



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: B 01 D 19/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

620 590

⑳ Gesuchsnummer: 15980/75

㉔ Anmeldungsdatum: 09.12.1975

㉓ Priorität(en): 10.12.1974 DE 2458426
05.03.1975 DE 2509626
28.04.1975 DE 2518870

㉒ Patent erteilt: 15.12.1980

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1980

㉑ Inhaber:
PWA Papierwerke Waldhof-Aschaffenburg
Aktiengesellschaft, München 2 (DE)

㉒ Erfinder:
August Höllerich, Kelheim (DE)

㉓ Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

⑤④ **Entschäumungsmittel für wässrige Flüssigkeiten.**

⑤⑦ Das Entschäumungsmittel besteht aus den Komponenten (A) Fettsäuren, deren Estern oder Salzen, Alkoholen, Phenolen, Paraffinkohlenwasserstoffen oder einem Gemisch solcher Substanzen, (B) Salzen oder dem Anhydrid der schwefligen Säure, und gegebenenfalls (C) Lösungs- oder Verdünnungsmittel. Die Herstellung des Mittels erfolgt durch einfaches Vermischen der Komponenten. Das Mittel eignet sich für die Entschäumung von beliebigen wässrigen Flüssigkeiten, beispielsweise von saurem oder alkalischem Industrie- und Haushaltsabwasser. Bei Zusatz der Komponente (B), insbesondere dem Anhydrid der schwefligen Säure, zu der Komponente (A) und gegebenenfalls zusätzlich der Komponente (C) ergibt sich eine synergistische Entschäumungswirkung, die um das Mehrfache über die Wirkung von (A) oder (B) für sich allein hinausgeht. Demzufolge kann die Anwendungskonzentration wesentlich herabgesetzt werden, was sich hinsichtlich Gewässerverschmutzung besonders vorteilhaft auswirkt. Bei Verwendung in der Zellstoffherstellung kann gleiche Zellstoffqualität bei verminderter Chemikalieneinsatz erzielt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Entschäumungsmittel, bestehend aus den Komponenten (A) einer Fettsäure, einem Ester oder Salz davon, einem Alkohol, Phenol, Paraffinkohlenwasserstoff oder einem Gemisch solcher Substanzen,

(B) einem Salz oder dem Anhydrid der schwefligen Säure und gegebenenfalls

(C) Lösungs- oder Verdünnungsmittel.

2. Entschäumungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in der Komponente (A) gesättigte Fettsäuren mit 4–26 C-Atomen enthält.

3. Entschäumungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es Buttersäure, Capronsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerininsäure, Caprylsäure, Laurinsäure oder Cerotinsäure, vorzugsweise Caprylsäure oder Laurinsäure, enthält.

4. Entschäumungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in der Komponente (A) ungesättigte Fettsäuren mit 4–26 C-Atomen enthält.

5. Entschäumungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es Obtusilinsäure, Caproleinsäure, Lauroleinsäure, Phytetersäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Petroselininsäure, Vaccensäure, Gadoleinsäure, Cetoleinsäure, Ximensäure, Linolsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Parinarinsäure, Arachidonsäure, Clupanodonsäure, Ölsäure, Eruca-säure oder Nisinsäure, vorzugsweise Ölsäure oder Eruca-säure, enthält.

6. Entschäumungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in der Komponente (A) Glycerinfettsäureester, vorzugsweise in Form von pflanzlichen oder tierischen Fetten oder Ölen, enthält.

7. Entschäumungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in der Komponente (A) Alkali- oder Erdalkalisalze von Fettsäuren, vorzugsweise die Natriumsalze, enthält.

8. Entschäumungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in der Komponente (A) als Alkohole aliphatische Alkohole mit 1–22 C-Atomen enthält.

9. Entschäumungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es Äthanol, Amylalkohol oder Glycerin enthält.

10. Entschäumungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in der Komponente (A) Paraffinkohlenwasserstoffe mit bis zu 50 C-Atomen enthält.

11. Entschäumungsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es Paraffinöl oder Schmierfette auf Mineralölbasis enthält.

12. Entschäumungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (B) das Anhydrid der schwefligen Säure in Form einer wässrigen Lösung, vorzugsweise mit einem Gehalt von 0,1–7 Gew. % SO_2 , enthält.

13. Entschäumungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (B) ein Salz der schwefligen Säure, vorzugsweise ein Alkalisulfit, insbesondere das Natriumsulfit, enthält.

14. Verfahren zur Herstellung des Entschäumungsmittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten miteinander vermischt.

15. Verwendung des Entschäumungsmittels nach Anspruch 1 zur Entschäumung von wässrigen Flüssigkeiten.

Die Schaumbekämpfung, insbesondere in Abwässern und Rückwässern, bringt auf vielen Gebieten, insbesondere in Zellstoff-, Papier- und Textilfabriken, besondere Probleme mit sich.

5 In den zuletzt genannten Industriezweigen ist es für einen gleichmässigen Produktionsfluss, z. B. hinsichtlich der Pumpenleistung oder der Dosierung von Chemikalien, unerlässlich, dem Rückwasser entsprechende Mengen Entschäumungsmittel zuzusetzen.

10 Zur Entschäumung von Abwässern und Rückwässern sind im Handel Entschäumungsmittel auf der Basis der verschiedensten chemischen Verbindungsklassen, z. B. Alkoholen, Ketonen, Estern, Seifen oder emulgierfähigen Mischungen von Neutral- und Mineralölen, bekannt.

15 Da für die Schaumbekämpfung in Abwässern und Rückwässern erhebliche Mengen an Entschäumungsmitteln eingesetzt werden müssen, was eine entsprechende Kostenbelastung mit sich bringt, ist es seit langem das Bestreben der Fachwelt, wirksamere und/oder billigere Entschäumungsmittel zur Verfügung zu stellen. Diese Bemühungen blieben jedoch bis heute ohne zufriedenstellenden Erfolg.

Es wurde nun gefunden, dass es gelingt, erheblich wirksamere Entschäumungsmittel zu erhalten, wenn man bisher als Entschäumungsmittel verwendete Verbindungen bzw. Stoffgemische zusammen mit mindestens einem Salz oder dem Anhydrid von schwefliger Säure verwendet. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass hierbei auch solche Verbindungen hochwirksame Entschäumungsmittel ergeben, die an sich, d. h. in Abwesenheit der Salze oder des Anhydrids von schwefliger Säure, überhaupt keine oder nur eine äusserst geringe Entschäumungswirkung besitzen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Entschäumungsmittel, das im Patentanspruch 1 definiert ist.

Die Herstellung des Entschäumungsmittels erfolgt durch Vermischen der Komponenten.

Geeignete Salze sind z. B. die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Schwermetallsalze der schwefligen Säure. Auch die Hydrogensulfite sind geeignet.

Beispiele für geeignete Alkalisalze sind die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumsalze. Die Natrium- und Kaliumsalze werden bevorzugt, wobei in der Praxis die Natriumsalze besonders bevorzugt sind.

Beispiele für geeignete Erdalkalisalze sind die Beryllium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumsalze. Magnesium- und Calciumsalze sind bevorzugt.

Beispiele für geeignete Schwermetallsalze sind Aluminium-, Eisen- und Zinksalze.

In der Praxis werden als Salze der schwefligen Säure die Alkalisulfite, insbesondere Natriumsulfit, besonders bevorzugt.

50 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der pH-Wert bei allen Lösungen der Salze 3–10, vorzugsweise 6–9, beträgt. Gegebenenfalls kann mittels schwefliger Säure oder Natronlauge eine Einstellung des pH-Wertes erfolgen.

Die kombinierte Verwendung der Salze oder des Anhydrids der schwefligen Säure mit Fettsäuren, deren Estern oder Salzen, Alkoholen oder Phenolen und/oder Paraffinkohlenwasserstoffen kann erfolgen, indem man die einzelnen Entschäumungsmittelkomponenten dem zu entschäumenden Medium entweder getrennt zusetzt oder vorher miteinander vermischt. Im letzteren Fall geht man z. B. so vor, dass man eine wässrige Natriumsulfitlösung mit einer Konzentration von etwa 240 g/Liter bei Zimmertemperatur oder erhöhter Temperatur im Volumverhältnis 1 : 1 mit einem handelsüblichen Entschäumungsmittel vermischt und nach entsprechender

65 Verdünnung mit Wasser anwendet. Die Entschäumungswirkung bei der kombinierten Verwendung der Salze der schwefligen Säure geht weit über die additive Wirkung hinaus, d. h. man erhält einen ausgeprägten synergistischen Effekt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Entschäumungsmittel, auf ein Verfahren zu dessen Herstellung und auf die Verwendung des Mittels zur Entschäumung von wässrigen Flüssigkeiten.

