

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1651/94

(51) Int.Cl.⁶ : **D21C 3/04**

(22) Anmeldetag: 26. 8.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1995

(45) Ausgabetag: 25. 6.1996

(56) Entgegenhaltungen:

AT 9300682B EP 538576A1

(73) Patentinhaber:

VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU GMBH
A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

FUCHS KARL DR.
HEIDELBERG (DE).
HUBER ALBERT
LICHTENAU/GRAULSBAUM (DE).
KORDSACHIA OTHAR DR.
OSTSTEINBEK (DE).
PATT RUDOLF DR.
REINBEK (DE).
SCHUBERT HANS-LUDWIG DR.
BAIENFURT (DE).
ZIMMERMANN MARTIN
GMUND/TEGERNSEE (DE).

(54) SULFITAUFSCHLUSSVERFAHREN

(57) Die vorliegende Erfindung hat ein Sulfitaufschlußverfahren zur Herstellung von Zellstoffen unter Verwendung von alkalischen Monosulfitlösungen, organischen Lösungsmitteln und Chinonderivaten zum Gegenstand. In einem besonderen Imprägnierungsschritt wird das aufzuschließende Rohmaterial entweder mit einer lösungsmittelfreien Monosulfitlösung oder mit einem Lösungsmittel/Wasser-Gemisch behandelt.

AT 401 068 B

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Sulfitaufschlußverfahren zur Herstellung von Zellstoffen unter Verwendung von alkalischen Monosulfitlösungen, organischen Lösungsmitteln und Chinonderivaten.

Die wichtigsten chemischen Verfahren zur Herstellung von Zellstoff sind der Sulfit- und der Sulfat-Aufschluß. Daneben sind Verfahren unter Verwendung von Natronlauge und Chlor oder von Salpetersäure bekannt, jedoch in industriellen Maßstab nicht sehr verbreitet.

Im wesentlichen werden beim Sulfitaufschlußverfahren die Rohstoffe (zerkleinertes Holz) in eine sauer bzw. neutral eingestellte Kochsäure eingebracht und diese lignozellulosehaltigen Materialien mit Lösungen von Hydrogensulfiten oder Sulfiten gekocht. Wenn die Hydrogensulfitlösungen zusätzlich noch Schwefeldioxid enthalten, spricht man von "sauren Bisulfitverfahren".

Häufig angewendete Verfahren sind dabei das Kalziumbisulfitverfahren und insbesondere das Magnesiumbisulfitverfahren. Eine ausführliche Zusammenfassung der verschiedenen bekannten Sulfitaufschlußverfahren findet sich in Ingruber und Allard (1973) "Alkaline Sulfit Pulp for Kraft Strength", Pulp and Paper Magazine of Canada 1974, Seiten 354-369.

Eine alkalische Sulfitaufschlußlösung besteht im allgemeinen aus einem Sulfit und Karbonaten oder Laugen; die spezifische Aufschlußvariante ist jedoch stets abhängig von der jeweils eingesetzten Holzart.

Es ist bekannt, daß mit einem Sulfitaufschlußverfahren, bei dem eine Natriumsulfitlösung, also eine reine Monosulfitlösung, zum Einsatz kommt und bei dem der Kochlösung weiters Methanol und/oder Anthrachinon zugesetzt werden, eine erhöhte Delignifizierungs-Geschwindigkeit und eine erhöhte Aufschlußeffizienz erreicht werden kann (Tappi-Journal, 65 (10) (1982), 29).

Ein besonders vorteilhaftes Verfahren wird in dem EP-B1-0 205 778 beschrieben. Dabei werden in einem Sulfitaufschlußverfahren der Aufschlußlösung, welche einen überwiegenden Anteil an Monosulfitlösung aufweist, neben Methanol und einem Chinonderivat noch Karbonate und/oder Hydroxide zugesetzt. Dieses Verfahren bezeichnet man als ASAM-Verfahren (Alkaline Sulphite Anthrachinon Methanol-Verfahren).

