



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: AT 393 701 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2927/89

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : D21C 9/153

(22) Anmeldetag: 22.12.1989

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1991

(45) Ausgabetag: 10.12.1991

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS3451888 US-PS4310384

(73) Patentinhaber:

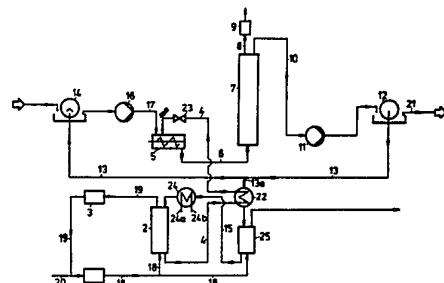
SCHMIDING-WERKE WILHELM SCHMIDING GMBH & CO.  
D-5000 KÖLN (DE).

(72) Erfinder:

SCHWARZL KARL DR.  
MITTERNDORF, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUM BLEICHEN VON CELLULOSEHÄLTIGEN MATERIALIEN SOWIE ANLAGE ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) Ein Verfahren zum Bleichen von cellulosehältigen Materialien, insbesondere von Zellstoff, mittels Ozon ist dadurch gekennzeichnet, daß dem in wässrigem Medium suspendierten Materialien eine Lösung von Ozon in einem wässrigen Medium (Starkwasser) mit einem Gehalt von 30 bis 300 gO<sub>3</sub>, vorzugsweise 100 bis 150 gO<sub>3</sub> pro m<sup>3</sup> wässrigeren Mediums, unter Druck zugeführt und mit erstem Medium in einer Mischeinrichtung (5) vermischt wird, worauf die Mischung durch ein Reaktionsgefäß (7) geleitet, das gebleichte Material von der Bleichflotte getrennt, und eventuell vorhandenes Restozon vernichtet wird.



AT 393 701 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bleichen von cellulosehaltigen Materialien, insbesondere von Zellstoff, mittels Ozon sowie eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Es ist bekannt, daß Ozon ein ausgezeichnetes Bleichmittel für Zellstoff darstellt. Nach dem sogenannten Hochkonsistenzverfahren wird der Zellstoff zunächst auf hohe Stoffdichten von über 25 % gebracht und dann in Flockenform dem gasförmigen Ozon ausgesetzt. Dazu wird der Zellstoff in ein Reaktionsgefäß eingebracht, das von einem ozonhaltigen Gas durchströmt wird. Anschließend wird der Zellstoff gewaschen, um die beim Bleichen entstandenen unerwünschten Abbauprodukte abzutrennen.

Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß für die Eindickung und für die Verdünnung des Zellstoffes eigene Einrichtungen geschaffen werden müssen. Außerdem wird der Zellstoff ungleichmäßig gebleicht, weil die Zellstoffflocken eine hohe Stoffdichte aufweisen.

Nach einem anderen Verfahren wird Zellstoff bei niedrigen Stoffdichten von etwa 3 % gebleicht (Niederkonsistenzverfahren). Dabei wird ozonhaltiges Gas durch eine Zellstoffaufschämmung geleitet. Das Verfahren erfordert wegen der großen Verdünnung die Handhabung großer Flüssigkeitsmengen und großtechnisch einen entsprechend hohen apparativen Aufwand.

Die Erfindung bezweckt die Vermeidung dieser Nachteile und stellt sich die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zum Bleichen von cellulosehaltigen Materialien, insbesondere von Zellstoff, mittels Ozon zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß den in wässrigem Medium suspendierten Materialien eine Lösung von Ozon ( $O_3$ ) in einem wässrigen Medium (Starkwasser) mit einem Gehalt von 30 bis 300 g

20  $O_3$ , vorzugsweise 100 bis 150 g  $O_3$  pro  $m^3$  wässrigen Mediums, unter Druck zugeführt und mit ersterem Medium in einer Mischeinrichtung (5) vermischt wird, worauf die Mischung durch ein Reaktionsgefäß (7) geleitet, das gebleichte Material von der Bleichflotte getrennt, die Bleichflotte gegebenenfalls teilweise nichtgeführt, und eventuell vorhandenes Restozon vernichtet wird, wobei das erfindungsgemäße Verfahren auch kontinuierlich durchgeführt werden kann.

