

## Über die Fortschritte auf dem Gebiet der Zellstofffabrikation in den letzten Jahren

Von Prof. Dr. ERIK HAGGLUND

Institut für Cellulosetechnik und Holzchemie der Technischen Hochschule, Stockholm

Eingeg. 10. März 1939

**S**ein dem letzten Bericht über den damaligen Stand der Technik der Zellstofffabrikation vor elf Jahren in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> sind erhebliche Fortschritte z. T. von epochemachender Bedeutung gemacht worden. Ebenso ist die Produktion gewaltig gestiegen, wie folgende Zahlen zeigen.

Land	Zellstoff (in 1000 metrischen Tonnen)		
	1913	1925	1936
Deutschland	839	913	1 342
Schweden	860	1 294	2 505
Norwegen	304	372	507
Finnland	145	367	1 327
Vereinigte Staaten	1 818	2 083	8 761
Canada	227	969	1 888
Japan	25	207	475
Übrige Länder	780	820	850
Gesamte Weiterverzung	4 500	7 065	12 105

Wie sich die Sulfit- und Sulfatindustrie in Schweden und Finnland entwickelt hat, zeigt die folgende Tabelle, die außerdem eine Unterteilung der einzelnen Stoffe in „gebleicht“ und „ungebleicht“ enthält.

Jahr	Zellstoffproduktion in Schweden und Finnland 1913, 1920—1937											
	Schweden						Finnland					
	Sulfit			Sulfat			Sulfit			Sulfat		
Jahr	Unge- bleicht in 1000 t	Ge- bleicht in 1000 t	% ge- bleicht vom total.	Unge- bleicht in 1000 t	Ge- bleicht in 1000 t	% ge- bleicht vom total.	Unge- bleicht in 1000 t	Ge- bleicht in 1000 t	% ge- bleicht vom total.	Unge- bleicht in 1000 t	Ge- bleicht in 1000 t	% ge- bleicht vom total.
1913	667	38	5,4	139	16	10,8	56	24	30,0	64	1	1,5
1920	705	64	8,3	190	14	7,0	108	16	13,3	37	16	30,8
1921	436	31	6,6	111	6	5,1	126	14	10,0	47	12	20,3
1922	886	71	8,4	234	7	2,8	171	34	16,6	58	22	37,5
1923	817	70	8,2	226	1	0,5	201	87	15,5	69	11	18,8
1924	844	104	11,0	207	1	0,3	220	39	16,1	70	15	17,7
1925	853	109	11,8	331	0,5	—	258	43	14,8	79	18	18,5
1926	934	121	11,5	384	—	0	201	42	12,6	80	20	18,1
1927	970	146	18,1	453	—	0	381	48	12,0	93	29	19,8
1928	803	126	18,6	430	—	0	378	62	14,1	108	24	18,5
1929	1050	183	14,9	660	—	0	408	64	18,5	118	28	19,7
1930	1049	182	14,8	628	—	0	488	76	15,1	164	26	18,2
1931	864	178	16,7	610	1	0,2	446	75	14,4	174	18	9,4
1932	686	191	21,8	618	8	1,4	520	109	17,1	199	32	13,9
1933	968	229	10,4	743	21	2,7	550	182	19,8	205	32	13,5
1934	1058	265	20,3	800	37	4,1	606	187	20,6	229	32	12,8
1935	1048	310	22,8	870	54	5,8	648	194	28,1	265	30	10,2
1936	1018	305	25,0	980	70	6,7	—	—	—	—	—	—
1937	1175	405	25,6	1065	85	7,5	—	—	—	—	—	—

Die Steigerung der Produktion an gebleichtem Sulfitzellstoff ist in erheblichem Maße auf die gestiegene Nachfrage nach Zellstoff für die Kunstseidefabrikation zurückzuführen.

### Erzeugung von Zellstoff für Kunstseidefabrikation (in Tonnen)

1928	150000
1934	875000
1935	500000
1936	675000
1937	925000

Hand in Hand mit der Produktionsvergrößerung gingen auch Bestrebungen, die Herstellungskosten herabzudrücken und die Qualität und Ausbeute der erzeugten Ware zu verbessern.

### 1. Die Zellstofffabrikation nach dem Sulfitverfahren.

Die größten Unkosten bei der Herstellung aller Arten von Zellstoffen sind mit dem Holzverbrauch verbunden, der in erster Linie von der Qualität des hergestellten Stoffes

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 41, 6 [1928].

abhängt. Naturgemäß ergibt ein weit heruntergekochter Stoff, der also wenig Lignin enthält, eine geringere Ausbeute als ein weniger heruntergekochter Zellstoff mit höherem Ligningehalt. Wie unten näher gezeigt werden soll, ist es durch Veränderung der Kochungsbedingungen möglich, die Ausbeute an Zellstoffen mit gleichem „Aufschlußgrad“ in recht weiten Grenzen zu verändern. Unter Berücksichtigung der Schälmethoden, die noch vor zehn Jahren allgemein verbreitet waren, und bei der gewöhnlichen Kochungsart schwankt der Holzverbrauch zwischen 5 und  $6\frac{1}{3}$  Festmeter pro Tonne Zellstoff. Der größte Holzverlust lag in den Schälverlusten durch die Entrindungsmaschinen älterer Bauart, die bis 20% des Holzgewichts betragen. Hierzu kam noch, daß ein solcher „Holzputzerei“-betrieb viel Handarbeit erforderte.

Trommelentrindung war zwar schon seit langem bekannt, besonders in Amerika; aber durch Einführung bedeutend größerer Entrindungstrommeln wurde nicht nur die Leistung gesteigert, sondern ebenso die Entrindung selbst. Ein anderer Vorteil der Trommeln mit großem Durchmesser besteht darin, daß sie weit mehr gefüllt werden können, u. zw. zu 70 bis 80% des Volumens. Dies läßt sich in kleinen Trommeln nicht durchführen, weil dann der unausgefüllte Teil für die Ein- und Ausförderung des Holzes zu klein wird.

Die Ersparnisse an Holz und Arbeitskraft, die bei Trommelentrindung im Vergleich mit Messerentrindung stets erzielt werden, können verschieden groß sein. In gewissen Fällen ist es gelungen, eine Holzersparnis von 12% zu erreichen und die Anzahl

Arbeiter der Holzputzerei auf die Hälfte herabzusetzen. Letzteres ist sehr wichtig, da diese Abteilung den weitaus größten Teil der Arbeiter einer Sulfitzellstofffabrik beschäftigt.

Trommelentrindung kommt aber nur in Frage, wenn das Holz vorher längere Zeit in Wasser gelagert worden ist oder geflößt wurde. Anderes Holz entrindet man nach wie vor in Messerschälmaschinen, die möglichst wenig Holz wegnehmen. Unter diesen ist besonders die Sparschälmachine von *Bezner* (Ravensburg) zu erwähnen, die angeblich unter günstigen Verhältnissen mit nur 6% Holzschälverlust arbeitet. Stämme, die geflößt werden sollen, wurden bis jetzt i. allg. im Walde oder am Flußufer teilweise von Rinde befreit; wesentlich billiger wäre es, wenn man die gesamte Entrindung in den Fabriken in Trommeln durchführen könnte. Dies war jedoch bis jetzt nicht in vollem Umfang möglich, weil die „Harzschwierigkeiten“ zu groß werden. Ferner wird das Außenholz von längere Zeit in Wasser gelagerten Holzstämmen mit Rinde verändert,

wodurch es mit Sulfitkochsäure nicht normal aufgeschlossen wird. Es entstehen aus diesem Holz dunkelgefärbte Fasern, die nicht abgetrennt werden können und infolgedessen dem Zellstoff einen schwach grauen Farnton verleihen. Nicht vorher in Wasser gelagertes Holz kann man mit Heißwasser behandeln. Eine kontinuierlich arbeitende Einrichtung wurde von Ruthsaccumulators Nordiska Aktiebolag entwickelt und in einigen Betrieben eingeführt (RNA-Verfahren)<sup>3)</sup>; allerdings darf das warme Holz nicht direkt den Hackmaschinen zugeführt werden, da sonst die Festigkeit der Zellstoffe<sup>4)</sup> erheblich zurückgeht. Diese Erscheinung ist nicht so zu verstehen, daß die Faser mechanisch zerstört wird, sondern beruht höchstwahrscheinlich darauf, daß das Fasergefüge im Holz aufgelockert und direkt der Wirkung der Kochsäure ausgesetzt wird. In dem Falle werden die Fasern stark geschwächt. Werden die Stämme vor dem Hacken abgekühlt, bleibt die Festigkeit des Zellstoffs erhalten.

