



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 020 324 A1** 2008.11.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 020 324.3**

(22) Anmeldetag: **30.04.2007**

(43) Offenlegungstag: **06.11.2008**

(51) Int Cl.⁸: **D06M 11/76** (2006.01)

B01D 19/00 (2006.01)

D21H 17/70 (2006.01)

(71) Anmelder:

Voith Patent GmbH, 89522 Heidenheim, DE

(72) Erfinder:

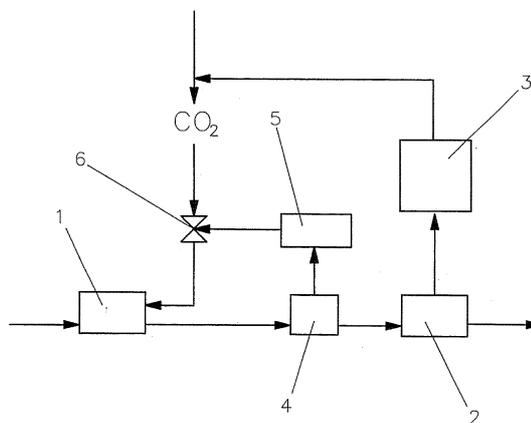
**Dölle, Klaus, Dr., 88353 Kißlegg, DE; Gather,
Reinhard, 67435 Neustadt, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Bildung von Calciumcarbonat in einer Faserstoffsuspension**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bildung von Calciumcarbonat in einer Faserstoffsuspension, wobei die in Form einer Suspension bereitgestellten Fasern mit dem gefällten Calciumcarbonat beladen werden.

Dabei soll der Umfang der Beladung der Fasern dadurch vergrößert werden, dass die Faserstoffsuspension während der Beladung entgast wird.



Beschreibung

Calciumcarbonat zur Verfügung steht.

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bildung von Calciumcarbonat in einer Faserstoffsuspension, wobei die in Form einer Suspension bereitgestellten Fasern mit dem gefällten Calciumcarbonat beladen werden.

[0002] Das Beladen von Fasern mit einem Fällungsprodukt, beispielsweise einem Füllstoff ist u. a. in der US-A-5223090 beschrieben. Bei diesem Prozess wird an die benetzte Faseroberfläche des Fasermaterials wenigstens ein Zusatzstoff, insbesondere ein Füllstoff wie Calciumcarbonat, eingelagert. Hierzu wird dem feuchten Faserstoff Calciumoxid oder Calciumhydroxid so zugesetzt, dass zumindest ein Teil davon sich mit dem im Faserstoff vorhandenen Wasser assoziiert. Das so behandelte Fasermaterial wird anschließend mit Kohlendioxid beaufschlagt.

[0003] Die genaue Dosierung des zugeführten Kohlendioxids ist dabei problematisch. Eine zu hohe genauso wie eine zu geringe Menge an Kohlendioxid führen zu einer geringeren Beladung der Fasern mit Calciumcarbonat.

[0004] Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, mit einfachen Mitteln den Umfang der Beladung der Fasern mit Calciumcarbonat zu steigern.

[0005] Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, dass die Faserstoffsuspension nach der Beladung entgast wird.

[0006] Während zu wenig Kohlendioxid auch zu einer geringeren Menge an Calciumcarbonat führt, hat zuviel Kohlendioxid eine Reaktion mit dem bereits gefällten Calciumcarbonat zur Folge.

[0007] Dabei kommt es zu einer Schädigung der Calciumcarbonat-Kristalle und z. B. zur Bildung von Calciumhydrogencarbonat.

[0008] Um dies zu verhindern, wird der Fasersuspension eine für die Beladung ausreichende oder etwas größere Menge an Kohlendioxid zugeführt und das überschüssige Kohlendioxid anschließend über die Entgasung wieder entfernt.

[0009] Über die Entgasung wird das gasförmige wie auch das in der Suspension gelöste, überschüssige Kohlendioxid abgeführt.

