



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENT SCHRIFT A5

641 515

②① Gesuchsnummer: 8494/79

②② Anmeldungsdatum: 20.09.1979

③③ Priorität(en): 21.09.1978 DE 2841013

②④ Patent erteilt: 29.02.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1984

⑦③ Inhaber:
Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt
vormals Roessler, Frankfurt a.M. (DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Horst Krüger, Darmstadt (DE)
Dr. Wilhelm Berndt, Darmstadt (DE)
Dr. Hans Süss, Rodenbach (DE)

⑦④ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

⑤④ Mehrstufiges Verfahren zur Vollbleiche von Zellstoff.

⑤⑦ Das Verfahren umfasst mindestens drei Stufen, wobei der Zellstoff in der ersten und dritten Stufe mit einer Perverbindung und in der dazwischenliegenden zweiten Stufe mit Chlorit gebleicht wird. Insbesondere zum Bleichen von hartem Zellstoff kann dieser einer Vorbehandlung mit Magnesiumsalzen und/oder organischen Komplexbildnern unterzogen werden. Bei schwer bleichbaren Zellstoffen oder zur Regulierung des Polymerisationsgrades können dem Verfahren weitere bekannte Bleichstufen angeschlossen werden. Zwischen der ersten und zweiten Bleichstufe und allfälligen weiteren, an das Verfahren angeschlossenen Bleichstufen wird zweckmässig mit Wasser gewaschen. Eine Waschung zwischen der zweiten und dritten Bleichstufe kann entfallen. Das Verfahren eignet sich zum Bleichen von allen bekannten Zellstoffarten, ergibt bei gesteigerter Ausbeute einen verbesserten Weissgehalt und ermöglicht eine wesentliche Verminderung der bisherigen Korrosionsprobleme. Durch herabgesetzte Einsatzmenge an Chlorit wirkt das Verfahren nahezu chlorfrei, und es gelangen keine nennenswerten Mengen Chlor in das Abwassersystem.

PATENTANSPRÜCHE

1. Mehrstufiges Verfahren zur Vollbleiche von Zellstoff, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens drei Stufen umfasst, und dass der Zellstoff in wässriger Lösung in der ersten Stufe mit einer Perverbindung, in der zweiten Stufe mit Chlorit und in der dritten Stufe mit einer Perverbindung gebleicht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Bleichstufen angeschlossen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der ersten und zweiten Bleichstufe mit Wasser gewaschen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den weiteren Bleichstufen mit Wasser gewaschen wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Stufe als Perverbindung Wasserstoffperoxid in einer Konzentration von 0,5–5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8–12 Gew.-% und ausserdem NaOH in einer Konzentration von 1,5–10 Gew.-%, vorzugsweise 2,0–4,0 Gew.-%, beide berechnet als 100%ige Substanz, einsetzt und bei einer Stoffdichte von 5–20 Gew.-%, vorzugsweise 8–12 Gew.-%, alle drei bezogen auf atro Zellstoff, bei 40–95°C, vorzugsweise 50–75°C, während 30–240 min, vorzugsweise 60–180 min, bleicht.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in der zweiten Stufe als Chlorit Natriumchlorit in einer Konzentration von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–0,3 Gew.-%, berechnet als 100%ige Substanz, bei einer Stoffdichte von 5–15 Gew.-%, vorzugsweise 8–12 Gew.-%, beide bezogen auf atro Zellstoff, mit einem Anfangs-pH-Wert von 2,5–5,0, vorzugsweise 3,5 bis 4, bei 20–80°C, vorzugsweise 25–60°C, während 30–240 min, vorzugsweise 60–180 min, bleicht.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in der dritten Stufe als Perverbindung Wasserstoffperoxid in einer Konzentration von 0,2–2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,4–0,8 Gew.-%, und ausserdem NaOH in einer Konzentration von 0,5–3,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,8–1,2 Gew.-%, beide berechnet als 100%ige Substanz, einsetzt und bei einer Stoffdichte von 5–15 Gew.-%, vorzugsweise 8–12 Gew.-%, alle drei bezogen auf atro Zellstoff, bei 40–95°C, vorzugsweise 50–65°C, während 30–240 min, vorzugsweise 60–120 min, bleicht.

8. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf Zellstoff, der einer Vorbehandlung mit Magnesiumsalzen und/oder organischen Komplexbildnern unterzogen wurde.

9. Anwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung mit einem Mg-Salz, entsprechend einer Konzentration von 0,05–0,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–0,4 Gew.-% Mg, und 0,05–0,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–0,3 bis 0,3 Gew.-% eines Komplexbildners, bei einer Stoffdichte von 2–15 Gew.-%, vorzugsweise 3–5 Gew.-%, beide bezogen auf atro Zellstoff, bei 5–80°C, vorzugsweise 5–20°C während 5–60 min, vorzugsweise 5–10 min, erfolgt.

Aus der DE-OS 2327900 und der DE-PS 2219504 ist bekannt, Zellstoff unter der Verwendung von Peroxiden zu bleichen.

Bei dem Verfahren gemäss DE-PS 2219504, welches aus einer Stufenfolge P–D–P besteht, können erhebliche Korrosionsprobleme auftreten.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, bei welchem keine oder wesentlich verminderte Korrosionsprobleme auftreten.

Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass das Verfahren mindestens drei Stufen umfasst, und dass der Zellstoff, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung mit Magnesiumsalzen und/oder organischen Komplexbildnern, in der ersten Stufe mit einer Perverbindung, in der zweiten Stufe mit Chlorit und in der dritten Stufe mit einer Perverbindung gebleicht wird.

Bei schwer bleichbaren Zellstoffen oder zur Einstellung eines gewünschten Polymerisationsgrades können weitere bekannte Bleichstufen angeschlossen werden.

Derartige Bleichstufen sind in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 18. Band, Seite 778 (1967) beschrieben. Die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann beispielsweise in Bleichvorrichtungen durchgeführt werden, wie sie in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 18. Band, Seite 755 beschrieben werden.

Zwischen den einzelnen Bleichstufen kann in bekannter Weise eine Waschung mit Wasser durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann jedoch zwischen der zweiten und dritten Stufe eine Waschung unterbleiben, ohne dass ein Nachteil für die Qualität des Produktes festgestellt werden kann.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann für alle bekannten Zellstoffarten angewandt werden. Derartige Zellstoffe können beliebige Nadelholz- oder Laubholz-Sulfit-Zellstoffe sein, wie z.B. Fichtensulfitzellstoff oder Buchensulfitzellstoff. Mit besonderem Vorteil kann das erfindungsgemässe Verfahren zur Bleiche von Fichte-Papier- und Viskose-Sulfitzellstoff oder von Buchensulfit-Kunstseide-Zellstoff eingesetzt werden. Es kann aber auch zur Bleiche von allen lang- und kurzfasrigen Zellstoffen, wie solchen von Pappeln oder Birken, verwendet werden.

Die Vorbehandlung des Zellstoffes kann in wässriger Lösung bei einer Stoffdichte von 2 bis 15 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff), vorzugsweise von 3 bis 5 Gew.-%, durchgeführt werden. Dabei kann die Temperatur zwischen 5 und 80°C, vorzugsweise zwischen 5 und 20°C betragen. Die Dauer der Vorbehandlung kann zwischen 5 und 60 min, vorzugsweise zwischen 5 und 10 min liegen. Die Konzentration an Magnesiumsalz kann 0,05 bis 0,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,4 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff und $MgSO_4$) betragen.

Als Magnesiumsalze können verwendet werden: $MgSO_4$, $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, Mg EDTA (Äthylendiamintetrassigsäure) oder Magnesiumsalze von Polyoxycarbonsäure. Derartige Polyoxycarbonsäuren werden z.B. in DE-OS 1904940, DE-OS 1904941 und DE-OS 1942556 beschrieben.

Die Konzentration der Komplexbildner in der Vorbehandlungsflotte kann 0,005 bis 0,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff) betragen. Als Komplexbildner können verwendet werden: Äthylendiamin-essigsäure (EDTA), Na_2DTPA , Polyoxycarbonsäuren, wie sie z.B. in DE-OS 1904940, DE-OS 1904941 oder DE-OS 1942556 beschrieben werden.