Werden die Stämme vor der Entrindung in Trommeln einer Warmwasserberieselung unterworfen, ist es bei dem Sulfitverfahren empfehlenswert, nicht vollständig unentrindest Holz zu verwenden, weil dabei dieselbe Veränderung der Außenschicht des Holzes eintritt wie bei längerer Kaltwasseralagerung. Vermutlich wird der anormale Sulfitaufschluß durch Gerbstoffe hervorgerufen, welche von dem Bast und der Rinde in das Holz hineindiffundieren und dort aufgenommen werden<sup>4)</sup>.

Auf die Herstellung von Hackspänen von möglichst gleichmäßiger Größe wird nunmehr viel Wert gelegt. Dies wurde durch Einführung von zweckmäßig gebauten Hackmaschinen, Desintegratoren und Sichtern ermöglicht; statt rotierenden Sieben zieht man Plansichter besonderer Bauart vor.

Die Füllung der Kocher mit Hackspänen erfolgt in den Sulfitfabriken und vielfach auch in Sulfatfabriken ganz allgemein unter Anwendung des Freskschen Verfahrens unter Einblasung, in der Regel in der Ausführung von S. Svensson mit Dampf<sup>5)</sup>. Mechanische Anordnungen für die Zusammenpackung der Hackspäne im Kocher mittels Stampfvorrichtungen u. dgl., welche früher oft vorkamen, sind verschwunden. Folgende Zahlen beleuchten die Vorteile der erhöhten Kocherfüllung.

Mit Dampf von 0 auf 170°.  
Anfangstemperatur 40°. Höchsttemperatur 140°.

	Dampfverbrauch kg/t 90% Zellstoff	Ausbeute von Zellstoff kg/m <sup>3</sup>
A. Ohne Füllapparate		
Starker Zellstoff .....	1050	85
Blechfähig Zellstoff .....	2050	81
B. Mit Füllapparaten		
Starker Zellstoff .....	1450	120
Blechfähig Zellstoff .....	1550	113

Diese Technik konnte allerdings erst erfolgreich durchgeführt werden, seitdem es möglich wurde, der Schwierigkeiten des gleichmäßigen Holzaufschlusses Herr zu werden. Es zeigte sich nämlich, daß die schon ohne Holzpackung beobachtete Ungleichmäßigkeit des Aufschlusses in verschiedenen Teilen der Kocher, wie man von vornherein annehmen konnte, außerordentlich stark zunahm, wenn das Holz stark zusammengepackt wurde.

Diese Schwierigkeit ist heute überwunden, u. zw. durch Einbau von Zirkulationsvorrichtungen verschiedener Art. Bahnbrechend wirkte auf diesem Gebiet E. Morterud. Seine Zirkulationsanordnung, nämlich Zwangszirkulation der Lauge durch Umpumpen unter Anwendung eines außerhalb des Kochers verlegten Calorisators für die Erwärmung der Lauge, wurde vor 20 Jahren in die Sulfatzellstoff-

industrie eingeführt. Diese Entwicklung war notwendig, denn die früher in dieser Industrie allgemein angewandten rotierenden Kocher — Sturzkocher — konnte man nicht genügend groß bauen. Die Kochung in stehenden Kochern mit großen Abmessungen konnte allerdings nur unter Anwendung einer effektiven Laugenzyklization durchgeführt werden.

Morterud hatte auch frühzeitig versucht, dieselben Anordnungen für die Kochung in Sulfitkochern einzuführen, aber dies scheiterte an der Materialfrage der Umwälzvorrichtung. Erst seitdem es säurefesten Stahl auf dem Markt gibt, konnte diese Frage gelöst werden. Verschiedene Zirkulationssysteme sind im Laufe der Zeit entwickelt und industriell eingeführt worden.

Das Verfahren von Brobeck ist dem Morterud-Zirkulationsystem der Natronzellstoffindustrie recht ähnlich. Im unteren Teil der Kocher wird die Lauge durch ein Rundsieb mittels einer Pumpe abgezogen und durch den Vorwärmer-Calorisator zum oberen Teil der Kocher gedrückt. Ein verhältnismäßig geringer Teil wird unten in den Kocher eingepumpt. — Nach dem Verfahren von NAF-Schauflerberger wird die Lauge hauptsächlich im oberen Teil der Kocher abgezogen und über Pumpe und Vorwärmer unten in den Kocher eingedrückt. Ein geringerer Teil geht nach oben. Die Hauptbewegung der Lauge ist in dem Brobeck-Verfahren von oben nach unten und in dem Zirkulationsystem NAF von unten nach oben.

Der Vorteil der Zwangszirkulation unter Anwendung von Calorisatoren ist nicht allein auf die Erzielung von gleichmäßig aufgeschlossenem Zellstoff beschränkt; es ist dadurch auch möglich, die Kochzeit erheblich abzukürzen. Infolge der schnellen Bewegung der Lauge in den Heizrohren kann man mit niedrig gespanntem Dampf auskommen und infolgedessen in der Fabrikation eine bessere Kraftwärmeökonomie durchführen. Dem stehen allerdings die erheblichen Kosten einer derartigen Installation gegenüber. Dies hat mehrfach dazu geführt, daß man bei der Lösung des Problems des gleichmäßigen Aufschlusses, das naturgemäß von allen am wichtigsten ist, sozusagen auf halbem Wege stehengeblieben ist. So werden vielfach bei dem indirekten System die Heizschlangen beibehalten, und die Laugenumwälzung wird einfach durch Umpumpen bewirkt. Oder man versucht durch Zirkulation des Schwefelsäuregases, das oben im Kocher entnommen und durch einen Turbokompressor unten eingepreßt wird, einen Ausgleich der Zusammensetzung der Kochsäure zu bekommen (Ramén-Verfahren). Dabei wird die Heizung direkt, d. h. durch Dampfeinblasen, vorgenommen. Es hat sich gezeigt, daß auch bei sehr großen Kochern ein gleichmäßiger Aufschluß möglich ist, jedenfalls wenn die Kochung nicht zu schnell erfolgt.

Auch das im vorangegangenen Bericht erwähnte Morterud-Verfahren mit der ganzen Umwälzungsanordnung innen im Kocher wird hier und da angewendet, wenn direkt gekocht und keine größere Festigkeit der Faser angestrebt wird. Eine Kombination zwischen Gas- und Laugenumwälzung ist das von Lurgi durchgeföhrte Zirkulationssystem, das auch in die Industrie Eingang gefunden hat<sup>6)</sup>.

Durch Anwendung SO<sub>2</sub>-reicherer Kochsäuren, die man mehr und mehr bevorzugt, wird die Imprägnierung des Holzes vor dem Aufschluß außerordentlich günstig beeinflußt. Wenn außerdem der Kalkgehalt der Kochsäure genügend hoch gehalten wird, steigt die Zellstoffausbeute für einen und denselben Aufschlußgrad — am Ligningehalt gemessen — stark an. Gleichzeitig steigt ebenfalls die Festigkeit, wie folgende beiden Tabellen zeigen<sup>7)</sup>.

<sup>3)</sup> Vgl. Svensk Pappersmassetidning Annual Issue 1937, S. 140.

<sup>4)</sup> O. Bildt, Pappers-Tidn. 41, 261 [1938]; E. Hägglund, ebenda 41, 194 [1938]. <sup>5)</sup> N. Sundstedt, ebenda 38, 494 [1935].

<sup>6)</sup> Vgl. diese Ztschr. 41, 7 [1928].

<sup>7)</sup> Vgl. O. Kreißler, Svensk Pappers-Tidn. 38, 630 [1935].

<sup>8)</sup> E. Hägglund, ebenda 34, 160 [1931]; E. Hägglund u. Nihlén, ebenda 37, 754 [1934]; E. Hägglund: Holzchemie, 2. Aufl., 1939, S. 283, 303.

In allen Versuchen: 5 g SO<sub>3</sub> in 100 cm<sup>3</sup>, aber wechselnder CaO-Gehalt. Verhältnis zwischen Holz, absolut trocken, und Kochsäure: 1:5.

CaO-Gehalt in g in 100 cm <sup>3</sup>	Zellstoffausbeute in g/100g Holz bei		
	Ros-Zahl 10	Ros-Zahl 5	Ros-Zahl 3
0,6	55,0	52,2	50,7
1,0	57,8	54,0	51,9
1,4	58,6	54,7	52,7

CaO-Gehalt in g in 100 cm <sup>3</sup>	Ros-Zahl etwa	Zeit für die Mahlung in Lampen- Mühle zu 45° SR in min	Festigkeits-eigenschaften			Mittlere Weiße in % von Baryt- weiß
			Reißlänge in km	Berstdruck in kg/cm <sup>2</sup>	Einrei- festigkeit in g	
0,6	10	58	13,6	10,0	70	69
1,0	10	55	14,0	10,8	70	75
1,4	10	47	15,3	11,3	71	77
0,6	5	67	13,1	10,1	70	74
1,0	5	51	13,7	10,6	71	79
1,4	5	46	14,9	11,2	73	81

Die große Bedeutung der Anwendung von „starken“ Kochsäuren führte in den letzten Jahren in mehreren Fällen dazu, daß Kocher aufgestellt wurden, die wesentlich höheren Druck, bis zu 12 ata, aushalten. Soviel bekannt, wird aber nirgends dieser hohe Betriebsdruck voll ausgenutzt.