[0010] Das so separierte Kohlendioxid kann durch einen Kompressionsvorgang verdichtet oder aufkonzentriert und dem Beladungsprozess als Reaktionsmittel wieder zugeführt werden.

[0011] Das heißt, dass das bei der Entgasung aufgefangene Kohlendioxid wieder für die Bildung von

[0012] Im Ergebnis kommt es zu einer Verringerung der Umweltbelastung sowie der Produktionskosten und zu einer Vermeidung der Kristallschädigung.

[0013] Durch die Zugabe von Kohlendioxid oder Kohlensäure werden die Calciumoxid- und Calciumhydroxid-Partikel in Calciumcarbonat umgewandelt. Dies kann nicht nur den Grad der Beladung mit Füllstoff verbessern, sondern senkt auch gleichzeitig den pH-Wert der Faserstoffsuspension.

[0014] Im Interesse einer möglichst umfassenden Reaktion sollte sich die Faserstoffsuspension während der Zugabe in einem Reaktor, insbesondere einem Mischer mit Rührwerk oder einem statischen Mischer befinden.

[0015] Der nach dem Reaktor gemessene pH-Wert der Faserstoffsuspension kann als Maß für den Umfang der chemischen Reaktion im Reaktor benutzt werden.

[0016] Daher sollte die Menge des zugeführten Kohlendioxids bzw. der Kohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert der Faserstoffsuspension nach dieser Zugabe eingestellt, insbesondere geregelt werden.

[0017] Je mehr Kohlendioxid bzw. Kohlensäure bei gleich bleibender $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Menge zugeführt wird, um so stärker senkt sich auch der pH-Wert bis zum Erreichen des stöchiometrischen Gleichgewichts ab.

[0018] Da in folgenden Verfahrensabschnitten eine eher neutrale Faserstoffsuspension von Vorteil ist, sollte die Menge des zugeführten Kohlendioxids bzw. der Kohlensäure so eingestellt, insbesondere geregelt werden, dass der pH-Wert nach dieser Zugabe zwischen 6,5 und 9 liegt.

[0019] Gegenüber herkömmlichen Prozessen zur Herstellung einer Faserstoffsuspension können durch das Beladen (in Lumen, Faserwandungen und/oder Faseroberflächen) in einer daraus hergestellten Faserstoffbahn die gleichen Festigkeiten bei geringerer Mahlung, d. h. auch verminderter Mahlergie und somit energetisch günstiger hergestellt werden.

[0020] Außerdem lässt sich eine mit beladenen Fasern hergestellte Faserstoffbahn leichter entwässern, was Energie spart und höhere Maschinengeschwindigkeiten erlaubt.

[0021] Bei der Glättung von aus beladenen Fasern hergestellten Faserstoffbahnen kann die Schwarzsaftigkeit zumindest wesentlich reduziert werden.

[0022] Kern des Beladens ist es, gezielt Kalkmilch

und/oder Füllstoff in das Faserinnere einzulagern, was den Füllstoffgehalt, die Festigkeit, die Porosität sowie das Volumen erhöht und Opazität sowie Bedruckbarkeit verbessert.

[0023] Zum Beladen der Fasern mit gefällttem Calciumcarbonat, wird vorzugsweise Calciumoxid oder Calciumhydroxid in flüssiger oder trockener Form in einen wässrig benetzten Faserstoff eingebracht und der Faserstoff in einem Beladungs-Reaktor mit gasförmigem Kohlendioxid vermischt.

[0024] Bei der Beladung der Fasern kann es die Effizienz erhöhen, wenn zumindest ein Teil des Calciumoxids oder des Calciumhydroxids direkt in den Beladungs-Reaktor zugegeben wird. Sowohl das Kohlendioxid als auch das Calciumoxid bzw. das Calciumhydroxid treffen in diesem Fall auf bereits gebildetes Calciumcarbonat auf, so dass es zu einer weiteren Kristallisation kommt.