Als Fettsäuren können sowohl gesättigte als auch ungesättigte Fettsäuren verwendet werden. Dies gilt auch für die in den Estern oder Salzen enthaltenen Fettsäuren.

Geeignete gesättigte Fettsäuren besitzen im allgemeinen 4–26 C-Atome, vorzugsweise 8–16 C-Atome und insbesondere 8–12 C-Atome.

Spezielle Beispiele für geeignete gesättigte Fettsäuren sind Butansäure (Buttersäure), Hexansäure (Capronsäure), Octansäure (Caprylsäure), Decansäure (Caprinsäure), Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradeccansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure) oder Hexacosansäure (Cerotinsäure). Bevorzugt sind Octansäure oder Dodecansäure.

Geeignete ungesättigte Fettsäuren besitzen im allgemeinen 4–26 C-Atome, vorzugsweise 8–26 C-Atome und insbesondere 18–22 C-Atome.

Spezielle Beispiele für geeignete ungesättigte Fettsäuren sind Δ -4,5-Decensäure (Obtusilinsäure), Δ -9,10-Decensäure (Caproleinsäure), Δ -4,5-Doceccensäure (Lauroleinsäure), Δ -5,6-Tetradeccensäure (Phytetersäure), Δ -9,10-Tetradeccensäure (Myristoleinsäure), Δ -9,10-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), Δ -6,7-Octadecensäure (Petroselinsäure), Δ -9,10-Octadecensäure (Ölsäure), Δ -11,12-Octadecensäure (Vaccensäure), Δ -9,10-Eicosensäure (Gadoleinsäure), Δ -11,12-Eicosensäure, Δ -11,12-Docosensäure (Cetoleinsäure), Δ -13,14-Docosensäure (Erucasäure), Δ -15,16-Tetracosensäure (Sela-choleinsäure) oder Δ -17,18-Hexacosensäure (Ximensäure).

Bevorzugt sind Ölsäure und Erucasäure.

Weiterhin sind auch ungesättigte Fettsäuren mit 2 oder mehr Doppelbindungen geeignet. Spezielle Beispiele hierfür sind Δ -9,10-12,13-Octadecadiensäure (Linolsäure), Δ -9,10-12,13-15,16-Octadecatriensäure (Linolsäure), Δ -9,10-11,12-13,14-Octadecatriensäure (Eläostearinsäure), Δ -9,10-11,12-13,14-15,16-Octadecatetraensäure (Parinarsäure), Δ -5,6-8,9-11,12-14,15-Eicosatetraensäure (Arachidonsäure), Δ -4,5-8,9-12,13-15,16-19,20-Docosapentaensäure (Clupanodonsäure) und Δ -4,5-8,9-12,13-15,16-18,19-21,22-Tetracosahexaensäure (Nisinsäure).

Beispiele für geeignete Ester der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren sind die Alkylester, z. B. die Methyl-, Äthyl- oder Butylester, sowie die Ester mit mehrwertigen Alkoholen, wie Äthylenglykol, Glycerin oder Pentaerythrit. Die Glycerinester werden bevorzugt.

Spezielle Beispiele für geeignete Glycerinester sind die natürlich vorkommenden, tierischen und pflanzlichen Fette und Öle, wie Butter, Leinöl, Margarine, Speiseöle, wie Maisöl oder Olivenöl, Rapssöl oder Kokosfett.

Beispiele für geeignete Fettsäuresalze sind Alkali- und Erdalkalisalze, z. B. die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium- oder Bariumsalze. In der Praxis werden die Alkalisalze, insbesondere die Natriumsalze, bevorzugt.