25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird somit zuerst Ozon in einem wässrigen Medium gelöst, wobei eine konzentrierte Ozonlösung erhalten wird, welche als Starkwasser bezeichnet wird und welche unter Druck mit der Suspension des zu bleichenden Materials vermischt wird.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Starkwasser in einer Absorptionskolonne zu erzeugen, in der ein wässriges Medium unter Druck mit einem ozonhaltigen Gas behandelt wird, wobei als ozonhaltiges Gas ein solches 30 verwendet wird, welches mindestens 100 g Ozon/ $Nm^3$  Sauerstoff enthält und wobei die Ozonlösung und der restliche Sauerstoff aus der Kolonne abgezogen und der restliche Sauerstoff getrocknet und zur Herstellung von ozonhaltigem Gas recycelt wird.

35 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Absorptionskolonne ein Überdruck zwischen 5 und 10 bar, und in der Mischeinrichtung und im Reaktionsgefäß ein Überdruck zwischen 2 und 5 bar vorgesehen wird, wobei der Überdruck in der Absorptionskolonne höher als in der Mischeinrichtung und im Reaktionsgefäß eingestellt wird.

Das erfindungsgemäße Bleichverfahren wird am besten bei einer Temperatur unter 60 °C, vorzugsweise zwischen 25 und 40 °C, durchgeführt.

40 Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Bleichflotte nach Abtrennen des gebleichten Materials mit Ozon vorbehandelt und für die Starkwasserherstellung in die Absorptionskolonne rückgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß cellulosehaltige Materialien mit einer höheren Stoffdichte, als dies nach dem Niederkonsistenzverfahren möglich ist, gebleicht werden können, wobei die Stoffdichte bis zu 15 % betragen kann, ohne daß ein merklicher Verlust an Bleichqualität eintritt.

45 Weiters kann durch die Zugabe des Ozons in gelöster Form das Bleichmittel viel besser ausgenutzt werden, da die benötigte Ozonmenge genau berechnet werden kann. Beim Niederkonsistenzverfahren, nach dem Ozon in gasförmiger Form durch die Zellstoffaufschämmung geleitet wird, kommt es unweigerlich zu Ozon-Verlusten.

Werden beim erfindungsgemäßen Verfahren größere Mengen an Ozon benötigt, so hat es sich als günstig erwiesen, die Bleichung in zwei Stufen durchzuführen. Für diese zweite Bleichstufe wird die Suspension eingedickt und dann nochmals mit frischem Starkwasser nachbehandelt.

55 Die Erfindung betrifft auch eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, mit einer Einrichtung zur Herstellung einer Zellstoffsuspension, mindestens einem Bleichturm als Reaktionsgefäß, einer Einrichtung zur Erzeugung eines ozonhaltigen Gases, Filtern, Pumpen und Leitungen zur Verbindung der Anlagen- teile, und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur Erzeugung von Ozon mit einer Absorptions- kolonne zur Herstellung einer Lösung von Ozon in einem wässrigen Medium (Starkwasser) leitungsmäßig verbunden ist, eine Mischeinrichtung zum Mischen der Zellstoffsuspension mit dem Starkwasser vorgesehen ist, wobei die Mischeinrichtung über eine Starkwasserleitung mit der Absorptionskolonne verbunden ist, und ein Bleichturm zur Aufnahme der Mischung von Zellstoffsuspension und Starkwasser vorgesehen ist, wobei Absorptionskolonne, Mischeinrichtung und Bleichturm mit Einrichtungen zur Erzeugung und Einstellung eines Über- druckes ausgestattet sind.

60 Der Bleichturm kann über eine Ableitung mit einem Filter zur Abtrennung des gebleichten Zellstoffes von

der Bleichflotte verbunden sein, welches Filter eine Bleichflottenleitung zur Rückführung von gebrauchter Bleichflotte in die Einrichtung zur Herstellung der Zellstoffsusension aufweist.

Die Bleichflottenleitung ist zweckmäßigerweise über eine Abzweigung mit der Absorptionskolonne leitungs-mäßig verbunden, in welcher Abzweigung ein Wärmetauscher vorgesehen ist, welcher Wärmetauscher auch mit der Starkwasserleitung in Verbindung steht, um einen Wärmeübergang von der Bleichflotte zum Starkwasser zu ermöglichen.

Eine andere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage ist dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionskolonne mit einer Rückleitung zum Ozongenerator verbunden ist, um nicht gelösten Sauerstoff aus der Absorptionskolonne dem Ozongenerator zurückzuführen, wobei in der Rückleitung vorzugsweise ein Trockner vorhanden ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung wird anhand der Zeichnung näher erläutert, die eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage grob schematisch zeigt.

