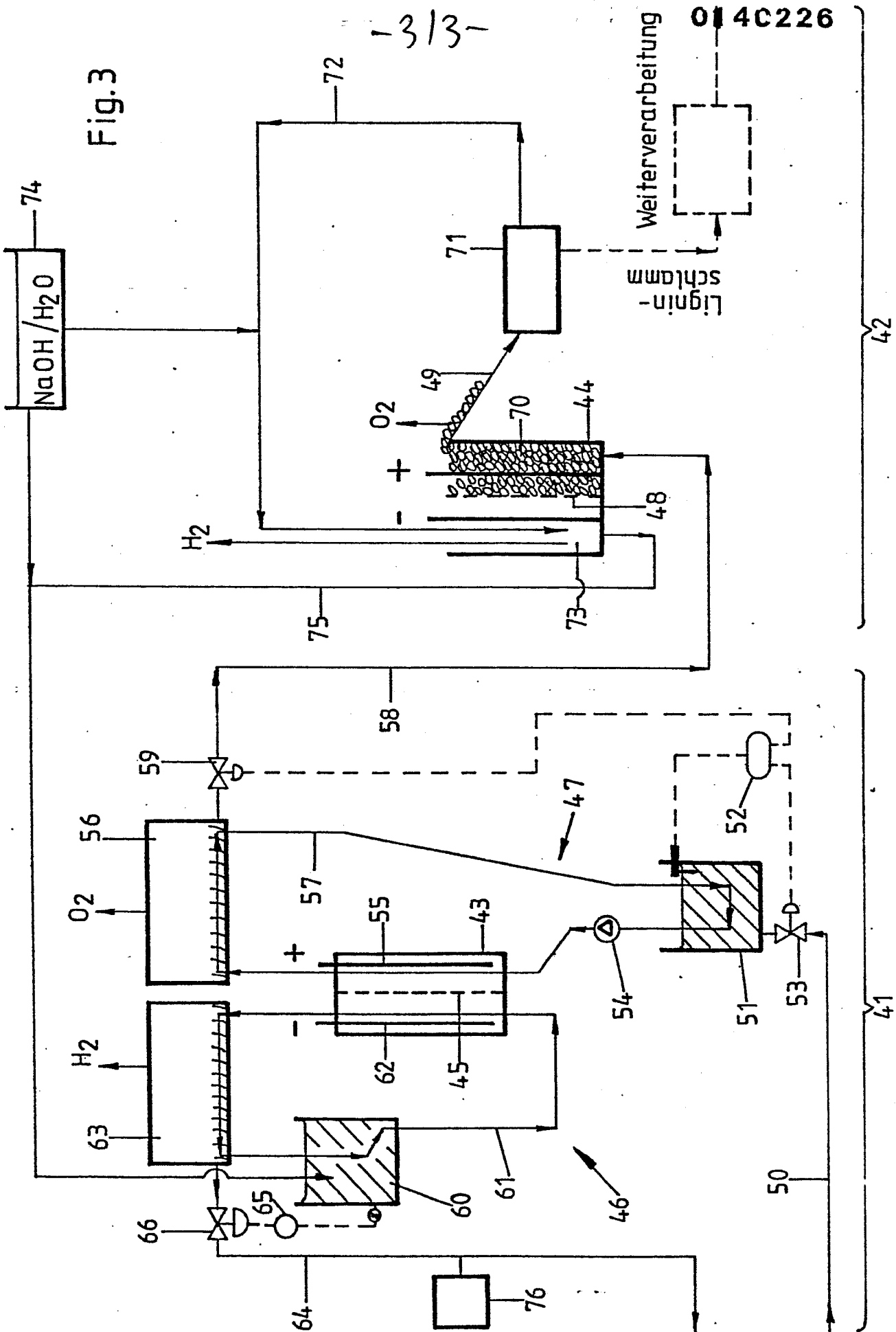
-213-

Fig. 2



- 313 -

Fig. 3



01 4C226

lignin-
schlamm
Weiterverarbeitung