In der EP-A1-0 538 576 und in der AT-B-398 992 werden jeweils Verfahren zur Rückgewinnung der für den Zellstoffaufschluß eingesetzten Chemikalien aus den Ablaugen nach dem ASAM-Verfahren geoffenbart. Hierzu wird die Ablauge in einem Laugenverbrennungskessel verbrannt, die Schlacke bzw. Asche abgezogen, in Wasser gelöst, zu H_2S umgewandelt und verbrannt, wobei aus den bei der Verbrennung entstehenden Abgasen Natriumsulfit rückgewonnen wird.

Die vorliegende Erfindung stellt sich zur Aufgabe, ein gegenüber dem beschriebenen Stand der Technik weiter verbessertes Sulfitaufschlußverfahren zur Verfügung zu stellen, welches einen effizienteren Aufschluß des Rohstoffs, eine verbesserte Rückgewinnung von eingesetzten Substanzen sowie eine prozeßtechnische Vereinfachung des Verfahrens ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Sulfitverfahren für lignozellulosehaltiges Rohmaterial unter Verwendung von wasserlöslichen alkalischen Monosulfitlösungen, organischen Lösungsmitteln sowie mindestens einem Chinonderivat, gelöst, bei welchem das Rohmaterial vor dem eigentlichen Aufschluß des Rohmaterials einem Imprägnierungsschritt bei einer Temperatur, welche unterhalb der für die Aufschlußreaktion notwendigen Temperatur liegt, unterzogen wird, wobei die Imprägnierlauge nur aus einem Teil der chemischen Bestandteile, die für den eigentlichen Aufschlußschritt notwendig sind, zusammengesetzt ist.

Der Imprägnierungsschritt kann entweder lösungsmittelfrei erfolgen, indem das Rohmaterial mit der alkalischen Monosulfitlösung imprägniert wird, oder mittels eines Lösungsmittel/Wasser-Gemisches.

Das Chinonderivat kann während der Imprägnierung des Rohmaterials anwesend sein, oder wird vor dem Aufschlußschritt mit den anderen noch zum Aufschluß fehlenden Komponenten zugesetzt. Das Chinonderivat beschleunigt in alkalischen Aufschlußprozessen als Redoxkatalysator die Delignifizierung und stabilisiert die reduzierenden Enden der Kohlehydrate gegen ein alkalisches "Peeling-off". Ein bevorzugtes Chinonderivat ist Anthrachinon.

Wenn der Imprägnierungsschritt lösungsmittelfrei erfolgt, wird das organische Lösungsmittel erst nach diesem Imprägnierungsschritt der alkalischen Monosulfitlösung zugegeben; bei der Imprägnierung mit einem Lösungsmittel/Wasser-Gemisch werden die restlichen benötigten anorganischen Aufschlußchemikalien nach der Imprägnierung zugesetzt.

Wenn die Imprägnierung des Rohmaterials mit der alkalischen Monosulfitlösung erfolgt, so wird das besagte Rohmaterial während einer Zeitdauer von 5 bis 360 min, vorzugsweise von 15 bis 60 min, mit der alkalischen Monosulfitlösung imprägniert. Die dabei üblicherweise verwendeten Temperaturen liegen zwischen 60 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 130 °C.

Die Imprägnierung mit der alkalischen Monosulfitlösung kann beendet werden, indem das organische Lösungsmittel oder das Lösungsmittel/Wassergemisch in die Imprägnierlauge eingetragen wird. Bei diesem Vorgang sollte die Ionenstärke der Imprägnierlauge durch den Eintrag des organischen Lösungsmittels oder des Lösungsmittel/Wassergemisches auf die für den Aufschluß notwendige Konzentration eingestellt werden.

Das Lösungsmittel, z.B. niedrigsiedende Alkohole, wie Methanol, kann nach der Imprägnierung des Aufschlußgutes unter Druck in das Aufschlußsystem eingetragen werden. Anschließend wird das Aufschlußgut mit der vollständigen Aufschlußlösung auf die zur Reaktion erforderliche Temperatur aufgeheizt, oder die Imprägnierung wird mittels moderner Verdrängungstechnologie durch eine das Lösungsmittel enthaltende vollständige Aufschlußlauge ausgetauscht.