Mit (1) ist ein Ozongenerator bezeichnet, mit (2) eine Absorptionskolonne und mit (3) ein Trockner. Die Absorptionskolonne (2) ist über die Starkwasserleitung (4) über den Wärmetauscher (22) und das Ventil (23) mit dem Mischer (5) verbunden, der seinerseits über die Zufuhrleitung (6) mit dem unteren Ende eines Bleichturmes (7) in Verbindung steht. Vom Kopf des Bleichturmes (7) führt eine Ozonleitung (8) zum Restozon-Vernichter (9) und eine Ableitung (10) über eine Pumpe (11) zu einem Filter (12), das über die Bleichflottenleitung (13) mit einem Filter (14) in Verbindung steht. Von der Bleichflottenleitung (13) führt eine Abzweigung (13a) über den Wärmetauscher (22) zur Rückwasser-Vorbehandlung (25), die wiederum mit dem Kopf der Absorptionskolonne (2) über die Rückwasser-Leitung (15) und den Wärmetauscher (24), mit Zu- und Ableitung (24a, 24b) für das Wärmeträgermedium, verbunden ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durchgeführt, indem zunächst im Filter (14) z. B. ein Zellstoff mit einer Stoffdichte zwischen 10 und 15 % bereitet wird. Dieser Zellstoff wird von der Pumpe (16) durch die Zellstoffleitung (17) in den Mischer (5) transportiert und dort mit Starkwasser innig zu einer Lösung mit einer Stoffdichte zwischen 2 und 5 % vermischt.

Das Starkwasser wird in der Absorptionskolonne (2) gebildet, indem Rückwasser, das von der Rückwasser-Vorbehandlung (14) über die Rückwasser-Leitung (15) in den Kopf der Absorptionskolonne (2) eingespeist wird, wobei es vorher im Wärmetauscher (24) auf die zur Herstellung von Starkwasser erforderliche Temperatur gebracht wurde und bei einem Überdruck bis zu 8 bar mit ozonhaltigem Gas behandelt wird. Dieses Gas wird im Ozongenerator (1) aus Sauerstoff hergestellt, enthält über 100 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> und wird in der Ozonleitung (18) vom Ozongenerator (1) in das untere Ende der Absorptionskolonne (2) eingebracht. Nicht umgesetztes Gas kann über die Rückleitung (19) dem Ozongenerator (1) zugeführt werden, nachdem es den Trockner (3) passiert hat. Die Rückleitung (19) mündet in die Sauerstoff-Leitung (20), über welche der Ozongenerator (1) mit Sauerstoff versorgt wird. Der Ozongehalt des Starkwassers kann durch geeignete Wahl der Druck- und Temperaturbedingungen zwischen 30 und 300 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> Wasser eingestellt werden.

Bei einem Druck von 7 bar und einer Ozon-Konzentration im ozonhaltigen Gas von 130 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup> sind je nach Temperatur die folgenden O<sub>3</sub>-Konzentrationen im Starkwasser erreichbar:

	Temperatur (°C)	O <sub>3</sub> -Konzentration im Starkwasser (g O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O)
40	15	290
	20	215
	25	195
45	30	150
	35	110
	40	70
	50	30

Das Starkwasser wird am unteren Ende der Absorptionskolonne (2) entnommen und über die Starkwasserleitung (4) dem Mischer (5) über das Ventil (23) zugeführt. Mit dem Ventil (23) wird der Druck, der in der Starkwasserleitung zwischen 5 und 10 bar beträgt, reduziert, sodaß er im Mischer (5) und im Bleichturm (7) zwischen 2 und 5 bar beträgt.

Die Zellstoff/Starkwasser-Mischung wird anschließend in das untere Ende des Bleichturmes (7) eingebracht und während einer Zeitdauer von etwa 20 min zu seinem oberen Ende transportiert. Während dieser Zeit kommt es zur eigentlichen Bleichung des Zellstoffes.

Etwaig am Kopf des Bleichturmes (7) vorhandenes überschüssiges Ozon kann über die Ozonleitung (8) dem Restozon-Vernichter (9) zugeführt werden.

Der gebleichte Zellstoff wird ebenso am Kopf des Bleichturmes (7) ausgebracht und von der Pumpe (11)

durch die Ableitung (10) in das Filter (12) zur Abtrennung des gebleichten Zellstoffes von der Bleichflotte eingebracht. In der Zeichnung ist mit (21) die Entnahme des gebleichten Zellstoffes angedeutet.