Natrium- statt Calciumbisulfit hat man wiederholt in Vorschlag gebracht, bis jetzt allerdings mit geringem praktischen Erfolg. Da eine Wiedergewinnung der Natriumsalze unumgänglich notwendig ist, wird das Verfahren kompliziert und verteuert, ohne daß man sagen könnte, daß Vorteile erzielt werden, die dies rechtfertigen würden. Während der letzten Jahre sind allerdings Bestrebungen im Gange, das billigere Kiefernholz für diese Art Kochung heranzuziehen.

G. Haglund<sup>10</sup>) versuchte in Anlehnung an ein altes Patent von J. A. Graham<sup>11</sup>) den Aufschluß in zwei Stufen durchzuführen, wobei in der ersten mit einer annähernd neutralen Natriumsulfitlösung imprägniert wurde, worauf die Fertigkochung mit einer Lösung von NaHSO<sub>3</sub> und SO<sub>3</sub> erfolgte. Zu einem laufenden Betrieb kam es dabei nicht, aber der Gedanke, Hölzer, in erster Linie Kiefernholz, mit Natriumsulfit zu verkochen, ist immer noch aktuell.

Auch Ammoniumbisulfitlösungen werden angewandt. Eine norwegische Sulfitfabrik arbeitet bereits einige Jahre nach diesem Verfahren. Die eingedickte Sulfitablaage eignet sich u. a., wie es scheint, verhältnismäßig gut als Gerbextrakt. Die bei der Eindickung von gewöhnlichen Ablaugen eintretenden Verkrustungen sind hier vermieden.

Die Kochsäure wird in den meisten Fabriken unter Anwendung von Schwefel oder Kies nach altem System bereitet. Mehr als früher wird im Interesse der Zellstoffqualität auf die Reinheit der Kochsäure Wert gelegt, sowohl bezüglich Gehalt an Schwefelsäure als auch an Selen; seitdem selenhaltige Kiese oder aus solchen Kiesen gewonnener selenhaltiger Schwefel in der Industrie zur Anwendung kommen, wird auf Selen, das mit Recht als gefürchtete Verunreinigung der Kochsäure bekannt ist, geachtet. Mit Hilfe von Waschventilatoren gelingt es aber, Selen und auch SO<sub>3</sub> aus den SO<sub>3</sub>-Gasen fast völlig auszuwaschen, indem das im Umlauf befindliche Waschwasser mittels einer besonderen Pumpe in das Zentrum des Laufrades eingespritzt wird, beim Herausschleudern schlägt es den Selenstoff nieder. Der Selen-schlamm geht mit dem Waschwasser ab und setzt sich in einem Absetzkasten zu Boden, von dort wird das Waschwasser zu der Pumpe weiter befördert. Nur so viel Frischwasser wird zugesetzt, daß das Waschwasser etwa 25° Bé spindelt. Dadurch werden die SO<sub>3</sub>-Verluste gering und die SO<sub>3</sub>-Absorption erleichtert.

Dieselben Dienst leisten auch in vielleicht noch höherem Grade die elektrostatischen Cottrell-Naßfilter.

<sup>10</sup>) Svensk Pappersmassetidning, Ann. Issue 1934, S. 124.

<sup>11</sup>) Vgl. Hägglund: Holzchemie, 2. Aufl., S. 296.

Es hat sich als außerordentlich wichtig herausgestellt, auch die durch Übergasung von den Kochern gewonnene Kochsäure möglichst von emulgierten Terpenen und Cymol zu befreien, weil diese Substanzen die Katalysatorwirkung des Selens stark erhöhen<sup>10</sup>).

Statt Schwefel wurde in der letzten Zeit (in Finnland) auch flüssige schweflige Säure verwendet, welche in Druckgefäßen von einer benachbarten Kupferhütte an die Fabrik geliefert wurde. In dem Falle wird die Kochsäurebereitung außerordentlich vereinfacht.

Um die Kochzeit abzukürzen und eine bessere Wärme-wirtschaft bei der Kochung herbeizuführen, verwendet man in mehreren Sulfitfabriken heiße Frischlaugen. Dies setzt voraus, daß die Laugenbehälter nicht offen, sondern geschlossen, als Druckbehälter, ausgebildet sind. In dem Falle werden die Abgase von den Kochern nicht gekühlt, sondern ihr Wärmeinhalt wird zur Erwärmung der Frischlauge ausgenutzt. Eine weitere Temperaturerhöhung kann durch Zuleiten von Abdampf erreicht werden.

Für die gute Durchführung dieser Arbeitsweise sind gewisse Bedingungen zu erfüllen, indem eine zu heiße Kochsäure Ungleichmäßigkeiten des Aufschlusses herbeiführt, sofern man nicht für eine gute Entfernung der im Holz eingeschlossenen Luft Sorge trägt.

In diesem Zusammenhang sei auf die große Bedeutung der Dämpfung des Holzes oder Entlüftung durch Evakuierung aufmerksam gemacht. Die Luft wird z. T. bereits durch Anwendung des Svensson-Systems der Holzpackung unter Dampfeinblasung entfernt<sup>11</sup>). Dies wird in vielen Fällen durch weitere Dämpfung im Kocher vervollständigt. In der letzten Zeit hat man begonnen, Ramén-Ejektoren für die Entlüftung anzuwenden. Es scheint, als ob diese Methode bei Anwendung von trocknem Holz besonders vorteilhaft ist.

Für die Wirtschaftlichkeit des Sulfitverfahrens spielt der Schwefelverbrauch eine erhebliche Rolle. Dieser ist naturgemäß von den Anordnungen und dem Betrieb der Frischlaugebereitung, aber in nicht geringerem Grade von Kochungsbedingungen abhängig. Von besonderer Wichtigkeit ist dabei die Zusammensetzung der Kochsäure. Folgende Zahlen beleuchten dies<sup>12</sup>).

Zusammensetzung der Kochsäure in g/100 cm <sup>3</sup>	Locker gebundenes SO <sub>3</sub> in g/100g Holz	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> be- rechnet als g SO <sub>3</sub> /100 g Holz	Fest gebundenes SO <sub>3</sub> in g/100g Holz	Summe SO <sub>3</sub> in g/100 g Holz	Schwefel- verbrauch kg/engl. Tonne 90% Zellstoff
5,5 SO <sub>3</sub> , 0,6 CaO	3,0	1,05	4,0	8,05	67
5,5 SO <sub>3</sub> , 0,9 CaO	3,1	1,06	4,5	8,65	72
5,5 SO <sub>3</sub> , 1,2 CaO	3,0	1,30	4,7	9,00	75
5,5 SO <sub>3</sub> , 1,5 CaO	3,4	1,50	5,9	10,80	90

A. Zellstoffausbeute: 55%. Verhältnis Kochsäure:Holz 5:1.	
5,5 SO <sub>3</sub> , 0,6 CaO	3,0
5,5 SO <sub>3</sub> , 0,9 CaO	3,1
5,5 SO <sub>3</sub> , 1,2 CaO	3,0
5,5 SO <sub>3</sub> , 1,5 CaO	3,4

B. Zellstoffausbeute: 51%. Prozent Steigerung des S-Verbrauchs.	
5,5 SO <sub>3</sub> , 0,6 CaO	9,0
5,5 SO <sub>3</sub> , 0,9 CaO	14,5
5,5 SO <sub>3</sub> , 1,2 CaO	20,0
5,5 SO <sub>3</sub> , 1,5 CaO	27,3

Nach beendeter Kochung kann, genügende Abgasung vorausgesetzt, unverbrauchtes und ein Teil des locker gebundenen SO<sub>3</sub> wiedergewonnen werden. Dies geschieht unter Feinverteilung der heißen Ablauge in einem Vergasungsbottich, aus welchem mit einem Ejektor die frei gewordene schweflige Säure abgezogen wird.

Die chemischen Vorgänge bei der Sulfitkochung kennen wir noch nicht in allen Einzelheiten. Seltsamerweise wissen wir nicht, wie die Reaktion zwischen Bisulfit und Lignin zur Bildung des Primärproduktes, der festen Ligno-

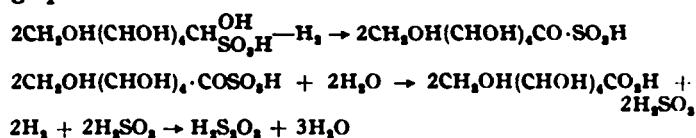
<sup>10</sup>) E. Hägglund u. Mitarb., Svensk Pappers-Tidn. 88, 659 [1935].