Besonders bevorzugt bei dieser Verfahrensmodifikation ist eine Imprägnierlösung, die eine höhere Ionenkonzentration als die eigentliche Aufschlußlösung aufweist. Dies bedingt eine schnellere und homogenere Verteilung der alkalischen und monosulfidischen Aufschlußchemikalien im Aufschlußgut.

Die Imprägnierlauge kann entweder im Vergleich zu den zur Kochung erforderlichen Mengen mit einem Überschuß an anorganischen Chemikalien- und Flüssigkeitsmengen eingesetzt werden, oder mit der für den Aufschluß benötigten Chemikalienmengen bei im Vergleich zur Kochung reduziertem Flüssigkeitsvolumen.

Im ersten Fall muß ein Teil der Flüssigkeitsmenge mit der darin nach der Imprägnierung noch vorhandenen Chemikalienmenge entweder aus dem Aufschlußsystem abgezogen oder verdrängt werden, bevor das Lösungsmittel in das Aufschlußsystem eingetragen wird. Das Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel-Wassergemisch kann als Verdrängungsmedium eingesetzt werden. Die verdrängte oder abgezogene Verdrängungslauge kann mit frischen Chemikalien auf die Ausgangskonzentration aufgestärkt und wiederverwendet werden.

Das zur Verdrängung eingesetzte Lösungsmittel kann mit Wasser versetzt sein, so daß die zum Aufschluß benötigte Chemikalien- und Lösungsmittelkonzentration variabel eingestellt werden kann. Eine Energieersparnis, bedingt durch die niedrigeren Anforderungen an die Reinheit und Konzentration des zurückgewonnenen Lösungsmittels, wird möglich.

Alternativ kann die Imprägnierung mit weniger Flüssigkeit durchgeführt werden als für den Aufschluß selbst notwendig ist. Es muß allerdings gewährleistet sein, daß sämtliches Aufschlußgut durchtränkt wird. Dies kann z.B. durch ein Umpumpen der Imprägnierlösung erreicht werden. In der Imprägnierung nimmt das Aufschlußgut die anorganischen Aufschlußchemikalien auf. Die Chemikalienkonzentration der Aufschlußlösung wird am Ende der Imprägnierung durch das Nachdosieren des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittel-Wassergemisches auf die für den Aufschluß notwendige Konzentration eingestellt oder durch Verdrängung der Imprägnierungslauge mit vollständiger Aufschlußlauge erreicht.

Diese Verfahrensgestaltung bringt den technologischen Vorteil, daß der lösungsmittelhaltige Laugenkreislauf auf die Bereiche des Aufschlußsystems, der Schwarzaugenführung bis hin zur Lösungsmittelabtrennung sowie Teilen der Braunstoffwäsche begrenzt bleibt. Die Weißlauge bleibt lösungsmittelfrei, wodurch die Löslichkeit der anorganischen Aufschlußchemikalien erhöht wird.

Merkmal dieser Verfahrensmodifikation ist, daß bei kontinuierlich arbeitenden Aufschlußsystemen auf konventionelle Eintragssysteme für das Aufschlußgut zurückgegriffen werden kann, da die Imprägnierflüssigkeit lösungsmittelfrei ist.

Besonderheiten dieses Aspekts der Erfindung sind die Beschleunigung des Aufschlußvorgangs und die Verbesserung der Aufschlußhomogenität, was sich vor allem in einer Reduzierung der Splittermengen bemerkbar macht. Die Qualitäten der so hergestellten Zellstoffe bleiben auf dem Niveau von nach dem Standard-ASAM-Verfahren hergestellten bei etwas höheren Zellstoffausbeuten und geringeren Splittergehalten.

