DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **262 144 A3**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

4(51) **D 21 C 9/02**
D 21 C 3/10
D 21 C 3/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP D 21 C / 299 499 6	(22)	28.01.87	(45)	23.11.88

(71) VEB Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal, Hauptstraße 16, Blankenstein, 6852, DD
(72) Fischer, Klaus, Prof. Dr. sc. techn.; Fiehn, Günter, Dr. rer. nat.; Rennert, Sieghard, Dr.-Ing.; Wilke, Martin, Dipl.-Chem.; Bauer, Hans-Peter, Dipl.-Ing.; Flügel, Gerhard, DD

(54) Verfahren zur Nachbehandlung von Kocherstoff zur Strukturauflockerung bei der Herstellung von Chemiefaserzellstoff nach dem Sulfitverfahren

(55) Verfahren, Kocherstoff, Strukturauflockerung, Chemiefaserzellstoff, Magnesiumbisulfitverfahren, Kamyr-Kocher, Hi-Heatwäsche, Auflockerung, Alpha-Cellulose-Gehalt, Einsparung, Bleichchemikalien

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung von Kocherstoff zur Strukturauflockerung bei der Herstellung von Chemiefaserzellstoff, nach dem sauren Magnesiumbisulfitverfahren in einem kontinuierlich arbeitenden Kamyr-Kocher. Sie hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu entwickeln, welches ohne technische Änderungen und ohne Investitionen eine Verbesserung von Qualität und Gebrauchswert eines nach dem kontinuierlichen Sulfitverfahren erzeugten Chemiefaserzellstoffes ermöglicht. Das Wesen der Erfindung beruht darin, daß mit Hilfe einer speziellen energieintensivierten Nachbehandlung, die in der Hi-Heat-Wäsche eines kontinuierlichen Kamyr-Kochers durchgeführt werden kann, folgende positive Wirkungen erzielt werden:

- Auflockerung der Faserstruktur durch
  Spaltung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im Cellulosemolekül, wodurch die Reaktivität des Chemiefaserzellstoffes bei der Weiterverarbeitung zu Viskose erhöht wird.
- Erhöhung des Alpha-Cellulose-Gehaltes
- Einsparung von Bleichchemikalien