Als Alkohole sind gesättigte und ungesättigte, aliphatische und aromatische, einwertige und mehrwertige Alkohole geeignet, wobei die aliphatischen Alkohole bevorzugt werden. Diese besitzen im allgemeinen 1–22 C-Atome und umfassen n-Alkohole, iso-Alkohole und cyclische Alkohole.

Spezielle Beispiele für geeignete gesättigte aliphatische Alkohole sind Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Amylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Tridecylalkohol, Myristylalkohol, Pentadecylalkohol, Cetylalkohol, Heptadecylalkohol, Stearylalkohol, Nonadecylalkohol, Arachylalkohol, Heneicosylalkohol oder Behenalkohol. Bevorzugt sind Äthanol und Amylalkohol.

Spezielle Beispiele für ungesättigte aliphatische Alkohole sind Allylalkohol, Crotylalkohol, Propargylalkohol, Hexadecyl-

nylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Eicosenylalkohol, Erucylalkohol, Geraniol und Nerol.

Spezielle Beispiele für geeignete mehrwertige Alkohole sind Äthylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Pentaerythrit. Glycerin wird bevorzugt.

Ein bevorzugtes Phenol ist Hydroxybenzol. Kresole wirken erheblich schwächer. Im allgemeinen sind aromatische Alkohole weniger bevorzugt.

Als Paraffinkohlenwasserstoffe werden höhere Paraffinkohlenwasserstoffe mit bis zu 50 C-Atomen bevorzugt. Es spielt hierbei zunächst keine Rolle, ob es sich um flüssige oder feste Stoffe handelt. Auch Schmierfette auf Mineralölbasis, wie Staufferfett, sind geeignet. Niedere Paraffinkohlenwasserstoffe, wie Petroläther oder leichtes Heizöl, sind jedoch weniger geeignet. Paraffinöle sind besonders bevorzugt.

Im Fall von Stoffen, die in Wasser nicht oder nur schlecht dispergierbar sind, ist ein Vermischen mit den festen Salzen der schwefligen Säure in der Praxis ungeeignet. Vorzugsweise wird hier der Stoff mit einer wässrigen Lösung des Salzes bei Zimmertemperatur oder erhöhter Temperatur vermischt oder einfach übergossen.

Weiterhin können auch die verschiedensten, im Handel befindlichen Entschäumungsmittel in ihrer Wirkung ganz erheblich, z. B. bis zum Faktor 20, gesteigert werden. Ein Beispiel hierfür ist das Handelsprodukt «Repriman 580» der Firma Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf. Es handelt sich hierbei um ein Entschäumungsmittel auf der Basis von Rüböl. Solche Entschäumungsmittel enthalten gewichtsmässig z. B. 40% Feststoffe (Rest Wasser), die wiederum etwa 30% ver-seiftes Rüböl, etwa 40–45% unverseiftes Rüböl, geringe Mengen freie Lauge, z. B. etwa 4% Natronlauge, etwa 10% Magnesiumstearat, Rest (z. B. etwa 5%) Glycerin, Paraffin und ähnliche Verbindungen, enthalten.

Das Verfahren der Erfindung kann unter Anwendung von SO_2 in beliebiger Form, z. B. gasförmig oder flüssig, unverdünnt oder verdünnt, durchgeführt werden. Im allgemeinen wird die Anwendung von SO_2 in verdünnten wässrigen Lösungen (im folgenden als SO_2 -Wasser bezeichnet) bevorzugt. Diese wässrigen Lösungen enthalten z. B. 0,1–7 Gew.-% SO_2 , vorzugsweise 0,5–5 Gew.-% und insbesondere 1–3 Gew.-%. In der Praxis haben sich SO_2 -Konzentrationen um 2 Gew.-% besonders bewährt.