Eine Imprägnierung von Holz mit einem Gemisch von Wasser und einem Lösungsmittel, vorzugsweise einem niedrigsiedenden Alkohol, wie z.B. Methanol, hat den Vorteil, daß eine solche Lösung eine wesentlich niedrigere Viskosität hat, weniger polar ist, leichter in die innere Struktur des Holzes eindringen kann und durch Lösung hydrophober Substanzen, wie Harzen, die Wegsamkeit des Holzes verbessert. Wird die Imprägnierung bei höheren Temperaturen durchgeführt, so erreicht man neben den genannten Effekten auch eine Spaltung von Lignin-Kohlenhydratbindungen, so daß auch hierdurch der nachfolgende Aufschluß erleichtert wird. Die Anwesenheit der Lösungsmittelkomponente, insbesondere des Alkohols, schützt gleichzeitig die Kohlenhydrate vor einem sehr intensiven Abbau. Eine entsprechende Vorbehandlung des Holzes ermöglicht kürzere Aufschlußzeiten oder niedrigere maximale Aufschlußtemperaturen, geringe Splittergehalte der Zellstoffe und einen problemlosen Aufschluß von schwierig imprägnierbaren Hölzern.

Vorzugsweise wird in der Imprägnierstufe die gesamte für den Aufschluß erforderliche Menge des organischen Lösungsmittels mit im Vergleich zur späteren Aufschlußlösung erhöhten Konzentration bei reduziertem Flottenverhältnis sowie eventuell der Redoxkatalysator zugegeben. Dies steigert den Imprägniereffekt, schützt die Kohlenhydrate des Holzes vor einem Abbau und minimiert Kondensationsreaktionen des Lignins, die den nachfolgenden Aufschluß erschweren würden.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens sollten bei einer Imprägnierung mit einem Lösungsmittel/Wasser-Gemisch Flottenverhältnisse von 1:2 bis 1:3,5, vorzugsweise von 1:3 bis 1:3,5, eingesetzt werden, bei einem Lösungsmittelgehalt der Imprägnierlösung zwischen 20 und 35 %. Die

Imprägnierung selbst sollte in dieser Ausführungsvariante bei Temperaturen von 120 - 150 °C, vorzugsweise 130 - 140 °C stattfinden und 20 - 80 min, vorzugsweise 60 min, dauern.

Der Imprägnierungsschritt kann bei beiden Varianten - also sowohl beim lösungsmittelfreien Imprägnieren als auch beim Imprägnieren mittels eines Lösungsmittel/Wasser-Gemisches durch Ersetzen (z.B. durch Verdrängen) der Imprägnierlösung mit der Aufschlußlösung beendet werden.

Nach der Imprägnierung kann eine wässrige Lösung der anorganischen Aufschlußchemikalien, eventuell zusammen mit dem einzusetzenden Chinonderivat, in den Kocher eingefüllt, der Kocher auf Maximaltemperatur aufgeheizt und der Aufschluß durchgeführt werden. Die Aufheizzeit kann dabei im Vergleich zum Normalaufschluß sehr stark verkürzt werden, weil wegen der verbesserten Wegsamkeit des Holzes die anorganischen Aufschlußchemikalien sehr schnell in die Mikrostruktur des Holzes penetrieren. Die Gesamtumtriebszeit des Kochers wird nicht verlängert. Die maximale Aufschlußtemperatur kann z.B. bei Nadelholz von 180 auf 173 - 170 ° erniedrigt werden, wodurch sich der Kocherdruck in Abhängigkeit vom Lösungsmittelgehalt der Aufschlußlösung vermindert.

Während der Aufschlußreaktion sollte das Lösungsmittel vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,5 und 50 Volumenprozent der gesamten Flüssigkeitsmenge vorhanden sein.

In den alkalischen Monosulfitlösungen kommt bevorzugt Natriumsulfit zum Einsatz und zwar in einer Menge zwischen 5 und 40 % bezogen auf das Rohmaterial. Andere Basen, also z.B. Kaliumhydroxid oder Kaliumcarbonat, sind aber ebenfalls geeignet.

Gemäß einer bevorzugten Verfahrensform werden wässrige Lösungen von Natriumhydroxid und/oder Natriumkarbonat zu den Monosulfitlösungen gemischt werden, und zwar in einer Menge zwischen 0 und 15 % bezogen auf das eingesetzte Rohmaterial.