<sup>11</sup>) Vgl. C. R. Bergson, ebenda 89, 32 [1936].

<sup>12</sup>) E. Hägglund u. F. Carrick, ebenda 88, 704 [1933]; Hägglund: Holzchemie, 2. Aufl., S. 288.

sulfonsäure, vor sich geht. Nur so viel steht fest, daß die Reaktion stufenweise erfolgt, u. zw. nimmt das Lignin die Hälfte des Schwefels, entsprechend etwa 1 S auf 40 C, sehr leicht auf. Die so gebildete Lignosulfonsäure ist schwer auszulösen und verharzt leicht, wenn nicht genügende Mengen Bisulfit vorhanden sind<sup>13)</sup>. Bei weiterer Sulfonierung werden Sulfonsäuren von größerer Stabilität gebildet. Daß die Auslösung der festen Lignosulfonsäure aus dem Holz ein hydrolytischer Vorgang ist, der also von der Wasserstoffionenkonzentration in der festen Phase reguliert wird, kann nunmehr als sichergestellt gelten<sup>14)</sup>.

Über die Zuckerbildung und Zuckerzerstörung bei dem Sulfitkochprozeß wissen wir jetzt recht genau Bescheid<sup>15)</sup>. Sehr wahrscheinlich gehen bei der Hydrolyse zunächst nicht einfache, sondern tetramere Zucker in Lösung, die dann schnell invertiert werden. Diese Reaktionen werden durch die herrschende Wasserstoffionenkonzentration geregelt. Der Zuckerabbau ist im wesentlichen eine Oxydationsreaktion, die mit der Bisulfitionenkonzentration und Temperatur in Zusammenhang steht. Die zuerst gebildete Bisulfitzuckerverbindung wirkt dabei als Wasserstoffdonator und das Bisulfition als Acceptor. Die dabei gebildete Zwischenverbindung, vermutlich eine Keto-Sulfonsäureverbindung wird unter Bildung von Aldonsäure hydrolytisch gespalten:



Dadurch wird es verständlich, weshalb bei Kochung mit bisulfit-, d. h. kalkreichen Kochsäuren so geringe Zuckerausbeuten erhalten werden. Man versteht auch, weshalb es u. U. mit Gefahr verbunden ist, Kochungen mit stark zucker- und kalkhaltigen Laugen vorzunehmen, da unter solchen Umständen der Zerfall des Bisulfits in Schwefel und Schwefelsäure durch die positiv katalytisch wirkenden Thiosulfationen stark beschleunigt wird und infolgedessen leicht sog. „Schwarzkochung“ eintreten kann.

Die Reinheit des Zellstoffs — heutzutage äußerst wichtig — läßt sich nicht allein durch eine gute Entrindung in Trommeln oder mit Messerschälmaschinen mit anschließendem maschinellen Nachschälen oder mit der Hand erreichen. Die Astwurzeln werden bei der Kochung nicht aufgeschlossen, aber meistens mehr oder weniger aufgeweicht, so daß sie u. U. bei der Behandlung des Zellstoffs in dem sog. Trockenseparator mit zerschlagen werden. Dadurch entstehen dunkelfarbige Flecken im fertigen Zellstoff, weil die Astsplitter z. T. durch die Siebe gehen. In einigen Fabriken hat man deshalb den Betrieb so eingerichtet, daß der unter Druck von einigen Atmosphären von den Kochern in den Stoffgruben ausgeblasene Zellstoff, wobei eine Zerfaserung erfolgt, nach Verdünnung mit Wasser direkt den Astfängern zugeführt wird. Erst nach der Aussortierung der Äste wird der Stoff auf etwa 10% Stoffkonzentration entwässert und nunmehr durch den Separator geleitet. Es wird vielfach behauptet, daß dadurch eine wesentlich bessere Reinheit des Zellstoffs erreicht wird. Besonders vorteilhaft ist dieser Betrieb, wenn der Stoff gebleicht werden soll, denn bei dem modernen

<sup>13)</sup> E. Häggland u. S. Arnold, Papierfabrikant 28, 266 [1938]; vgl. auch Häggland: Holzchemie, 2. Aufl., S. 286.

<sup>14)</sup> E. Häggland u. G. Sävö, Svensk Pappers-Tidn. 40, 23 [1937]; C. Du Rietz, Diss. Stockholm 1938, S. 105.

<sup>15)</sup> E. Häggland u. H. Boedeker, Acta Acad. Aboensis math. physic. 4, Nr. 4, 9 [1927]; E. Häggland, Ing. Vet. Akad. Medd. 1928, Nr. 86; Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 84, 437 [1929]; E. Häggland u. T. Johnson, Svensk kem. Tidskr. 41, 8, 55 [1929]; E. Häggland u. H. Urban, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2046 [1929]; E. Häggland u. T. Johnson u. H. Urban, ebenda 63, 1387 [1930]; E. Häggland u. H. Nihlén, Svensk kem. Tidskr. 47, 141 [1935].

Bleichverfahren, besonders unter Anwendung von Chlor in der Vorstufe, kann die von Astsplittern herrührende dunkle Farbe schwer beseitigt werden.

In dem Ausmaß, wie die Trommelentrindung Boden gewann, haben zweifellos die Harzschwierigkeiten zugangenommen. Das Harz ist in der Hauptsache in den kurzen Markstrahlen angehäuft. Durch zweckmäßig durchgeführte Waschung des Zellstoffs kann wohl ein Teil des Harzes entfernt werden. Die Bestrebungen der letzten Jahre gehen jedoch in der Richtung, die Markstrahlen und die Fasern mechanisch zu trennen. Hierbei wird entweder nach demselben Prinzip wie bei der Zellstoffsortierung gearbeitet oder die langen Fasern werden von den kurzen „Nullfasern“ (Markstrahlzellen) durch „Auskämmen“ der Stoffsuspension abgetrennt.

Bei den Lampensatoren<sup>16)</sup>, mit denen mehrjährige Erfahrungen vorliegen, handelt es sich um eine Art von Schleudersortierern, die die stark verdünnte Stoffsuspension in der Weise bearbeiten, daß die Nullfasern durch feine Löcher durchgetrieben werden, während die langen Fasern zurückbleiben. Man arbeitet in Stufen und erreicht dadurch ein Konzentrat von stark harzhaltigem Faserabfall, der etwa 3% des Gesamtzellstoffs ausmacht, während in dem übrigen Zellstoff der Harzgehalt von 1,1—1,2% auf 0,6% gesunken ist.

Das Kämmverfahren von Strindlund ist ebenfalls in der letzten Zeit mit Vorteil in einigen nordischen Anlagen eingeführt worden. Nähere Angaben über die Ergebnisse sind noch nicht veröffentlicht.

Die Sortierung des Zellstoffs ist für die Reinheit des Fertigproduktes von sehr großer Bedeutung, was nicht heißt, daß man dadurch in der Lage wäre, auch aus einem aus schlechtem Holz erzeugten Gut durch zweckmäßige Sortierung einen bezüglich Reinheit erstklassigen Zellstoff herzustellen. Eine in richtiger Weise durchgeführte Feinsiebung kann jedoch die Reinheit des Zellstoffs erheblich verbessern.

Hier wurde deshalb seit langem viel herumexperimentiert. Es ist ziemlich selten, daß diese Abteilung einer Fabrik derjenigen einer anderen ganz ähnlich ist. Man kann jedoch die Arbeitsweise in folgende drei Systeme einteilen: 1. Einmalige Sortierung durch Plansiebe. 2. Einfache Sortierung durch liegende Schleudersortierer, bestehend aus einem festsitzenden durchlochten Mantel und einer rotierenden Trommel, welcher die Stoffaufschämmung durch die Löcher oder Schlitzte preßt. Der Sortierer ist meistens in drei Sektionen mit Löchern von abnehmenden Durchmessern, z. B. 1,6—1,4—1,2 mm mit den weitesten Löchern an der Einlaufseite, aufgeteilt, wo auch der reinste Stoff gewonnen wird. Der Überlauf von der letzten Sektion wird auf Plansieben nachsortiert. 3. Zweimalige Sortierung, wobei der Stoff zuerst durch Plansiebe geht, die größere Verunreinigungen zurückhalten, und darauf durch Schleudersortierer getrieben wird. Letztere bewirken eine Defibrierung von Faserbündeln.

Zuweilen wird der sortierte Stoff über einen sog. „Vortraps“ zentrifugiert, wobei spezifisch schwerere Verunreinigungen entfernt werden. Diese Operation ist mit einem kleinen Stoffverlust, etwa 0,2%, verbunden.

Nicht die ganze Produktion wird auf Primastoff verarbeitet. Etwa 5—10% Überlauf von den Plansieben oder Schleudersortierern werden abgetrennt und auf besonderen Plansieben auf Zellstoff geringerer Qualität verarbeitet.