Das Vermischen mit SO_2 kann sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

Bei Verwendung von SO_2 -Wasser ist ein einfaches Zusammengenügen der Komponenten bei Zimmertemperatur ausreichend. Die SO_2 -Menge, bezogen auf Ausgangsverbindung, unterliegt an sich keiner besonderen Beschränkung. Man erhält bereits bei Anwendung sehr geringer SO_2 -Mengen eine Wirkung. Zur Erzielung des vollen Effekts werden jedoch vorzugsweise grössere SO_2 -Mengen bevorzugt, wobei es sich in der Praxis als besonders vorteilhaft und einfach erwiesen hat, die zugesetzte SO_2 -Menge nach dem pH-Wert zu bestimmen. Man versetzt die Ausgangsverbindung z. B. mit SO_2 -Wasser in solcher Menge, bis ein pH-Wert unter 6, vorzugsweise unter 5, erreicht ist, wobei pH-Werte von 2–3 besonders bevorzugt werden. Hierzu werden bei einem 50-kg-Fettsäuregemisch umfassenden Ansatz etwa 50 kg SO_2 -Wasser (2%ig) benötigt, was einer SO_2 -Menge von 1 kg entspricht. Grössere Mengen an SO_2 wirken sich auf die Entschäumung nicht störend aus, während mit abnehmenden SO_2 -Mengen auch die Entschäumungswirkung der hergestellten Entschäumungsmittel abnimmt.

Das mit dem SO_2 zugesetzte Wasser hat keinen nachteiligen Einfluss, da das Entschäumungsmittel in der Praxis im allgemeinen ohnehin mit Wasser verdünnt wird.

Bei einigen Ausgangsverbindungen bzw. Ausgangsstoffgemischen hat sich gezeigt, dass die volle Wirkung hinsichtlich

der Entschäumungswirkung erst dann erreicht wird, wenn man vor dem Vermischen mit dem Salz oder Anhydrid der schwefligen Säure oder einer Lösung hiervon eine Vorbehandlung mit Laugen, vorzugsweise starken Laugen, wie Alkalihydroxide, durchführt. Ein Beispiel hierfür sind die ungesättigten Fettsäuren, bei denen die Verwendung der Fettsäuresalze mit den Salzen oder dem Anhydrid der schwefligen Säure zu mehrfach aktiveren Entschäumungsmitteln, im Vergleich zu der Verwendung der freien Fettsäuren, führt. Die Vorbehandlung kann durch Versetzen der Ausgangsverbindungen mit der Lauge, gegebenenfalls unter Erhitzen, erfolgen. In einigen Fällen lässt sich auch bei Ausgangsgemischen, die Fette bzw. Fettsäureester enthalten, durch eine Vorbehandlung mit Laugen ein besseres Endergebnis erreichen, das eventuell auf die bessere Dispergierbarkeit in Wasser infolge der Vorbehandlung zurückzuführen ist.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass es keineswegs erforderlich ist, feste Ausgangsstoffe in eine in Wasser dispergierbare bzw. mit Wasser mischbare Form zu überführen. Ein Beispiel hierfür ist die (feste) Laurinsäure, aus der sich durch einfaches Übergießen mit einer wässrigen Lösung des Salzes oder des Anhydrids der schwefligen Säure ein Entschäumungsmittel herstellen lässt, das eine vielfach höhere Entschäumungsaktivität als die Ausgangslaurinsäure besitzt, ohne dass eine Zustandsänderung eintritt.

Bei Kenntnis der vorliegenden Beschreibung und der Beispiele liegt es im Vermögen des Fachmanns, durch Reihenversuche die optimalen Bedingungen hinsichtlich der Ausgangsverbindungen, der Mengen- bzw. Konzentrationsverhältnisse sowie der Zeit- und Temperaturbedingungen zu ermitteln.

Das Entschäumungsmittel der Erfindung ist zur Entschäumung sämtlicher saurer oder alkalischer Industrie- und Haushaltswässer geeignet. Hierzu wurden Industrierwässer aus Zellstoff-, Papier-, Hefe- und Spritfabriken, kommunale Abwässer sowie durch Zusatz üblicher Stoffe, wie Haushaltswaschmittel oder Kernseife, schäumend gemachte Wässer untersucht. Es zeigte sich, dass in allen Fällen eine wirksame Entschäumung erzielt werden kann, während z. B. SO_2 allein völlig unwirksam ist.

Die Verwendung des beschriebenen Entschäumungsmittels erfolgt zweckmässig nach Massgabe von dessen Entschäumungsaktivität. Da in vielen Fällen die Wirksamkeit bekannter Entschäumungsmittel um das Mehrfache, z. B. bis zum Faktor 20, übertroffen wird, erniedrigt sich auch die Anwendungskonzentration in entsprechendem Mass.