[0025] Die Beladung mit Calciumcarbonat kann auch durch das Eindicken der Faserstoffsuspension vor dem Beladungs-Reaktor unterstützt werden.

[0026] Dem Prozess ist es des Weiteren förderlich, wenn dem vorzugsweise eingedickten Faserstoff im Beladungs-Reaktor eine calciumhydroxidhaltige Flüssigkeit, vorzugsweise Kalkmilch, zugeführt wird.

[0027] In Abhängigkeit von der Art der Fasern und der Gestaltung der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sowie der Anforderungen an die behandelte Faser kann es vorteilhaft sein, wenn zwischen 20 und 50% des Calciumoxids oder Calciumhydroxids der Faserstoffsuspension bereits vor dem Beladungs-Reaktor zugegeben oder zwischen 90 und 100% des Calciumoxids oder Calciumhydroxids in den Beladungs-Reaktor gegeben werden.

[0028] Im Beladungs-Reaktor sollte vorzugsweise ein Druck zwischen 1 und 6 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 4 bar herrschen.

[0029] Außerdem sollte die Faserstoffsuspension mit einer Konsistenz zwischen 0,1 und 40%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 30% in den Beladungs-Reaktor eingeführt werden.

[0030] Dabei liegt die mittlere Verweilzeit der Faserstoffsuspension im Beladungs-Reaktor zwischen 1 und 15 min, vorzugsweise zwischen 5 und 10 min.

[0031] Die Temperatur im Beladungs-Reaktor sollte mit Vorteil zwischen 15 und 130°C, vorzugsweise zwischen 20 und 60°C liegen.

[0032] Zur Gewährleistung der allgemein geforderten Fasereigenschaften sollte der beladene Faserstoff maximal 50% Fällungsprodukt, insbesondere

Calciumcarbonat enthalten.

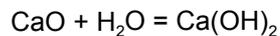
[0033] Dabei ist es außerdem vorteilhaft, wenn die wässrige Faserstoffsuspension aus Frischzellstoff gebildet wird. Aber auch andere Primärfasern (z. B. TMP) und Sekundärfasern sind geeignet.

[0034] Durch die Beladung können Kristalle von einer rhomboedrischen oder einer skalenoedrischen Form oder Agglomerate mit einer Länge zwischen 0,02 und 5 Mikrometer entstehen.

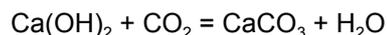
[0035] Nachfolgend soll die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. In der beigefügten Zeichnung zeigt die Figur ein schematisches Anlagenschema.

[0036] Die in einer Presse auf eine Konsistenz von bis zu 30% eingedickte Faserstoffsuspension wird zur Beladung der Fasern mit Calciumcarbonat als Füllstoff einem Beladungs-Reaktor **1** zugeführt, welcher vorzugsweise als Heizschnecke, Fluffer oder Kristallisator ausgeführt ist.

[0037] In diesem Beladungs-Reaktor **1** wird dem Fasermaterial Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid(Kalkmilch) so zugesetzt, dass zumindest ein Teil davon sich mit dem im Fasermaterial, d. h. zwischen den Fasern, in den Faserhohlräumen und in deren Wänden, vorhandenen Wasser assoziieren kann, wobei sich die folgende chemische Reaktion einstellt:



[0038] Dem Beladungs-Reaktor **1** wird über ein Ventil **6** gesteuert CO₂ zugeführt, wobei sich Calciumcarbonat an den benetzten Faseroberflächen anlagert und sich folgende chemische Reaktion einstellt:



[0039] Dabei herrscht im Beladungs-Reaktor **1** etwa Umgebungsdruck und eine Temperatur zwischen 20 und 60°C.

[0040] Die Verweilzeit der Fasersuspension im Beladungs-Reaktor **1** liegt zwischen 5 und 10 min.