Ein offener Sortierer von erstaunlich großer Leistung bei geringem Platzbedarf ist das Vibrationssieb von Jönsson, das neuerdings in den modernen Fabriken leichten Eingang gefunden hat. Es besteht aus einem offenen Siebtrog mit Siebboden mit runden Löchern oder Schlitzten. Der Trog

<sup>16)</sup> J. Koskinen, Svensk Pappers-Tidn. 41, 571 [1938].

ist federnd aufgehängt und wird durch eine elektrisch betriebene Vibrationsanordnung in sehr schnelle Bewegung versetzt. Der Stoff, der gesiebt werden soll, strömt quer von oben in die eine Seite des Troges. Der Primastoff geht durch das Bodensieb, während der Rest an die andere Seite des Troges wegbefördert wird. Der Trog arbeitet teilweise unter dem Niveau der Flüssigkeit des umgebenden Kastens, welcher das gesiebte Fasermaterial entgegennimmt. Dieses Sieb kann sowohl mit als auch ohne Überlauf betrieben werden.

Folgende Zahlen der Leistungsfähigkeit seien angeführt:

Schlitzweite in mm	Feinsortierung mit 10—25% Überlauf		Feinsortierung ohne Überlauf	
	Eingehende Stoff- konzentration in %	Anzahl Tonnen von 90% igem Zellstoff in 24 h	Eingehende Stoff- konzentration in %	Anzahl Tonnen von 90% igem Zellstoff in 24 h
0,20	0,4—0,6	5,5—9	0,3—0,5	3—5
0,25	0,5—0,7	9—12	0,3—0,5	5—9
0,30	0,5—0,8	12—16	0,4—0,6	8—10
0,35	0,6—0,8	14—18	0,4—0,6	9—12
0,40	0,6—0,8	18—23	0,4—0,6	11—15

Auf die Entwässerung und Trocknung der Zellstoffe kommen wir später zurück

## 2. Die Zellstofffabrikation nach dem alkalischen Verfahren.

Die Natron- (Sulfat-) Zellstoffindustrie wurde im letzten Jahrzehnt in jeder Beziehung stark entwickelt. Gleichzeitig mit der enormen Produktionssteigerung wurden auch in allen Abteilungen der Fabrikation Verbesserungen von z. T. epochemachender Bedeutung durchgeführt.

Da Sägereiabfall in den meisten Fällen für die erhöhte Produktion bei weitem nicht ausreicht, mußte Rundholz in immer größerem Ausmaß als Rohmaterial herangezogen werden, u. zw. fast ausschließlich Kiefernholz von geringerem Durchmesser, als die Sägewerke ökonomisch vorteilhaft verarbeiten können. Die steigenden Ansprüche an die Qualität des Sulfatzellstoffs haben mehr und mehr dazu geführt, daß infiziertes Holz nur in beschränktem Grade angewandt wird.

Zu den großen Vorteilen der Sulfatzellstoffindustrie gehörte nach älterer Auffassung, daß das Holz überhaupt nicht entrindet zu werden brauchte. Heute ist man anderer Ansicht; die Rinde muß weitgehend entfernt werden, da sie die Qualität des Zellstoffs herabsetzt und naturgemäß ohne Nutzen Alkali verbraucht. Handelt es sich um die Herstellung von gebleichtem Sulfatzellstoff, ist eine gründlichere Entrindung erforderlich. In Sägereien, die mit Sulfatzellstofffabriken zusammenarbeiten, hat man auf Grund dessen angefangen, das Holz vor der Versägung in Trommeln zu entrinden, damit die aus den Schwarten hergestellten Hackspäne von Rinde frei sind.

In dem Ausmaß wie die Erzeugung der einzelnen Fabriken vervielfacht wurde, wurde es notwendig, zu größeren Apparate- und Maschineneinheiten überzugehen. Dies war, was die Kocherei betrifft, nur beschränkt möglich, solange man an den Sturzkochern festhielt. Erst nachdem man allgemein zu der Ansicht kam, daß diese Technik als veraltet angesehen werden mußte, und auch zuverlässige Anordnungen für die Umwälzung der Lauge während des Kochprozesses gefunden hatte, ging man allgemein dazu über, große stehende Kocher aufzustellen. Die Abmessungen sind im Laufe der Zeit immer größer geworden. Es gibt heute Fabriken mit 150-m<sup>3</sup>-Kochern. Die Laugenumwälzung erfolgt entweder nach dem Morterud- oder NAF-Schaußelberger-Verfahren. Im erstenen Falle wird die Lauge durch ein unten im Kocher befindliches Sieb entnommen, durch einen Calorisor und von dort oben in den Kocher eingepumpt. Bei größeren Kochern hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, das Laugensieb mehr nach der

Kochermitte zu verlegen, weil sonst der Stoff am Ende der Kochung die Sieblöcher infolge des herrschenden Gewichtes des Zellstoffs zusetzt und somit die Umwälzung erschwert wird. Durch diese Maßnahme hat die Zirkulation eine gewisse Ähnlichkeit mit dem NAF-Schaußelberger bekommen.

Von den schnellen Umlaufzeiten in der Kocherei ist man mehr und mehr abgekommen; es gibt nunmehr solche von 10 h. Um am Kocherraum zu sparen und gleichzeitig eine größere Konzentration der Schwarzlauge an organischer Substanz zu erreichen, werden die Kocher unter Anwendung von Füllapparaten — meistens von Svensson — gefüllt und gleichzeitig gedämpft.

Die großen Kocher erfordern entsprechend große Diffuseure für die Trennung der Schwarzlaugen vom Zellstoff. Um die recht erheblichen Alkaliverluste möglichst niedrig zu halten, braucht man einen großen Diffuseurraum. Man rechnet mit 3 Diffuseuren pro Kocher, wobei jeder Diffuseur den Gesamtinhalt eines Kochers aufnehmen kann. Durch das langsame Waschen ist es gelungen, die Alkaliverluste, in Natriumsulfat gerechnet, auf 30 kg pro t Zellstoff herabzudrücken.

Die Füllung der Diffuseure und Beseitigung des überschäumenden Zellstoffflaugengemisches durch Nachdiffuseure und Zentralcyklon von Göhner unter Anwendung maschinell betriebener Zuführungsrohre, radial vom Zentrum der im großen Kreis aufgestellten Diffuseure ausgehend, vereinfacht die Arbeit außerordentlich. Dazu hat ferner die Stoffentleerung der Diffuseure nach dem Sandberg-Verfahren erheblich beigetragen. Auf diese Weise ist es gegückt, die ganze Arbeit im Diffuseurhaus auch in sehr großen Anlagen auf einen Mann pro Schicht zu reduzieren.

Nicht schäumende Schwarzlaugenstoffgemische, die durch Kochen z. B. von Pappelholz mit Natronlauge gewonnen werden, wie es in großem Ausmaß in Amerika geschieht, werden seit langem nicht in Diffuseuren, sondern unter Anwendung von rotierenden Vakuumfiltern getrennt. Die dabei erzielten geringen Alkaliverluste haben wiederholt Veranlassung gegeben, dasselbe System auch in der Sulfatzellstoffindustrie einzuführen, aber die Schwierigkeiten durch das Schäumen haben bis jetzt, wenigstens in nordischen Fabriken, wo die Arbeitsweise geprüft wurde, einen Erfolg vereitelt. Es ist auch sehr fraglich, ob es nunmehr überhaupt einen Sinn hat, seitdem es gelungen ist, die Arbeit in der Diffuseurabteilung, sowohl was Arbeitskraft als auch Alkaliverluste betrifft, so weitgehend zu rationalisieren.

In diesem Zusammenhang ist eine Betriebseinrichtung zu erwähnen, die älteren Methoden weit überlegen ist und deshalb in die Sulfatzellstoffindustrie schnell Eingang gefunden hat. Sie betrifft das Verfahren von Rosenblad, den Ausblasedampf von den Kochern, der also nach den Diffuseuren zu erfassen ist, zu kondensieren und den Wärmeinhalt des Dampfes für Bereitung von reinem Heizwasser zu verwerten.

Die früher allgemein angewandten Oberflächenkondensatoren, die zur Vermeidung von Dampfverlusten bei hoher Belastung reichlich bemessen waren und außerdem wegen Korrosion aus säurefestem Material hergestellt wurden, hatten den Nachteil, daß die Heizflächen verkrusteten und infolgedessen von Zeit zu Zeit gereinigt werden mußten. Man hatte wohl auch versucht, durch einfache Strahlkondensatoren den Dampf niederzuschlagen, aber das in dieser Weise gewonnene Heizwasser enthielt übelriechende Stoffe. Die Waschung des Zellstoffs mit diesem Wasser erwies sich als ungeeignet, da der Zellstoff dann stark nach Mercaptanverbindungen roch.