Bei Verwendung von SO_2 können die Ausgangsverbindungen einfach in einem beliebigen Behälter mit SO_2 -Wasser verrührt werden. Bei Verwendung von herkömmlichen Entschäumungsmitteln auf Basis von Rüböl als Ausgangsgemisch (z. B. «Repriman 580») hat sich gezeigt, dass das beste Ergebnis hinsichtlich der Entschäumungsaktivität bei einem pH-Wert von 2–3 erzielt wird. Auftretende Koagulationen können durch Neutralisation mit Laugen bis pH-Wert 7–8 wieder beseitigt werden, wobei dann der Emulsionscharakter wieder hergestellt ist und zusätzlich die potentielle, durch den sauren Charakter bedingte Korrosionsgefahr beseitigt wird. Darüber hinaus wird durch die sehr feine Verteilung der Stoffe der Entschäumungseffekt verbessert.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht in der Eigenschaft des Entschäumungsmittels, in den Lumen der aufgeschlossenen Zellstoffaser derart oberflächenentspannend zu wirken, dass die nachfolgende Veredelung des Zellstoffs bzw. die Entfernung von herauszulösenden Stoffen erheblich schonender, d. h. mit geringerem Chemikalienzusatz, erfolgen kann. So kann man z. B. bei der Entharzung des Zellstoffs durch Zusatz des erfindungsgemässen Entschäumungsmittels auf zusätzliche Entharzungsmitel weitgehend verzichten. Die Verseifung des Harzes (Alkalisierung) erfolgt in der Wärme

innerhalb einer Stunde, bei 20°C etwas langsamer. Eine Verbesserung der Entharzung bzw. Alkalibehandlung des Zellstoffs ist insbesondere auch hinsichtlich des Weissgrades erkennbar.

Bei der Zellstoffherstellung lassen sich durch Verwendung des erfindungsgemässen Entschäumungsmittels die Mahleigenschaften im Hinblick auf Mahlresistenz, Reissfestigkeit und Voluminität beeinflussen, was für die Papierherstellung von Vorteil ist.

Die Erfindung bietet folgende Vorteile:

1. Der Entschäumungsmittelbedarf wird erheblich, z. B. bis zum Faktor 20, herabgesetzt.

2. Mit der Verminderung der Entschäumungsmittelmenge geht gleichzeitig eine Verringerung der Umweltverschmutzung einher; sowohl der biologische als auch der chemische Sauerstoffbedarf wird nach Massgabe der geringeren Entschäumungsmittelmenge gesenkt.

3. Bei der Zellstoffherstellung erhält man eine vorgegebene Zellstoffqualität bei gleichzeitig vermindertem Chemikalien-einsatz.

Das erfindungsgemässe Entschäumungsmittel kann zur Schaumbekämpfung, sowohl in saurem als auch in alkalischem Milieu angewendet werden. Bei zu stark oxydierender Umgebung kann es vorkommen, dass mittels SO_2 hergestellte Ausfühungsformen des Entschäumungsmittels teilweise oder vollständig deaktiviert werden. Dies lässt sich zwar durch Erhöhung der Entschäumungsmittelmenge umgehen; vorzugsweise geht man jedoch so vor, dass man vor der Zugabe des Entschäumungsmittels zunächst den oxydierenden Charakter des Abwassers oder Rückwassers beseitigt, z. B. durch Zugabe von SO_2 .

Die Beispiele erläutern die Erfindung, prozentuale Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig.

Beispiel 1

In einen 500 ml fassenden Schüttelzylinder füllt man 250 ml von einer Zellstofffabrik stammendes Abwasser ein. Nach 6 Schüttelbewegungen entsteht im Schüttelzylinder eine bestimmte Schaummeng. Hierauf lässt man 10 ml des zu prüfenden Entschäumungsmittels mittels einer Pipette an der Glaswand in den Schüttelzylinder einlaufen und misst dann die Zeit in Sekunden, die verstreicht, bis keine geschlossene Schaumdecke auf der Flüssigkeitsoberfläche mehr vorhanden ist.