Die erste Bleichstufe wird mit einer Perverbindung, insbesondere bei einer Stoffdichte von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 12 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff), in wässriger Lösung durchgeführt. Als Perverbindung kann dabei eine organische oder anorganische Peroxid, wie Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid oder t-Butylhydroperoxid eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Wasserstoffperoxid verwendet. Die Temperatur kann in der ersten Bleichstufe zwischen 40 und 95°C, vorzugsweise zwischen 50 und 75°C, betragen.

Die Dauer der ersten Stufe kann zwischen 30 und 240 Minuten, vorzugsweise zwischen 60 und 180 min, betragen.

Die Konzentration an Perverbindung kann von 0,5 bis 5

Gew.-%, vorzugsweise von 0,8 bis 1,2 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff und 100% H₂O₂) betragen.

Die Konzentration an Alkali, vorzugsweise Natriumhydroxid, kann 1,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 4,0 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff und 100% NaOH), betragen.

In der zweiten Stufe kann in der wässrigen Lösung als Chlorit ein Alkalichlorit, vorzugsweise Natriumchlorit, verwendet werden. Die Stoffdichte der zweiten Stufe kann 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff) betragen. Die Temperatur kann 20 bis 80 °C, vorzugsweise 25 bis 60 °C, sein. Die Dauer der zweiten Stufe kann zwischen 30 und 240 Minuten, vorzugsweise zwischen 60 und 180 Minuten, liegen. Die Konzentration des Alkalichlorites kann 0,05 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff und 100% Natriumchlorit), betragen. Der pH-Wert der zweiten Stufe kann 2,5 bis 5,0, vorzugsweise 3,0 bis 4, betragen. Der pH-Wert kann durch Zusatz einer organischen Säure, z.B. Ameisensäure oder Essigsäure, oder einer Mineralsäure eingestellt werden, in einer vorzugsweisen Ausführungsform wird Salpetersäure (HNO₃) verwendet.

Die dritte Bleichstufe wird mit einer Perverbindung in wässriger Lösung, insbesondere bei einer Stoffdichte von 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff), durchgeführt. Als Perverbindung können anorganische oder organische Peroxide, wie z.B. Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid oder t-Butylhydroperoxid, eingesetzt werden. Vorzugsweise kann Wasserstoffperoxid als Perverbindung eingesetzt werden. Die Temperatur kann 40 bis 95 °C, vorzugsweise 50 bis 65 °C, betragen. Die Dauer der dritten Bleichstufe kann 30 bis 240 Minuten, vorzugsweise 60 bis 120 Minuten, betragen. Die Konzentration an Perverbindung, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, kann 0,2 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 0,8 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff und 100% H₂O₂), betragen. Die Konzentration an Alkali kann 0,5 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 Gew.-% (bezogen auf atro Zellstoff und 100% NaOH), betragen. Als Alkali kann vorzugsweise Natriumhydroxid verwendet werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist den Vorteil auf, dass es durch die Kombination und Reihenfolge der Bleichstufen Perverbindung, Chlorit und Perverbindung sowie durch die Führung der Chlorit-Bleichstufe, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 3 und 5 möglich ist, die Einsatzmenge von Chlorit so gering zu halten, dass keine nennenswerten Mengen an Chlor in das Abwassersystem gelangen. Das heisst das erfindungsgemässe Verfahren arbeitet nahezu chlorfrei.

Der Weissgehalt des Endproduktes ist gegenüber den Endprodukten der bekannten Verfahren verbessert, wobei zusätzlich noch die Ausbeute um 2 bis 3% gesteigert werden kann.

Weiterhin kann die Waschung zwischen der zweiten und dritten Bleichstufe entfallen, wodurch eine verbesserte Wärmeökonomie erreicht wird.

Die Temperatur in der zweiten Stufe kann bis auf 20 °C gesenkt werden, wodurch eine erhebliche Reduzierung der Korrosionsprobleme bewirkt wird, die z.B. bei dem Verfahren gemäss DE-PS 22 19 504 in der Chlordioxidstufe (D) auftreten können.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert und beschrieben. Prozentuale Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig.