Die Aufschlußlösung und das Aufschlußgut können direkt nach dem oder mit dem Eintrag sämtlicher noch benötigter Aufschlußchemikalien auf die für die Aufschlußreaktion notwendige Temperatur gebracht werden.

Der Aufschlußprozeß kann durch Verdrängen der Aufschlußlösung oder durch Abkühlung des Systems endgültig beendet werden.

Die der beschriebenen Verfahren können sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden. Ist ein diskontinuierlicher Verfahrensablauf erwünscht, so besteht eine bevorzugte Verfahrensvariante darin, daß der Imprägnierungsschritt bereits in stehenden, diskontinuierlichen Kochern durchgeführt wird, bei denen die Flüssigkeiten mittels Pumpen bewegt werden und der Rohstoffeintrag mittels Füllapparaten erfolgt. Die Imprägnierlauge wird in diesem Fall bevorzugt aus einem separaten Imprägnierlaugen-Tank in die Kocher eingebracht.

Bei kontinuierlichem Verfahrensablauf wird der Imprägnierungsschritt bevorzugt in einem separaten Imprägnierturm durchgeführt, und anschließend das Aufschlußgut mit einer Flüssigkeit in den Kocher transportiert.

Ein Beispiel für eine Anlage zum kontinuierlichen Verfahrensablauf ist in Fig.1 dargestellt: Rohmaterial (1) wird in einem Behälter (2) mittels Dampf (3, 4) aufgeheizt und in das Eintragssystem (5) transferiert, worin die Vermengung mit der Imprägnierlauge (6) erfolgt, welche aus NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₃ und Anthrachinon besteht. Das Gemisch wird über einen Wärmetauscher (7) in den Imprägnierturm (8) geleitet, in welchem der eigentliche Imprägnierungsschritt erfolgt. Vom Imprägnierturm wird das imprägnierte Rohmaterial über weitere Wärmetauscher (9, 10) in den Kochturm (12) geführt, wobei zusätzlich auch das Lösungsmittel Methanol (11) zwischen den Wärmetauschern (9) und (10) zugesetzt wird. Nach der Aufschlußphase wird sowohl der Zellstoff (13) als auch die Lauge (14) aus dem Kocher herausgeführt und weiterverarbeitet bzw. wiederaufbereitet.

Die Erfindung ermöglicht im speziellen eine deutliche Vereinfachung der Verfahrensführung des ASAM-Verfahrens und vereinfacht dessen Umsetzung in die industrielle Praxis, und zwar sowohl bei kontinuierlichen als auch bei diskontinuierlichen Aufschlußsystemen. Über eine verbesserte Imprägnierung wird der Splittergehalt der Zellstoffe verringert und die Gutstoffausbeute erhöht.

AT 401 068 B

Beispiele:

1.: Aufschluß von Fichtenholz

TABELLE 1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Aufschlußart	Standard (ASAM-Verf.)	methanolfreie Imprägnierung
Imprägnierung		
Temp., °C		120
Aufheizzeit, min.		53
Zeit bei T _{max}		60
MeOH, %/Flotte		0
Flotte		3:1
AQ, %/Holz		0,1
Aufschluß		
Temp., °C	180	180
Aufheizzeit, min	100	37
Zeit bei T _{max}	120	150
MeOH, %/Flotte	15	15
Flotte	4:1	4:1
Druck _{max} , bar	14	14
Gesamtalkali (berechnet als NaOH), %Holz	25	25
Na ₂ SO ₃ : NaOH	80:20	80:20
AQ, % Holz	0,1	0,1
Kappa	22,2	22,4
Gutstoffausbeute, %	45,9	50,0
Splitter, %	4,9	2,2
Viskosität, ml/g	1327	1334
Weißgrad, % .ISO	45,7	39,6