[0041] Nach dem Beladungs-Reaktor **1** erfolgt eine pH-Wertmessung **4**, wobei der gemessene pH-Wert einer Steuereinheit **5** gemeldet und dort ausgewertet wird.

[0042] Diese Steuereinheit **5** steuert dann die dem Beladungs-Reaktor **1** zugeführte CO₂-Menge entsprechend dem gemessenen pH-Wert.

[0043] Ist der pH-Wert zu hoch, so wird die dem Reaktor **1** zugeführte CO₂-Menge erhöht und bei zu niedrigem pH-Wert entsprechend vermindert.

[0044] Dabei soll jedoch immer eine für die Fällung von Calciumcarbonat ausreichende Menge an Kohlendioxid im Beladungs-Reaktor **1** vorhanden sein.

[0045] Um negative Auswirkungen, insbesondere eine Schädigung der Calciumcarbonat-Kristalle durch das bei der Beladung der Fasern überschüssige Kohlendioxid zu vermeiden, wird die Fasersuspension mit den beladenen Fasern nach der pH-Wertmessung in eine Entgasungs-Einheit **2** in Form eines Hydrozyklons geleitet. Hydrozyklone sind beispielsweise aus der WO 91/06374 bekannt.

[0046] In der Entgasungseinheit **2** wird das überschüssige Kohlendioxid ab- und einer Kompressionseinheit **3** zugeführt. Die Kompressionseinheit **3** verdichtet das Kohlendioxid, so dass es wieder über das Ventil **6** in den Beladungs-Reaktor **1** geleitet werden kann.

[0047] Anschließend wird der beladene Faserstoff einem Mahlwerk in Form eines Refiners zugeführt.

[0048] In diesem Mahlwerk werden die Fasern zusammen mit dem Calciumcarbonat bis zum Erreichen des erforderlichen Mahlgrades behandelt.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 5223090 A [\[0002\]](#)
- WO 91/06374 [\[0045\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung von Calciumcarbonat in einer Faserstoffsuspension, wobei die in Form einer Suspension bereitgestellten Fasern mit dem gebildeten Calciumcarbonat beladen werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Faserstoffsuspension nach der Beladung entgast wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Entgasung aufgefangene Kohlendioxid für die Bildung von Calciumcarbonat verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zum Beladen der Fasern mit Calciumcarbonat, Calciumoxid oder Calciumhydroxid in flüssiger oder trockener Form in einen wässrig benetzten Faserstoff eingebracht und der Faserstoff in einem Beladungs-Reaktor (1) mit gasförmigem Kohlendioxid vermischt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des Calciumoxids oder des Calciumhydroxids direkt in den Beladungs-Reaktor (1) zugegeben wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserstoffsuspension vor dem Beladungs-Reaktor (1) eingedickt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass dem vorzugsweise eingedickten Faserstoff im Beladungs-Reaktor (1) eine calciumhydroxidhaltige Flüssigkeit, vorzugsweise Kalkmilch, zugeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen 20 und 50% des Calciumoxids oder Calciumhydroxids der Faserstoffsuspension bereits vor dem Beladungs-Reaktor (1) zugegeben wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen 90 und 100% des Calciumoxids oder Calciumhydroxids in den Beladungs-Reaktor (1) gegeben wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck im Beladungs-Reaktor (1) zwischen 1 und 6 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 4 bar liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserstoffsuspension mit einer Konsistenz zwischen 0,1 und 40%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 30% in den Beladungs-Reaktor (1) eingeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis

10, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Verweilzeit der Faserstoffsuspension im Beladungs-Reaktor (1) zwischen 1 und 15 min, vorzugsweise zwischen 5 und 10 min liegt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Beladungs-Reaktor (1) zwischen 15 und 130°C, vorzugsweise zwischen 20 und 60°C liegt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der beladene Faserstoff maximal 50% gefälltes Calciumcarbonat enthält.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Faserstoffsuspension aus Frischzellsstoff gebildet wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