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch

Verfahren zur Nachbehandlung von Kocherstoff zur Strukturauflockerung und Wasserstoffbrückenspaltung bei der Herstellung von Chemiefaserzellstoff nach dem sauren Bisulfitverfahren in der Hi Heat-Waschzone eines kontinuierlichen Kochers, **dadurch gekennzeichnet,** daß eine Wäsche bei einer Temperatur von 120 bis 130°C, einem hydrostatischen Druck von 1,3 bis 1,5 MPa, einem *p*H-Wert von 2 bis 3 und einer Lignosulfonsäurekonzentration von 0,1 bis 0,2 Mol/l während einer Verweilzeit von 3 bis 4 h erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung von Kocherstoff zur Strukturauflockerung bei der Herstellung von Chemiefaserzellstoff nach dem sauren Magnesiumbisulfitverfahren in einem kontinuierlich arbeitenden Kamyr-Kocher, welches die Qualität und den Gebrauchswert des erzeugten Zellstoffes verbessert.
Das Verfahren ist in der zellstofferzeugenden Industrie anwendbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für den Aufschluß des Holzes für die Erzeugung von Chemiefaserzellstoff nach dem sauren Bisulfitprozeß mit Na, Ca oder Mg als Base kamen bisher vorwiegend diskontinuierliche Kocher zum Einsatz.
Der kontinuierliche Aufschluß des Holzes wurde erst in den letzten 30 Jahren zur Industriereife entwickelt. Dieses Verfahren zeichnet sich gegenüber der diskontinuierlichen Herstellung von Zellstoff durch eine Reihe von Vorteilen aus.
Weltweit hat sich heute das System von Kamyr (1) (2) bei der kontinuierlichen Zellstofferzeugung durchgesetzt
(1) Richter, J. Svensk Papperstidn. **61** (1958), 18 B, S. 741
(2) Rydholm, S. „Continuous Pulping Processes" Special Tech. Assoc. Publ., No. 7, TAPPI 1970
Die Herstellung von Chemiefaserzellstoff im kontinuierlichen Kocher nach dem sauren Bisulfitverfahren erfolgt konventionell (System Kamyr) in der Weise, daß die Hackschnitzel über eine Schleuse in ein Niederdrucksystem eingebracht werden. Sie durchlaufen einen Vordämpfkessel, in welchem mit Hilfe von Niederdruckdampf die Luft aus den Hackschnitzeln entfernt wird. Gleichzeitig erfolgt eine Erwärmung des Kochgutes. Danach werden die Hackschnitzel ins Hochdrucksystem eingespeist und mit halbsaurer Magnesiumbisulfitkochsäure imprägniert.
Diese Säure stellt gleichzeitig das Transportmedium der Hackschnitzel zum Kocher dar. An der Eintragsvorrichtung im Kocherkopf wird nur soviel Säure eingespeist, daß sich für den Aufschluß ein Flottenverhältnis von 1:2,8 einstellt.
Zur Einstellung der erforderlichen hohen Azidität beim sauren Bisulfitaufschluß, wird am Kocheroberteil flüssiges SO_2 zugeführt.
An die Kochzone schließt sich ohne räumliche Trennung die Waschzone an, d. h. Kochung und Wäsche werden in einem Aggregat durchgeführt. Der Kocher ist so ausgelegt, daß für jede Zone separate, radial angeordnete, eng beieinanderliegende Laugenabzugssiebe vorhanden sind. Die Trennung von Koch- und Waschzone wird dadurch realisiert, daß über eine Verdrängungszirkulation (mittels Zentralrohr) die Einspeisung von Waschflüssigkeit in den Bereich zwischen Abzug Urlauge und Abzug Waschlauge erfolgt und diese den Zellstoff abkühlt. Damit kommt es zum Abbruch des Aufschlusses. Die weitgehend delignifizierten Hackschnitzel, bzw. richtiger der ungewaschene Zellstoff bewegt sich weiterhin in der Waschzone des Kochers abwärts.
In Gegenrichtung strömt Waschflüssigkeit nach oben, die am Kocherboden eingespeist und über eine dort befindliche sogenannte untere Verdrängungszirkulation auf Temperatur von 105 bis 110°C gebracht wird. Die Aufgabe dieses Waschstromes besteht in der Verdrängung der Ablauge aus dem Zellstoff, um einen hohen Ablaugenerfassungsgrad zu gewährleisten. Am Kocherboden erfolgt vor dem Austrag, ebenfalls durch Zugabe von Waschflüssigkeit, eine Absenkung der Konsistenz und eine weitere Abkühlung des Zellstoffes.
Der Zellstoff wird gewaschen, sortiert und gelangt anschließend in die Bleiche. Dies ist in den weitaus meisten Fällen eine konventionelle Mehrstufenbleiche.
Die vorstehend beschriebene technische Lösung zur Erzeugung von Chemiefaserzellstoff besitzt eine Reihe von Mängeln:
(1) Der Zellstoff besitzt keine guten Verarbeitungseigenschaften. Zur Verbesserung der den Gebrauchswert bestimmenden Qualitätsparameter ist es erforderlich, die Kappa-Zahl und die Viskosität des Kocherstoffes weiter abzusenken. Dafür bestehen theoretisch 4 Möglichkeiten:
   — Erhöhung der Kochtemperatur
   — Verringerung des Basengehaltes
   — Verlängerung der Kochzeit
   — Erhöhung des Gehaltes an freiem SO_2
   Für die praktische Umsetzung ist jedoch keine der 4 Möglichkeiten geeignet.
(2) Der konventionell erzeugte Chemiefaserstoff besitzt keine optimalen Voraussetzungen für die Weiterveredlung in der Bleiche.
(3) Der konventionell erzeugte Chemiefaserzellstoff besitzt nur eine mittelmäßige Reaktivität und verursacht bei der Weiterverarbeitung in der Chemiefaserindustrie Filtrationsschwierigkeiten. Dadurch ist die Verarbeitung dieses Zellstofftyps für hochwertige Chemiefaserprodukte nicht möglich.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, das Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chemiefaserstoff technologisch so zu modifizieren, daß die o.g. Nachteile voll kompensiert werden können.
Damit soll die Möglichkeit geschaffen werden, die gebrauchswertbestimmenden Kennwerte, wie Alpha-Cellulosegehalt und Reaktivität, zu verbessern und optimale Voraussetzungen für die Bleiche zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung von Chemiefaserzellstoff zu entwickeln, welches die genannten Nachteile bisheriger Lösungen beseitigt; wobei die vorhandene Technik genutzt werden soll und das Verfahren für alle kontinuierlichen Kamyr-Kocher anwendbar sein soll.
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Feststellung gelöst, daß der Charakter eines Chemiefaserzellstoffs weitgehend verändert werden kann, wenn der Kocherstoff einer speziellen Nachbehandlung unterworfen wird. Diese Nachbehandlung ist charakterisiert durch eine Verweilzeit von 3 bis 4 h bei einer Temperatur von 120 bis 130 °C, einem hydrostatischen Druck von 1,3 bis 1,5 MPa, einem *p*H-Wert von 2 bis 3 und einer Ligninsulfonsäurekonzentration von 0,1 bis 0,2 Mol/l. Die Realisierung dieser Nachbehandlung erfolgt zweckmäßigerweise in der Hi-Heat-Zone des kontinuierlichen Kamyr-Kochers, wo durch Erhöhung von Druck und Temperatur diese Nachbehandlungsparameter eingestellt werden können. Der Kocherstoff erfährt dabei offensichtlich durch Spaltung intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eine Strukturauflockerung, die in der Bleiche eine Verbesserung wesentlicher Qualitätsparameter ermöglicht. Das führt in der Chemiefaserindustrie zu einer deutlichen Verbesserung der Verarbeitbarkeit und somit zu einer Gebrauchswerterhöhung. Die Feststellung, daß durch die Erhöhung von Druck und Temperatur in der Waschzone eine positive Beeinflussung des Zellstoffcharakters möglich ist, ist insofern überraschend, weil alle bisherigen Versuche, im Interesse einer besseren Wascheffektivität die Temperatur in der Waschzone über 110 °C zu erhöhen, zu Betriebsproblemen geführt haben. Entweder stieg dabei die Blastemperatur an, was zu einer mechanisch-chemischen Beschädigung des Zellstoffs führt (3), oder es kam durch Nachkocheffekte zu einer Erweichung der Hackschnitzel, nachfolgend zu einer Verdichtung der Hackschnitzelsäure und schließlich zu Störungen im Austragssystem mit beträchtlichen Produktionsausfällen. In jedem Fall kam es zu einer Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften der Zellstoffe. Aus diesem Grunde werden in der industriellen Praxis die Temperaturen in der Waschzirkulation im Bereich von 100 bis 110 °C gehalten.
(3) Rydholm, S. „Continuos Pulping Processes" Special Tech. Assoc. Publ.: No 7, TAPPI 1970 S. 44, S. 173
Die Vorteile der vorgeschlagenen Lösung liegen darin, daß
— der Gehalt an Alpha-Cellulose im Kocherstoff um 1–2 % erhöht wird
— sich der Finalzellstoff durch hohe Reaktivität auszeichnet und damit für die Herstellung hochwertiger Chemiefaserprodukte einsetzbar ist
— eine günstige Beeinflussung des Chemikalienverbrauches in der Bleiche durch Zurverfügungstellung eines optimalen Rohstoffes erfolgt
— keine Verringerung der Produktionskapazität erfolgt
— der Aufschluß weiter in der konventionellen Weise erfolgen kann
— keine technischen Änderungen am System und/oder zusätzliche Investitionen erforderlich sind und
— die Aufwendungen für die Realisierung des Verfahrens gering sind. Sie erfordern lediglich einen Mehrverbrauch an Wärmeenergie von 10 bis 12 MJ/t Kocherstoff.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll anhand des nachstehenden Ausführungsbeispiels näher erläutert werden. Der Aufschluß der Hackschnitzel aus Fichtenholz erfolgt — nach konventioneller und erfindungsgemäßer Technologie — in folgenden Verfahrensschritte n:
1. Vordämpfen der Hackschnitzel im Niederdruckbereich
2. Vorimprägnierung: Magnesiumbisulfitkochsäure