(a) Etwa 1 ml (10 mg Wirkstoff) der handelsüblichen Entschäumerdispersion «Repriman 580» werden mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 10 ml verdünnt. Anschliessend wird vergleichsweise die Entschäumungswirkung gemessen wie vorstehend beschrieben.

(b) Die gleiche Menge der Entschäumerdispersion (10 mg Wirkstoff) wie in (a) wird mit einer verdünnten wässrigen Natriumsulfitlösung bis zu einem Gesamtvolumen von 10 ml versetzt, so dass die Natriumsulfitmenge 240 mg beträgt. Dann wird die Entschäumungswirkung erneut gemessen.

(c) Vergleichsweise wird auf gleiche Art die Entschäumungswirkung von 10 ml einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von 240 mg Natriumsulfit allein gemessen.

Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt.

Entschäumerbezeichnung	Entschäumungswirkung, s		
	Entschäumer ¹	Natriumsulfit ²	Kombination ³
Repriman 580	140	65	7

¹ Gemäss (a): 10 mg Entschäumerwirkstoff, ohne Natriumsulfit

² Entschäumungswirkung des Natriumsulfits (240 mg)

³ Gemäss (b): 10 mg Entschäumer + 240 mg Natriumsulfit

Beispiel 2

Herstellung und Verwendung eines aktivierten
Entschäumungsmittels bei der Zellstoffherstellung

Ein 1,5 m³ fassender Lösebehälter mit «Ekato»-Rührer wird zu etwa $\frac{1}{3}$ mit kaltem Wasser gefüllt. Nach der Zugabe von 30 kg «Repriman 580» (in Pastenform) füllt man mit Leitungswasser auf. Das erhaltene Gemisch wird mit 20 l SO₂-Wasser (2,0- bis 2,5%ig) versetzt.

Das «Repriman 580» besitzt 40% Feststoffgehalt (Rest Wasser), wobei sich die Feststoffe etwa wie folgt zusammensetzen:

	Gew. %
Rüböl verseift	30
Rüböl unverseift	40–45
NaOH	4
Magnesiumstearat	10
Glycerin, Paraffin und anderes	5
pH-Wert	9

Vom Ansatzbehälter wird die Lösung direkt zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffherstellung verwendet. Hierbei

zeigt sich, dass im Vergleich zu unaktiviertem Entschäumungsmittel (Original «Repriman 580») die Entschäumungsaktivität um den Faktor 8–10 grösser ist.

In Tabelle I sind die Ergebnisse zusammengestellt, die bei der Untersuchung der Entschäumungswirkung im Abwasser der Chlorierungsstufe bei der Zellstoffbleiche bei pH-Wert 2,0–2,5 erhalten wurden. Bei dem zu Vergleichszwecken verwendeten Entschäumungsmittel «K1» der Firma Voitländer handelt es sich um ein anerkannt gut wirkendes Entschäumungsmittel.

Die Ergebnisse in Tabelle I wurden wie folgt erhalten:

Eine Probe des Abwassers wird in einem üblichen 500-ml-Schüttelzylinder mit Graduierung eine Minute lang geschüttelt. Nachdem man 30 Sekunden lang stehengelassen hat, liest man die Schaumhöhe (40–50 mm) ab. Diese Schaumhöhe dient als Standard. Der gleiche Vorgang wird wiederholt, nachdem man die Abwasserprobe mit dem Entschäumungsmittel versetzt hat. Angegeben ist die Schaumtilgung in Prozent, bezogen auf den Standard. Die Schaumhöhe des Standards ist auch nach mehreren Wochen nicht verändert.

Tabelle I
Entschäumungswirkung (100 = völlige; 0 = keine Entschäumung) von
3 Zusatzstoffen zu einer Abwasserprobe

Entschäumungsmittel in mg/Liter Abwasser	K1 (Entschäumer des Handels) Vergleichsversuch	«Repriman», 1 : 1000 verdünnt Orig. pH 8,2 Vergleichsversuch	erfindungsgemäss mit SO ₂ -Wasser versetzt bis pH			Mit SO ₂ -Wasser ohne «Repriman» Vergleichsversuch
			3,0	4,0	5,0	
4,0	33	—	100	90	90	0
8,0	50	—		100	100	0
10,0	55	—				0
20,0	75	89				0
30,0	90	100				0
40,0	100					0