In dem System von Rosenblad werden die Dämpfe mit einem Strahlkondensator niedergeschlagen. Das dadurch gewonnene Kondensat heizt indirekt Frischwasser, worauf

das abgekühlte Kondensat wieder zu dem Strahlkondensator zurückbefördert wird. Auf diese Weise gewinnt man laufend reines Heizwasser von 80°, während das überschüssige Kondensat mit 20° abfließt.

*Rosenblad* hat für diesen Zweck einen außerordentlich leistungsfähigen sog. Spiralwärmeaustauscher gebaut, der auch in geeigneter Ausführung als Gaskühler z. B. in der Sulfitfabrikation dienen kann. Statt Rohren, die bis jetzt i. allg. als Wärmeaustauscher dienten, benutzt *Rosenblad* aus Blechen hergestellte ineinandergebogene Plattenspiralen. In den Räumen zwischen den Plattenflächen strömt die Flüssigkeit, die erwärmt oder abgekühlt werden soll, wobei die Heiz- bzw. Kühlflüssigkeit in dem benachbarten Zwischenraum im Gegenstrom Wärme abgibt oder aufnimmt.

Was die Eindampfung der Schwarzlauge betrifft, ist man nunmehr von der früher angewandten Hochdruckverdampfung abgekommen. Man zieht die Vakuumverdampfung vor, weil die Heizrohre bei niedriger Temperatur bei weitem nicht so verkrusten wie bei höherer.

Was die Laugenführung betrifft, ist man von dem Prinzip ausgegangen, daß die Lauge, die jedem Körper des Mehrkörperapparates zugeführt wird, mit derselben Temperatur hereinkommen soll, die in dem betreffenden Körper herrscht, damit möglichst große Leistung der Verdampferlauge erreicht wird. Wenn die Apparate wie gewöhnlich der Reihe nach bezeichnet werden, also derjenige, welcher mit Frischdampf beheizt wird, als Nr. 1, kommt die Lauge von der Diffusionsbatterie (Dünnlauge) auf den Körper 3 mit einer Temperatur von 80—85°. Nach dem Passieren eines Separators kommt sie auf Körper 4. Von hier wird die z. T. eingedickte Lauge zwecks Erwärmung durch mehrere Ekonomiser, die nach den Garbe-Kesseln der Sodaöfen eingeschaltet sind, nach dem Körper 2 gepumpt und von dort mit einer Pumpe durch einen Vorwärmer, der mit Frischdampf geheizt wird, nach dem Körper 1, wo also die höchste Temperatur herrscht.

Auf Grund der Dickflüssigkeit der Lauge im Körper 1 ist es zweckmäßig, die Strömungsgeschwindigkeit durch Anwendung einer Pumpe zu erhöhen. Unter Umständen schaltet man zweckmäßig noch einen Körper ein, der mit dem Körper 1 in der Weise zusammenarbeitet, daß die beiden, was Laugenzirkulation betrifft, nacheinander mit der Dampzführung parallel gekoppelt sind.

Die Calcinierung und Verbrennung der Schwarzlauge, d. h. der Sodausbetrieb, stand vor allen anderen Fragen bei der Rationalisierung der Sodazellstoff-Fabrikation im Mittelpunkt des Interesses. Auf diesem Gebiet hatten vor etwa zwanzig Jahren die beiden schwedischen Ingenieure *Sandberg* und *Sundblad* epochemachende Verbesserungen betriebs- und wärmewirtschaftlicher Art durchgeführt (*S-S-System*). Dieses Verfahren ist im Laufe der Jahre entwickelt und verbessert worden. Z. B. ist die Temperatur und die Laugenkonzentration der dem Drehofen zugeführten Dicklauge erhöht worden. Man hat den Schmelzofen größer dimensioniert und die Anschlüsse zwischen Schmelz- und Drehofen bzw. zwischen Drehofen und Kessel verbessert, wodurch geringe Mengen falscher Luft hereinkommen. Ein weiterer Fortschritt der Betriebsarbeit war die Einführung der luftgekühlten Gebläsesetzen, die allerdings weiter verbessert werden müssen, und die zweckmäßiger Form und Anordnung des angeschlossenen Dampfkessels.

Trotzdem muß man wohl sagen, daß diese Technik nicht mehr als hochmodern betrachtet werden kann. Dies betrifft vielleicht nicht in so hohem Grade die Wärmökonomie wie die von der Schwarzsche herrührende unangenehme Rauch- und Staubentwicklung des ganzen Betriebsraumes.

Diese ist durch das amerikanische *Tomlinson*-Verfahren vollkommen beseitigt; bezeichnend ist der Wegfall des Drehofens und die Calcinierung der Dicklauge in feiner Verteilung in heißen Verbrennungsgasen von der vertikal unten vorhandenen Feuerung. Dabei wird die Lauge so verspritzt, daß die Schwarzstoffe an den Wänden haften und allmählich in die Feuerung herunterfallen. Die vertikalen Ofenwände sind durch ein System von gekühlten Rohren geschützt. Wie die folgenden Zahlen zeigen, besitzt das *Tomlinson*-Verfahren auch überlegene wärmewirtschaftliche Eigenschaften.

#### Wärmebilanz des Tomlinson- und S-S-Verfahrens.

Voraussetzung: Trockensubstanz der Schwarzlauge pro Tonne Zellstoff 1.350 kg. Effektiver Wärmewert der Trockensubstanz: 8000 WE/kg. Trockensubstanzgehalt der Schwarzlauge 50%. Temperatur 100°. Temperatur der Ablage: 150°. CO<sub>2</sub>-Gehalt: 14%.

	<i>S-S</i>		<i>Tomlinson</i>	
	Meal pro t Zellstoff	%	Meal pro t Zellstoff	%
Mit der Trockensubstanz der Schwarzlauge aufgeführte Wärmemenge .....	4880	100	4880	100
Im Dampf- und Speisewasser aufgenommen .....	2478	50,5	3600	61,6
Verdampfung des Wassers der Lauge .....	540	11,0	530	10,0
Reduktions- und Schmelzwärme .....	400	8,2	410	8,2
Freie Wärme in Rauchgasen .....	560	11,4	454	9,8
Verluste mit Kühlwasser .....	240	4,0	—	—
Sonstige Verluste .....	642	13,2	496	10,0

Einen Überblick der wärmewirtschaftlichen Entwicklung der verschiedenen im Laufe der letzten Jahrzehnte angewandten Systeme gibt folgende Zusammenstellung:

	Systeme		
	Scheibenverdampfer mit direkt geheizten Kesseln	<i>S-S</i>	<i>Tomlinson</i>
Trockengehalt der eingehenden Lauge an das Soda-haus in % .....	40	57	58
Bruttowärmemengen vom Sodahaus abgerundet in Meal pro t Zellstoff .....	2000	2500	3000
Für die Mehrkörperverdampfung der Ablage von 20% Trockengehalt erforderliche Wärmemenge in Meal pro t Zellstoff .....	575	740	750
Nettowärmemenge in Meal pro t Zellstoff .....	1425	1760	2250

Bei dem *Tomlinson*-Verfahren hatte man im Anfang große Salzverluste auf Grund der starken Sublimation bei der Verbrennung der feinverteilten Schwarzlauge. Durch geeignete Führung des Betriebes und durch Waschvorrichtungen in Kombination mit elektrischer Entstaubung (nach *Lurgi*) sind diese Verluste nun stark verminder worden. Die Anlagekosten sind im Vergleich mit älteren Systemen erheblich und werden bei einer Tagesproduktion von 90 t ohne Gebäude und Salzrückgewinnungsvorrichtung einschließlich Dampfkessel für etwa 35 atü und 350° Dampftemperatur mit Ekonomiser und Luftvorwärmer auf 600000 schwed. Kronen geschätzt.

Kontinuierliche Kaustizierung in Kombination mit dem von *Dorr* ursprünglich für Goldgewinnung erfundenen Sedimentiersystem zur Trennung der Weißlauge vom Kaustizierschlamm ist mehr und mehr in Anwendung gekommen. Man arbeitet kurz ausgedrückt folgendermaßen:

Die in einem Sedimentierbehälter nach dem *Dorr*-Verfahren geklärte Soda lauge wird mit Kalkmilch gemischt und durch meistens vier in Serie gekuppelte Kaustizierungsgefäße gepumpt. Hier wird die Lauge unter starker Rührung bei 90—95° zu Ende kaustiziert. Die Mischung von kaustizierter Lauge und Schlamm wird einem Sedimentierungsbehälter kontinuierlich zugeführt, und zwar parallel nach drei übereinanderliegenden Etagen dieses Behälters. Der Schlamm setzt sich hier auf den nach unten konisch zugespitzten Boden ab und wird auf Grund der Schwere und unter Zuhilfenahme von Mitbringern nach dem Zentrum geführt, wo er in die untere Etage fällt und unten in der Mitte abgeführt wird. Die geklärte Lauge läuft oben

ab und wird an die Kocherei weitergeführt. Der Schlamm wird mit schwacher Weißlauge bzw. schwacher Soda-Lauge vom Sedimentierbehälter 3 in einem besonderen Gefäß gemischt und in die verschiedenen Etagen des Sedimentierbehälters 2 eingepumpt. Die dabei gewonnene schwache Weißlauge wird zur Auflösung der Sodaschmelze benutzt. Nochmals wird der Schlamm gewaschen, u. zw. benutzt man dabei sehr dünne Ablaugen von den Vakuumfiltern. Die Lauge wird, wie gesagt, zur Waschung des Schlammes vom Behälter 1 angewandt. Der Schlamm wird zuletzt mit Heißwasser gemischt und auf rotierende Vakuumfilter gebracht.