Die Bleichflotte kann zur Einstellung der Stoffdichte für weiteren zu bleichenden Zellstoff in das Filter (14) rückgeleitet werden. Sie kann aber auch zur Herstellung von Starkwasser verwendet werden, wobei sie aber vor der Einleitung in die Absorptionskolonne (2) mit Ozon vorbehandelt werden muß. Diese Verwendungsmöglichkeit ist in der Zeichnung durch die Zweigleitung (13a), die Rückwasser-Vorbehandlung (25) und die Rückwasser-Leitung (15) angedeutet. Das Ozon zur Vorbehandlung wird der Ozonleitung (18) entnommen.

Zweckmäßigerweise ist in der Zweigleitung (13a) ein Wärmetauscher (22) vorgesehen, um Wärme von der Bleichflotte (ca. 50 °C) rückgewinnen zu können. Mit dieser Wärme wird das Starkwasser in der Starkwasserleitung (4) temperiert, vorzugsweise auf eine Temperatur von etwa 46 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch mit mehreren aufeinanderfolgenden Bleichstufen durchgeführt werden. Dazu wird mindestens ein weiterer Bleichturm dem Bleichturm (7) nachgeschaltet. Vor der zweiten Zugabe von Starkwasser wird die Zellstoffsuspension zweckmäßigerweise eingedickt.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wird die Erfindung noch näher erläutert.

15

**Beispiel 1:**

Ein vorbehandelter Zellstoff mit einer Stoffdichte von 12 % wurde mit einer Ozonmenge von 2 kg Ozon pro Tonne Zellstoff behandelt. Die Ozonlösung (Starkwasser) hatte eine Konzentration von 80 g Ozon pro m<sup>3</sup>.

Die Ozonlösung wurde vor dem Eintritt in den aufwärts arbeitenden Bleichturm in einem Mischer der Zellstoffsuspension zugemischt. Beim Eintritt in den Bleichturm ergab sich durch die Mischung mit dem Zellstoff eine Ozonkonzentration von 61,86 g/m<sup>3</sup>. Der anfänglich rasche Ozonverbrauch sowie der hydrostatische Druck im Bleichgefäß verhinderten in der Anfangsphase der Bleiche ein rasches Ausgasen des Ozons, so daß kein Durchschlagen durch die zu bleichende Zellstoffmenge auftrat.

Obwohl die angewandte Ozonmenge nur gering war, konnte dennoch eine Weißsteigerung des Zellstoffes von 4 Punkten erreicht werden. Durch eine herkömmliche Nachbehandlung wurden dann Weißgrade über 80 erreicht. Die Verweilzeit im Bleichturm betrug 20 min. Die Stoffdichte betrug 3 %.

**Beispiel 2:**

Ein vorbehandelter Zellstoff mit einer Stoffdichte von 14 % wurde mit 4 kg Ozon pro Tonne Zellstoff behandelt. Die Stoffdichte während der Bleichung betrug 2 %. Das Starkwasser enthielt 93,3 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. Der Überdruck betrug im Bleichturm 4 bar.

Durch die Behandlung mit Ozon konnte die Kappazahl um 2 Einheiten verringert werden, und außerdem wurde ein Weißgewinn von 5 Punkten erreicht.

35

**Beispiel 3:**

Ein vorbehandelter Zellstoff mit einer Stoffdichte von 14 % wurde mit 10 kg Ozon pro Tonne Zellstoff gebleicht. In diesem Fall erfolgte die Bleichung in zwei Stufen.

Zunächst wurde der Zellstoff durch Zusatz der Ozonlösung auf eine Stoffdichte von 2 % gebracht. Nach einer Bleichung von 20 min in einem aufwärts arbeitenden Turm unter Druck wurde die Suspension auf 5 % eingedickt. Anschließend erfolgte abermals eine Eimischung von Ozonlösung bis auf eine Stoffdichte von 2 %. Die Konzentration der Ozonlösung betrug 137,2 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.

Auch die zweite Bleichstufe wurde in einem aufwärts arbeitenden Bleichturm unter Druck durchgeführt. In beiden Fällen betrug die Bleichzeit 20 min. Es konnte in diesem Fall ein Kappa-Abbau von 7 Einheiten erreicht werden bei einer Weißgrad erhöhung um 6 Punkte.