Vergleichsversuch a)

Bleiche eines Buchensulfit-Kunstseide-Zellstoffes gemäss dem Stand der Technik

1. Stufe	2,2% Cl ₂	1 Stunde	3% Stoffd. 15 °C
Waschung			
2. Stufe	3,6% NaOH	3 Stunden	10% Stoffd. 75 °C
Waschung			
3. Stufe	0,4% akt. Chlor	4 Stunden	10% Stoffd. 40
Waschung (Ca-Hypochlorit)			

Beispiel 1

Bleiche eines Buchensulfit-Kunstseide-Zellstoffes gemäss

Erfindung

1. Stufe	1,0% H ₂ O ₂ 3,0% NaOH	3 Stunden	10% Stoffd. 75 °C
Waschung			
2. Stufe	0,15% NaClO ₂ 0,4% HNO ₃	12 Stunden	10% Stoffd. 30 °C
keine Waschung			
3. Stufe	0,4% H ₂ O ₂ 1,0% NaOH	2 Stunden	10% Stoffd. 65 °C

20

Ergebnisse

	Vergleichs- versuch a) %	Beispiel 1 %
25 Weissgehalt gebleicht («Elrepho»)	92,0	94,6
Ausbeute	93,3	96,6
α-Cellulose	90,6	90,4
30 R19	94,2	93,8
Viskosität (SKV)	178	214

Die beiden Versuche zeigen für einen Buchensulfit-Kunstseidezellstoff, dass mit dem erfindungsgemässen Verfahren eine bessere Bleiche erzielt wird. Die 3,3% höhere Zellstoffausbeute wird bei nahezu unverändertem α-Cellulosegehalt erhalten. Der nur leicht verringerte R19-Wert zeigt an, dass der Ausbeutegewinn bei der Maisch-Alkalisierung und Viskoseherstellung weitgehend erhalten bleibt. Die höhere Viskosität zeigt an, dass das Verfahren äusserst faserschonend abläuft.

Der Gesamtchloreinsatz bei dem bekannten Bleichverfahren gemäss Vergleichsversuch a) war, auf Zellstoff bezogen 2,6%, bei der Bleiche entsprechend Beispiel 1 0,06%.

Vergleichsversuch b)

Bleiche eines Fichten-Sulfitzellstoffes gemäss dem Stand der Technik

50

1. Stufe	4% Cl ₂	1 Stunde	3% Stoffd. 15 °C
Waschung			
2. Stufe	3,5% NaOH	1 Stunde	10% Stoffd. 70 °C
Waschung			
3. Stufe	1,0% akt. Chlor	3 Stunden	10% Stoffd. 40 °C
Waschung			
4. Stufe	1,0% akt. Chlor	3 Stunden	10% Stoffd. 40 °C

Beispiel 2

Bleiche eines Fichten-Sulfitzellstoffes für Papier gemäss Erfindung

60

1. Stufe	1,5% H ₂ O ₂ 3,0% NaOH	1 Stunde	10% Stoffd. 70 °C
Waschung			
2. Stufe	0,4% NaClO ₂ 0,5% HNO ₃	3 Stunden	10% Stoffd. 50 °C
keine Waschung			

3. Stufe 1,0% H₂O₂ 3 Stunden 10% Stoffd. 60°C
 1,5% NaOH

Waschung

Ergebnisse

	Vergleichs- versuch b) %	Beispiel 2 %
Weissgehalt gebleicht	90,3	90,7
Ausbeute	92,5	93,1

Bei geringfügig höherem Weissgehalt und etwas besserer Ausbeute wird der Chlorgehalt im Abwasser durch das erfindungsgemässe Verfahren von 6%, bezogen auf eingesetzten Zellstoff, auf 0,16% reduziert.

Beispiel 3

Bleiche eines Fichtensulfitzellstoffes gemäss Erfindung

Vorbehandlungsstufe

0,3% MgSO₄ 10 min 5% Stoffd. 15°C

Eindickung auf 10% Stoffdichte

1. Stufe 1,3% H₂O₂ 1 Stunde 10% Stoffd. 70°C
 3,0% NaOH

Waschung

2. Stufe 0,4% NaClO₂ 3 Stunden 10% Stoffd. 30°C

3. Stufe 1,0% H₂O₂ 3 Stunden 10% Stoffd. 60°C
 1,5% NaOH

Der gebleichte Stoff erreichte 91,0 Weissgehalt. Durch die Vorbehandlung mit MgSO₄ konnte der Peroxideinsatz der 1. Stufe auf 1,3% H₂O₂ reduziert werden.