2.: Aufschluß von Kiefernholz

TABELLE 2

5

10

15

20

25

30

Aufschlußart	Standard (ASAM-Veri.)	Methanol/Wasser Imprägnierung
Imprägnierung		
Temp., °C		135
Aufheizzeit, min.		40
Zeit bei T _{max}		60
MeOH, %/Flotte		28
Flotte		3,5:1
AQ, %/Holz		0,1
Aufschluß		
Temp., °C	180	170
Aufheizzeit, min	120	80
Zeit bei T _{max}	150	150
MeOH, %/Flotte	20	20
Flotte	5:1	5:1
Druck _{max} , bar	15	11,5
Gesamtalkali (berechnet als NaOH), %Holz	25	25
Na ₂ SO ₃ : NaOH	70:30	70:30
AQ, % Holz	0,1	
Kappa	17,9	24
Gutstoffausbeute, %	46,0	50,5
Splitter, %	2,0	0,7
Viskosität, ml/g	1240	1480
Weißgrad, %ISO	31,9	34

35

3.: Standard-Aufschluß nach dem ASAM-Verfahren konventionell und mit Weißlaugenimprägnierung und
Chemikalienüberschuß während der Vorimprägnierung

3.1.: ASAM - konventionell

Rohstoff: Fichtenholz

40

Der Aufschluß wurde im 15 l-Autoklaven durchgeführt.

Chemikalien: 20 % Na₂SO₃ und 5 % NaOH berechnet als NaOH auf otro Holz
0,075 % Anthrachinon auf otro Holz
15 v/v % Methanol

Flotte: 4:1 (Flüssigkeit:Holz)

45

Technologie: Auflösen aller Chemikalien in der Flotte
20 min Dämpfen des Aufschlußgutes
90 min Ankochen
180 min Fertigmachen bei 180 °C
20 min Kochlauge verdrängen und Kocher entleeren

50

Ergebnis:	Kappazahl:	24,6
	Gutstoffausbeute:	47 %
	Splitter	1,2

55

3.2.: ASAM - mit Weißlaugenimprägnierung

Rohstoff: Fichtenholz

Der Aufschluß wurde im 15 l-Autoklaven durchgeführt.

- 5 Chemikalien: 130 g/l Na_2SO_3 und 20 g/l NaOH (auf otro Holz) 0,075 % Anthrachinon in der Vorimprägnierung 15 v/v % Methanol in der Kochung; wird erst nach der Imprägnierung zugesetzt
- Flotte: 6:1 (Flüssigkeit:Holz)
- 10 Technologie: Lösen der Anorganika in der Flotte
20 min Dämpfen
30 min Imprägnieren bei 110 °C
10 min Methanoleingabe und Laugenverdrängung
30 min Aufheizen
15 100 min Fertigmachen bei 180 °C
20 min Kochlauge verdrängen und Kocher entleeren

Ergebnis:	Kappazahl:	16,2
	Gutstoffausbeute:	46,6 %
	Splitter	0,1

20

4.: Standard-Aufschluß nach dem ASAM-Verfahren mit Weißlaugenimprägnierung ohne Chemikalienüberschußwährend der Vorimprägnierung

25

Rohstoff: Fichtenholz

Der Aufschluß wurde im 10 m³-Kocher durchgeführt.

- Chemikalien: 17 % Na_2SO_3 , 3 % NaOH und 14 % Na_2CO_3 bezogen auf Holz
0,07 % Anthrachinon während der Imprägnierung
10 v/v % Methanol in der Kochung, wird erst nach der Imprägnierung zugesetzt
- 30 Flotte: 3,3:1 (Flüssigkeit:Holz) während der Imprägnierung
4:1 (Flüssigkeit:Holz) während des Aufschlusses
- Technologie: Bereiten der Imprägnierlauge
20 min Dämpfen des Aufschlußgutes
15 min Imprägnieren bei 122 °C
10 min Methanoleingabe und Laugenverdrängung
35 60 min Aufheizen
200 min Fertigmachen bei 180 °C
30 min Kochlauge verdrängen und Kocher entleeren