Die Alkaliverluste setzen sich nach *Lassenius*<sup>17)</sup> folgendermaßen zusammen:

	Verlust in kg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pro t Zellstoff
Im Sodaschlamm und Kalksand .....	0,6
Im Kaustizierschlamm	
löslich .....	1,0
unlöslich .....	1,0
Gesamtverlust .....	7,6

Auffallend ist der Verlust durch schwerlösliche Natriumsalze des Kaustizierschlammes. Daß solche Verbindungen entstehen, ist lange bekannt, wurde aber bis jetzt wenig beachtet<sup>18)</sup>. Sie bestehen aus Calcium-Natrium-Carbonat CaNa<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 5 oder 3 Kristallwasser. Bei dem alten periodischen System der Kaustizierung hat man selbstverständlich auch damit zu rechnen. Die Verluste an löslichem Alkali bei der Trennung von Schlamm sind bei diesen älteren Anlagen wesentlich größer, nämlich statt 1 kg 7–8 kg, als Natriumsulfat pro t Zellstoff berechnet.

Die großen Mengen Kaustizierschlamm, etwa 500 kg pro Tonne Zellstoff, die bei der Fabrikation ausfallen, sind ein lästiges Nebenprodukt und häufen sich im Laufe der Jahre bei den Fabriken stark an. Diesen Schlamm durch Verbrennen wieder in Kalk für die Fabrikation zu verwandeln, wie hier und da versucht wurde, ist nur mit großem Wärmeaufwand möglich. In der letzten Zeit ist diese Frage aber wieder aktuell geworden, und es gibt Fabriken, die sich für eine solche Verwertung des Schlammes einrichten.

Was den Zellstoff betrifft, verwendet man nunmehr allgemein rotierende Siebe, z. B. nach *Biffar* und *Apmew* mit Plansieben als Nachsortierer. Die Bedenken, welche in der Sulfatzellstoffindustrie gegen *Biffar* als Vorsortierer vielleicht berechtigt sind, nämlich daß die Faserknoten, die aussortiert werden sollen, aufschlagen können, braucht man bei der Sortierung des Sulfatzellstoffs nicht zu haben, weil dabei die dunkle Farbe von solchen Knoten keine Rolle spielt, da der Sulfatzellstoff bekanntlich selbst einen ähnlichen Farbton hat.

Statt Kollergängen benutzt man nunmehr oft Stangenmühlen, „rodmills“, da sie weniger Kraft bei geringerem Platzbedarf erfordern. Die Behandlung von Sulfatzellstoff in rodmills oder Kollergängen ist zweifellos für die weitere Verarbeitung bedeutungsvoll, da dadurch in den Fasern u. U. noch vorhandenes Alkali ausgepreßt wird und größere Faserbündel und dunklere Partikeln fein verteilt werden.

Die früher häufig vorkommenden Hochdruckpressen mit Rillen sind zur Aufnahme und Trocknung des Zellstoffs nunmehr fast verschwunden, da der Zellstoff unter diesen Bedingungen sehr hart wird und infolgedessen in den Holländern viel Zeit braucht, um zerfasert zu werden. Die leichte Aufschlagbarkeit wird auch durch vorsichtige Trocknung, sei es in Vakuumtrockenanlagen nach *Minton* oder in Heißlufttrockenmaschinen erreicht. Es ist im letzteren Falle möglich, den Dampfverbrauch je nach den

Bedingungen mit 200–500 kg pro t Zellstoff im Vergleich mit der Zylindertrocknung herabzusetzen.

An Nebenprodukten werden zurzeit nur Terpentin und sog. „Tallöl“ — Kiefernharzöl — gewonnen. Terpentin war immer leichter lohnend abzusetzen als Tallöl. Bereits früh hatte *Helleström* in Kotka (Finnland) das Tallöl auf Seife verarbeitet; in den letzten Jahren sind auch zwei Verwertungsanlagen für Tallöl in Schweden errichtet worden (*Sandarne*, *Marma*). Dabei werden die Fett- und Harzsäuren soweit wie möglich voneinander getrennt. Die Harzsäuren werden geschmolzen, und dieses Produkt ist für Leimung auch von feineren Papieren gut geeignet. Aus der anderen Fraktion werden Seifen hergestellt. Als Rohmaterial für feine Seifen kommt das Tallöl einstweilen nicht in Frage.

Für die Entwicklung der Zellstoffindustrie im letzten Jahrzehnt sind ganz besonders die Fortschritte auf dem Gebiet der Bleichung von großer Bedeutung. Die alte Chlorkalkbleiche ist durch neue Methoden stark zurückgedrängt worden und wird nur benutzt, wenn auf hohe Festigkeit des Zellstoffs kein allzu großer Wert gelegt wird. Man geht dabei von sog. „bleichfähigem“ Zellstoff aus, der durch die Kochung, was Ausbeute und Festigkeit betrifft, bereits sehr viel verloren hat. Einen großen Schritt vorwärts bedeutete unter solchen Verhältnissen die Bleichung von Zellstoffen mit wesentlich höherem Ligningehalt. Dies wurde in verschiedener Weise angestrebt. Für alle Methoden bezeichnend war die Aufteilung der Bleiche in zwei oder mehrere Stufen. In der Regel, aber nicht immer, wird der Zellstoff in der ersten Stufe mit elementarem Chlor behandelt. Die dabei gebildeten Chlorierungsprodukte werden mit Alkali gelöst, worauf der Zellstoff mit Hypochlorit fertig gebleicht wird, was in mehreren Stufen erfolgen kann. Um die Bleichdauer herabzusetzen und dabei Chlor und Dampf zu sparen, wurde die Bleiche in hoher Konzentration eingeführt.

Als Beispiel für letzteres sei das Bleichsystem von *Thorne* angeführt. Dabei wird der auf eine bestimmte Zellstoffkonzentration entwässerte Stoff mit genau dosierter Menge Chlorkalklösung vermischt und angewärmt oben in einen Turm eingeführt. Während des Absinkens der Stoffmasse im Turm, was etwa 2 h erfordert, wird die zugesetzte Chlorkalkmenge verbraucht. Der Stoff wird durch bewegliche Arme herausgefördert, auf rotierenden Filtern gewaschen und schließlich in gewöhnlichen Bleichholländern fertiggebleicht.

In den letzten Jahren hat die Bleichung unter Anwendung von Chlorwasser, Alkali und Hypochlorit stark zugenommen. Am meisten werden die Verfahren der *International Bleaching Corporation* (I. B. C.) und von *Kamyr* angewandt, die allerdings in der Anzahl der Bleichstufen Unterschiede aufweisen können.

Die I. B. C.-Bleichereien sind mit einem Turm für periodische Chlorierung bei 3,5% Stoffkonzentration versehen. Nach erfolgter Chlorierung erfolgt meistens die Neutralisation mit gelöschtem Kalk in demselben Turm. Nachher wird die Masse abfiltriert und gewaschen und in anderen Türmen periodisch mit Chlorkalk gebleicht. Schließlich wird der Zellstoff mit wenig Salzsäure bzw. Chlor stabilisiert (angesäuert).

Bei dem *Kamyr*-Verfahren erfolgt die Chlorierung in 14–18 m hohen Türmen bei 2–3% Stoffkonzentration kontinuierlich. Von dem Turm fließt oben der Stoff ab, wird abfiltriert (Druckfilter) und in einem zweiten Turm mit Natronlauge alkalisch gemacht, nochmals abfiltriert und dann mit Chlorkalk in mehreren Stufen fertiggebleicht. Zwischen jeder Stufe wird der Zellstoff auf Druckfiltern gewaschen. Schließlich wird der Stoff mit SO<sub>2</sub>-Wasser stabilisiert.

<sup>17)</sup> Svenak Pappers-Tidn. 41, 40 [1938].

<sup>18)</sup> R. Wegerhelder, Liebigs Ann. Chem. 351, 87 [1907].

Die Chlorwasserleitungen werden zweckmäßig in gummiertem Eisen ausgeführt.