Beispiel 3

0,5 g Ausgangsverbindung gemäss Tabelle II werden mit so viel SO₂-Wasser (2%ig) übergossen, bis der pH-Wert etwa 2,5 beträgt. Hierzu sind im allgemeinen 5 ml ausreichend, bei Verwendung von Alkalihydroxid als Ausgangsverbindung beträgt die Menge etwa 20 ml. Das erhaltene Gemisch wird als Entschäumungsmittel verwendet. Zum Vergleich wird auch die Entschäumungswirkung der nicht mit SO₂ vermischten Ausgangsverbindungen untersucht.

Als Standard dient wiederum Abwasser aus einer Zellstoff-

fabrik, das in einem üblichen, 500 ml fassenden Schüttelzylinder mit 6 Schüttelbewegungen geschüttelt wird. Nach der Zugabe der mit SO₂ vermischten Verbindungen bzw. (zum Vergleich) der nicht mit SO₂ vermischten Verbindungen wird die Zeit in Sekunden gemessen, die verstreicht, bis die Schaumschicht über der Flüssigkeitsoberfläche nicht mehr geschlossen ist. Die Angabe > 10 Minuten bedeutet, dass auch nach 10 Minuten noch eine geschlossene Schaumschicht vorhanden ist und der Versuch deshalb abgebrochen wurde.

Tabelle II

Ausgangsverbindung	Entschäumungswirkung, s		Natriumsalz ohne SO ₂	mit SO ₂
	ohne SO ₂	mit SO ₂		
«Argon» K1 ^a	25			
Gesättigte Fettsäuren				
Butansäure	25	8	>10 min	8
Octansäure	15	2	>10 min	2

^a Handelsübliches Entschäumungsmittel auf Bohrlösbasis (Vergleich)

Tabelle II (Fortsetzung)

Ausgangsverbindung	Entschäumungswirkung, s			
	ohne SO ₂	mit SO ₂		
Decansäure	15	3	>10 min	3
Dodecansäure	15	3	>10 min	3
Hexadecansäure	20	5	>10 min	5
Octadecansäure	20	6	>10 min	6
Docosansäure	25	9	>10 min	9
Ungesättigte Fettsäuren				
Decensäure	250	45	20	5
Dodecensäure	250	40	20	6
Hexadecensäure	200	40	25	7
Octadecensäure	180	30	15	4
Docosensäure	180	35	15	3
Fettsäuren und ihre Ester				
Essigsäuremethylester	20	10		
Essigsäureäthylester	20	10		
Äthylbutylacetat	25	10		
Capronsäureäthylester	20	8		
Palmitinsäuremethylester	15	3		
Butter ^b	18	10		
Leinöl	12	3		
Maisöl	14	4		
Margarine	12	2		
Speiseöl	12	3		
Rapsöl	12	2		
Kokosfett	14	3		
Gesättigte Alkohole				
Methanol	25	10		
Äthanol	25	10		
Propanol	30	20		
Butanol	20	10		
Amylalkohol	20	8		
Octanol	20	8		
Dodecanol	15	4		
Glycerin ^c	>10 min	10		
Ungesättigte Alkohole				
Allylalkohol	35	20		
Geraniol	30	20		
Nerol	30	20		
Paraffine				
Tetracosan	>10 min	15		
Pentacosan	>10 min	15		
Pentacontan	>10 min	17		
Paraffinöl	>10 min	4		
Anorganische Basen				
NaOH	>10 min	360		
KOH	>10 min	600		
CaO	>10 min	130		
MgO	>10 min	150		

^b Von hier bis «Kokosfett» wurden nur 0,1 g Ausgangsverbindung eingesetzt.

^c Das Glycerin wurde mit Natronlauge wie folgt vorbehandelt: 0,5 g Glycerin werden mit 0,5 g NaOH (5prozentig) 1 min lang erhitzt. Das so erhaltene Produkt wird in der angegebenen Weise mit SO₂ behandelt. Ohne die Vorbehandlung mit Lauge erhält man aus Glycerin mit SO₂ kein wirksames Entschäumungsmittel.