	konventionelle	erfindungsgemäße Technologie
	68 g/l	68 g/l Ges. SO_2
	35 g/l	35 g/l geb. SO_2
*p*H-Wert	4,0	4,0
Zeit	20 min	10 min
Druck	9,0 bar	9,0 bar

3. Kochung:

Kochzeit	3 h
Kochtemperatur	141 °C
flüssig SO_2	90 l/t Holz
geb. SO_2	40 kg/t Holz
Druck	9,0 bar

4. Hi Heat-Wäsche

	konventionelle	erfindungsgemäße Technologie
Waschzeit	4 h	4 h
Temperatur	110 °C	120 °C
Waschwasser	1,5 m^3/t	1,8 m^3/t
*p*H-Wert	2,5	2,0
Druck	14 bar	14 bar
Lignosulfonsäure-konzentration	0,1 Mol/l	0,2 Mol/l

Damit werden folgende Qualitätsparamter des Kocherstoffes erreicht:

	konventionelle	erfindungsgemäße Technologie
Viskosität	700 mP	500 mP
Alpha-Cellulose	88,5 %	90,5 %
Kappa-Zahl	10	6
Glucosegehalt	68 %	75 %

Die Weiterveredlung erfolgt in einer 4-Stufen-Bleiche nach folgender Sequenz:

C_D–E–H–H

In der folgenden Tabelle sind die Qualitätsparameter des Finalzellstoffs (gleiche Bleichtechnologie vorausgesetzt), die nach der erfindungsgemäß veränderten Aufschlußtechnologie erhalten werden, den Werten, die nach konventioneller Technologie erhalten werden, gegenübergestellt:

	konventionelle	erfindungsgemäße Technologie
Alpha-Cellulose	91,0 %	92,5 %
Holzgummi	3,5 %	2,5 %
Alkoholextrakt	0,3 %	0,3 %
Asche	0,12 %	0,10 %
Weißgrad	93,0 %	92,0 %
Viskosität	200 mP	200 mP
Eisen	5 ppm	5 ppm
Filterwert der Prüfviskose	2 500	400