40

Ergebnis:	Kappazahl:	19,8
	Gutstoffausbeute:	50,8 %
	Splitter	1,8

45

Patentansprüche

1. Sulfitaufschlußverfahren für lignozellulosehaltiges Rohmaterial unter Verwendung von wasserlöslichen alkalischen Monosulfittlösungen, organischen Lösungsmitteln sowie mindestens einem Chinonderivat, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Rohmaterial vor dem eigentlichen Aufschluß des Rohmaterials einem Imprägnierungsschritt bei einer Temperatur, welche unterhalb der für die Aufschlußreaktion notwendige Temperatur liegt, unterzogen wird, wobei die Imprägnierlauge nur aus einem Teil der chemischen Bestandteile, die für den eigentlichen Aufschlußschritt notwendig sind, zusammengesetzt ist.
- 55
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Imprägnierungsschritt lösungsmittelfrei in Anwesenheit der Monosulfittlösung und gegebenenfalls des Chinonderivats durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Rohmaterial während einer Zeitdauer von 5 bis 360 min, vorzugsweise von 15 bis 60 min, mit der Monosulfitlösung imprägniert wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Rohmaterial bei einer Temperatur zwischen 60 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 130 °C, mit der Monosulfitlösung imprägniert wird.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Imprägnierlauge mit einer höheren Ionenstärke als die der Aufschlußlösung zum Einsatz kommt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Beendigung des Imprägnierungsschrittes das organische Lösungsmittel oder das Lösungsmittel/Wasser-Gemisch in die Imprägnierlauge eingetragen wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ionenstärke der Imprägnierlauge durch den Eintrag des organischen Lösungsmittels oder des Lösungsmittel/Wasser-Gemisches auf die für den Aufschluß notwendige Konzentration eingestellt wird.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Imprägnierungsschritt mittels eines Lösungsmittel/Wasser-Gemisches durchgeführt wird, dem gegebenenfalls ein Chinoderivat beige-mischt worden ist.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß beim Imprägnierungsschritt bereits die gesamte für den Aufschluß erforderliche Menge des Lösungsmittels mit im Vergleich zur späteren Aufschlußlösung erhöhten Konzentration vorgelegt werden.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Imprägnierung bei Flottenverhältnissen von 1:2 bis 1:3,5 durchgeführt wird.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Imprägnierung bei einem Lösungsmittelgehalt von 20 bis 35 % durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Imprägnierung bei einer Temperatur zwischen 120 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 130 und 140 °C, durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Imprägnierung während einer Zeitdauer von 20 bis 80 min, vorzugsweise 60 min, durchgeführt wird.
- 40 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß als organische Lösungsmittel ein- oder mehrwertige alkoholische Lösungsmittel, vorzugsweise Methanol, eingesetzt werden.
- 45 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lösungsmittel während der Aufschlußreaktion in einer Menge zwischen 0,5 und 50 Volumenprozent der gesamten Flüssigkeitsmenge eingesetzt wird.
- 50 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß Natriumsulfit in den Monosulfitlösungen zum Einsatz kommt und zwar in einer Menge zwischen 5 und 40 % bezogen auf das Rohmaterial.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß wässrige Lösungen von Natriumhydroxid und/oder Natriumkarbonat zu den Monosulfitlösungen gemischt werden und zwar in einer Menge zwischen 0 und 15 % bezogen auf das Rohmaterial.
- 55 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß Kaliumhydroxid und/oder Kaliumcarbonat als Alkali in den Monosulfitlösungen zum Einsatz kommt.

AT 401 068 B

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 8 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Imprägnierlösung zur Beendigung des Imprägnierungsschrittes durch die Aufschlußlösung ersetzt wird
- 5 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Imprägnierungsschritt in diskontinuierlich arbeitenden Aufschlußsystemen durchgeführt wird, wobei die Imprägnierphase bereits in den Kochern durchgeführt wird.
- 10 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren in kontinuierlich arbeitenden Aufschlußsystemen durchgeführt wird, wobei die Imprägnierphase in einem separaten Imprägnierturm durchgeführt wird.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