Eine interessante Entwicklung der Zellstoffindustrie ist die Herstellung von gebleichtem „Kraftsulfat“-Zellstoff. Die Bleichung von Sulfatzellstoff ist in gewisser Beziehung schwieriger als die von Sulfitzellstoff. Vor allen Dingen ist es dabei schwer, hohe Weiße ohne größere Einbuße der Festigkeitseigenschaften zu erreichen. In der Tat geht die Entwicklung in der Richtung, daß die Ansprüche auf Weiß mit Forderungen auf Festigkeit Hand in Hand gehen. Gewisse schwedische und amerikanische Erzeugnisse stehen im Augenblick in dieser Beziehung in einer

Sonderklasse und werden auch relativ hoch bezahlt. Dieser Zellstoff kann in vielen Fällen Lumpenfaserstoff ersetzen. Ganz besonders wird auf große Einreißfestigkeit Wert gelegt. In anderen Fällen, wo die Farbe keine derartige Rolle spielt, wird gebleichter Sulfatzellstoff als Ausgangsmaterial der Papierfabrikation besonders für die Herstellung von Papiersäcken, z. B. für Mehl, in immer größerem Umfang angewandt.

Im allg. werden wie bei der Sulfitzellstoffbleiche Kombinationen zwischen Chlor- und Hypochloritbehandlung angewandt und Alkalisierung (auch vielfach heiß) in einer oder mehreren Stufen.

[A. 29.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Physik in der Textilindustrie.

Tagung des „Institute of Physics“ in Leeds vom 23. bis 25. März 1939.

Vorsitz: Prof. R. Whiddington, Leeds.

Prof. R. Whiddington, Leeds: „Die Physik der Feuchtigkeit.“

Die große Bedeutung der relativen Feuchtigkeit in der Textilindustrie beruht darauf, daß der tatsächliche Feuchtigkeitsgehalt einer Ware und damit eine Reihe ihrer physikalischen Eigenschaften hauptsächlich von der relativen und nicht von der absoluten Feuchtigkeit abhängen. Vortr. behandelt den Vorgang der Wasserverdampfung bei Lösungen, Textilien und Nebeltröpfchen. Für die Nebelbildung sind nach heutiger Auffassung weniger Staubteilchen als Salz- und Schwefelsäurekerne verantwortlich. Die Entfernung der Säure aus dem Rauch von Fabriken und Privatwohnungen gewinnt dadurch noch an Bedeutung. Neuere Versuche in einem Londoner Kraftwerk haben gezeigt, daß dies mit verhältnismäßig geringen Kosten fast vollständig durchführbar ist. Der Aufbau molekularer Adsorptionsschichten bei der Wasseraufnahme durch Textilien ist von Wärmeentwicklung begleitet. Die Kleidung übt daher eine gewisse „Pufferwirkung“ gegenüber Temperaturänderungen aus, indem die Abnahme der Lufttemperatur beim Übergang von einem wärmeren in einen kälteren Raum mit höherer relativer Feuchtigkeit in gewissem Grade durch Erwärmung der Kleidung infolge erhöhter Adsorption von Feuchtigkeit ausgeglichen wird und umgekehrt. Die Starrheit von Wolle und Haar nimmt mit steigender Feuchtigkeit ab. Der Hysteresiseffekt in der Beziehung zwischen Feuchtigkeitsgehalt der Faser und relativer Feuchtigkeit ist für die Textilverarbeitung sehr wichtig.

Dr. Ezer Griffiths, National Physical Lab., Teddington: „Technische Feuchtigkeitskontrolle und -messung.“

Vortr. berichtet über Arbeiten des National Physical Laboratory betr. die Entwicklung von Hygrometern für Sonderzwecke. In Verbindung mit der Feuchtigkeitsmessung in Räumen zum Austrocknen von Holz oder in Gefrierfleischbehältern u. dgl. wurden Versuche mit einem Hygrometer gemacht, das auf der Änderung des Brechungsindex von Glycerin mit der Feuchtigkeit beruht. Auch das Psychrometer läßt sich Sonderanforderungen anpassen. Bei Versuchen im National Physical Laboratory zur Gewinnung von Daten für die Reduktion von Beobachtungen mit dem Psychrometer, um relative Feuchtigkeiten im Temperaturbereich von 40 bis 100° zu erhalten, wurde neben der Silberfingerhut-Taupunktmethode die gravimetrische Methode als Standard benutzt. Ein elektrisch geheizter Kessel diente dazu, den Wasserdampf zu erzeugen, der mit einem Strom heißer Luft gemischt an der feuchten und trocknen Kugel und an dem Silberfingerhut vorbeigesblasen wurde. Andere Versuchsreihen wurden ange stellt, um Daten zur Reduktion von Psychrometerablesungen zwischen 0° und -20° zu gewinnen. Eine Metallkammer wurde innerhalb eines Kühlraumes gebaut, in dem die Luftfeuchtigkeit auf bestimmte Werte eingestellt werden konnte. Der Standard war hier eine Scheibenform des Tau-

punktapparates, der durch einen Kreislauf von kaltem Paraffin über die Rückseite gekühlt wurde; es wurde die Eisabscheidung auf der chromplattierten Scheibe beobachtet. Ferner wurde ein Psychrometer in Form einer mehrfachen Thermosäule entwickelt, bei dem die „Depression der feuchten Kugel“ direkt und die Lufttemperatur mit Hilfe eines Widerstandsthermometers beobachtet wurde. Diese Untersuchungen lieferten Tabellen für den Bereich von -20° bis +100°. Bei Versuchen über Verdampfung war der Apparat so konstruiert, daß die Verdampfung von der Oberflächeneinheit an verschiedenen Punkten bestimmt werden konnte, während ein Windstrom über die Oberfläche strich. Die Anwesenheit von Furchen in der Oberfläche spielt dabei eine erhebliche Rolle. Danach wurden Formeln abgeleitet, die für verschiedene Längen der Oberfläche die Verdampfungs geschwindigkeit ergeben. Die Verdampfung von der Oberflächeneinheit um den Umfang eines Zylinders wurde gleichfalls bestimmt.

Dr. C. C. Paterson, General Electric Co. Ltd.: „Farbe und Farbwiedergabe.“

Die Farbe und das Farbwiedergabevermögen des Tageslichtes in seinen verschiedenen Formen, vom direkten Sonnenlicht bei Sonnenuntergang bis zum Licht des bedeckten Himmels, sind erheblich verschieden. Die Farbwiedergabe der gewöhnlichen künstlichen Lichtquellen entspricht derjenigen der roten Formen des Tageslichtes, die Farbtemperatur liegt erheblich unter derjenigen der blauer Formen. Bei dem neuen internationalen „Tageslicht“-Standard muß nicht nur die Farbe des Lichtes, sondern auch sein Farbwiedergabevermögen in Betracht gezogen werden; zwei Lichtquellen, die auf einem Schirm rein weiß erscheinen, können trotzdem farbigen Materialien ein verschiedenes Aussehen verleihen, wenn die spektrale Energieverteilung verschieden ist. Vortr. bespricht die Messung der Zusammensetzung einer Farbe mit dem Donaldsonschen trichromatischen Colorimeter im Anschluß an das von der „Commission Internationale de l'Eclairage“ (C. I. E.) angenommene trichromatische System der Farben spezifizierung und schlägt eine neue Methode der Messung des Farbwiedergabevermögens einer Lampe vor. — Kohlendioxyd-Entladungslampen haben eine dem mittleren nordischen Tageslicht sehr ähnliche spektrale Energieverteilung und finden in der Industrie zunehmende Verwendung. — Das Farbwiedergabevermögen der Neon- und Quecksilberdampflampen kann mit Hilfe fluoreszierender Pulver, wie aktiviertes ZnS, Silicate, Wolframate, verbessert werden. Eine für viele industrielle Zwecke ausreichende Korrektur der Hochdruck-Hg-Lampen läßt sich ohne Beeinträchtigung der Lichtausbeute durch Überziehen der Innenseite des äußeren Lampenmantels mit fluoreszierenden Pulvern, die durch die Ultravioletstrahlung des Lampeninnern zu roter und blauer Fluorescenz erregt werden, erreichen. Niederdruck-Hg-Lampen gestatten die Anwendung der Pulver im Innern und die Heranziehung der sehr wirksamen Silicate. Mit grün und blau fluoreszierenden Pulvern überzogene Neonlampen liefern gelbes und rose Licht. Durch Anwendung fluoreszierender Pulver ist es gelungen, Gasentladungslampen für allgemeine Beleuchtungs zwecke zu schaffen, die ein dem Tageslicht ähnliches Licht mit einer fast dreimal größeren Leistung als eine moderne Metall fadenlampe geben. Vortr. zeigt schließlich eine Elektronen entladungslampe, die im Innern fluoreszierende Pulver enthält.