45

## PATENTANSPRÜCHE

50

1. Verfahren zum Bleichen von cellulosehaltigen Materialien, insbesondere von Zellstoff, mittels Ozon (O<sub>3</sub>), dadurch gekennzeichnet, daß den in wässrigem Medium suspendierten Materialien eine Lösung von Ozon in einem wässrigen Medium (Starkwasser) mit einem Gehalt von 30 bis 300 g O<sub>3</sub>, vorzugsweise 100 bis 150 g

55 O<sub>3</sub> pro m<sup>3</sup> wässrigen Mediums, unter Druck zugeführt und mit ersterem Medium in einer Mischeinrichtung (5) vermischt wird, worauf die Mischung durch ein Reaktionsgefäß (7) geleitet, das gebleichte Material von der Bleichflotte getrennt, die Bleichflotte gegebenenfalls teilweise rückgeführt, und eventuell vorhandenes Restozon vernichtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ozonlösung (Starkwasser) in einer Absorptionskolonne (2) erzeugt wird, in der ein wässriges Medium unter Druck mit einem ozonhaltigen Gas behandelt wird, wobei als ozonhaltiges Gas ein solches verwendet wird, welches mindestens 100 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup> Sauerstoff enthält, die Ozonlösung und der restliche Sauerstoff aus der Kolonne (2) abgezogen und der restliche Sauerstoff getrocknet und zur Herstellung von ozonhaltigem Gas recycelt wird.
- 5
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Absorptionskolonne (2) ein Überdruck zwischen 5 und 10 bar, und in der Mischeinrichtung (5) und im Reaktionsgefäß (7) ein Überdruck zwischen 2 und 5 bar vorgesehen wird, wobei der Überdruck in der Absorptionskolonne (2) höher als in der Mischeinrichtung (5) und im Reaktionsgefäß (7) eingestellt wird.
- 10
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.
- 15
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur während der Reaktion unter 60 °C, vorzugsweise zwischen 25 und 40 °C, gehalten wird.
- 20
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Bleichflotte nach Abtrennen des gebleichten Materials mit Ozon vorbehandelt und für die Starkwasserherstellung in die Absorptionskolonne (2) rückgeführt wird.
- 25
7. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, mit einer Einrichtung zur Herstellung einer Zellstoffsuspension, mindestens einem Bleichturm als Reaktionsgefäß, einer Einrichtung zur Erzeugung eines ozonhaltigen Gases, Filtern, Pumpen und Leitungen zur Verbindung der Anlagenteile, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur Erzeugung von Ozon (1) mit einer Absorptionskolonne (2) zur Herstellung einer Lösung von Ozon in einem wässrigen Medium (Starkwasser) leitungsmäßig verbunden ist, eine Mischeinrichtung (5) zum Mischen der Zellstoffsuspension mit dem Starkwasser vorgesehen ist, wobei die Mischeinrichtung (5) über eine Starkwasserleitung (4) mit der Absorptionskolonne (2) verbunden ist, und ein Bleichturm (7) zur Aufnahme der Mischung von Zellstoffsuspension und Starkwasser vorgesehen ist, wobei Absorptionskolonne (2), Mischeinrichtung (5) und Bleichturm (7) mit Einrichtungen zur Erzeugung und Einstellung eines Überdruckes ausgestattet sind.
- 30
- 35
8. Anlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichturm (7) über eine Ableitung (10) mit einem Filter (12) zur Abtrennung des gebleichten Zellstoffes von der Bleichflotte verbunden ist, welches Filter (12) eine Bleichflottenleitung (13) zur Rückführung von gebrauchter Bleichflotte in die Einrichtung zur Herstellung der Zellstoffsuspension (14) aufweist.
- 40
9. Anlage nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichflottenleitung (13) über eine Abzweigung (13a) mit der Absorptionskolonne (2) leitungsmäßig verbunden ist, in welcher Abzweigung (13a) ein Wärmeaustauscher (22) vorgesehen ist, welcher Wärmeaustauscher (22) auch mit der Starkwasserleitung (4) in Verbindung steht, um einen Wärmeübergang von der Bleichflotte zum Starkwasser zu ermöglichen.
- 45
10. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionskolonne (2) mit einer Rückleitung (19) zum Ozongenerator (1) verbunden ist, um nicht gelösten Sauerstoff aus der Absorptionskolonne (2) dem Ozongenerator (1) zurückzuführen, wobei in der Rückleitung (19) vorzugsweise ein Trockner (3) vorgesehen ist.

Ausgegeben

10. 12.1991

Int. Cl.<sup>5</sup>: D21C 9/153

Blatt 1

