

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 816 558 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**05.12.2001 Patentblatt 2001/49**

(51) Int Cl.7: **D21C 9/147**

(21) Anmeldenummer: **97108991.7**

(22) Anmeldetag: **04.06.1997**

(54) **Verfahren zur Erhöhung des Weissgrades von aus Altpapier gewonnenem Papierfaserstoff**

Process for increasing the degree of whiteness of paper making stock from recycled paper

Procédé d'amélioration du degré de blancheur de pâte à papier à partir de papier recyclé

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT FR GB SE**

(30) Priorität: **29.06.1996 DE 19626200**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**07.01.1998 Patentblatt 1998/02**

(73) Patentinhaber: **Voith Sulzer Stoffaufbereitung  
GmbH  
88191 Ravensburg (DE)**

(72) Erfinder: **Gehr, Volker, Dr.  
88255 Baienfurt (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 165 867                      EP-A- 0 557 651**  
**DE-A- 1 954 267                      US-A- 3 754 417**  
**US-A- 5 211 809**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 7528 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 75-46613W XP002035552 & JP 49 101 601 A (SANYO KOKU) , 26.September 1974**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 7610 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F09, AN 76-17674X XP002035553 & JP 51 007 203 A (WATANABE S) , 21.Januar 1976**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9118 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E37, AN 91-127527 XP002035554 & JP 03 064 589 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) , 19.März 1991**

### Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 816 558 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erhöhung des Weißgrades von aus Altpapier gewonnenen Papierfasern gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

**[0002]** Ein ähnliches Verfahren ist z.B. aus der EP-A-0 557 651 bekannt, das ebenfalls bei der Aufbereitung von gemischtem Altpapier Anwendung findet. Altpapier wird eingedickt und bei erhöhter Temperatur mit molekularem Sauerstoff und Peroxid behandelt. Dadurch werden die an sich bekannten chemischen Umsetzungen veranlaßt, bei denen insbesondere das Lignin von den Fasern gelöst wird. Nach dem Ausblasen aus dem Druckraum wird dann der gebleichte Stoff gewaschen. Das in Lösung gebrachte Lignin wird mit dem Waschwasser entfernt. Mit Hilfe eines solchen Verfahrens soll und kann der Weißgrad des Papierstoffes gesteigert werden, d.h., daß das später daraus erzeugte Papier möglichst weiß sein soll.

**[0003]** Aus einer anderen Patentschrift, der US-A-5,211,809, ist ein Altpapierbleichverfahren bekannt, bei dem ebenfalls elementarer Sauerstoff eingesetzt wird. Das Verfahren arbeitet jedoch ausschließlich mit intensiver chemischer Einwirkung auf den Stoff, und zwar einer gezielt herbeigeführten chemischen Reaktion zwischen den enthaltenen Farbstoffen und dem Sauerstoff. Das heißt, daß es sich hier um eine Entfernung bzw. Reduzierung von Farbstoffen handelt.

**[0004]** In der DE-A- 19 54 267 wird ein Verfahren zur Delignifizierung von zellulosehaltigem Material beschrieben, bei dem durch Abbau und Herauslösen von Lignin Zellstoff hergestellt werden soll. Dazu wird eine Delignifizierungsstufe mit einer alkalischen Extraktion vorgeschlagen, deren Wirkung durch O<sub>2</sub> oder Luft verbessert wird. Weiterhin wird eine Mg-Verbindung zugegeben, die die Kohlenhydrate, also die Zellulose vor dem Kettenabbau schützt und dadurch Festigkeitseinbußen des erzeugten Zellstoffes verhindert. Ein signifikanter Weißgradanstieg ist durch dieses Verfahren nicht erzielbar, allenfalls eine Vorbereitung für eine nachfolgende weißgraderhöhende Bleiche. Bleichen und Delignifizieren sind unterschiedliche chemische Prozesse mit unterschiedlichen Wirkungen und Parametern, auch wenn bei etwas nachlässigem Sprachgebrauch der Begriff "Bleichen" gelegentlich für Delignifizieren verwendet wird.

**[0005]** Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, mit dem der Weißgrad mit relativ geringem Aufwand gesteigert werden kann. Dabei soll sowohl die Aufbereitung von bedrucktem, gemischtem Altpapier zu weißem und melierungsfreiem Papier verbessert werden können. Die Betriebssicherheit soll möglichst hoch sein.

**[0006]** Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 genannten Maßnahmen gelöst.

**[0007]** Weil zum Bleichen kein reiner gasförmiger Sauerstoff benötigt wird und die Kosten für den Sauer-

stoff praktisch entfallen, kann das Verfahren erheblich verbilligt werden. Ein Gasgemisch von Inertgas und Sauerstoff - wie z.B. Luft - unter erhöhtem Druck kann die gestellte Aufgabe gut lösen und erlaubt eine besonders wirtschaftliche Verfahrensweise. Es ist lediglich ein Kompressor für die Komprimierung der Luft erforderlich. Vorteilhaft ist auch, daß der Papierfaserstoff zumeist schon Luft enthält, die bei der Bleichreaktion zur Verfügung steht. Neben den deutlich geringeren Kosten ist bei der Verwendung eines solchen Gasgemisches auch die Explosionsgefahr geringer als mit reinem Sauerstoff. Gerade dieser letztgenannte Vorteil kann bei Altpapieranlagen mit dem bekanntlich rauen Betrieb, der vom Umgang mit dem heterogenen Rohstoff geprägt wird, von großem Nutzen sein.

**[0008]** Die Unteransprüche beschreiben besonders vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens. Dabei können verschiedene Richtungen verfolgt werden. Bekanntlich ändern sich in dem Stoffdichtebereich oberhalb von 5 % die Fließeigenschaften des Faserstoffes beträchtlich, je nach dem wie die Stoffdichte für den Bearbeitungsprozeß gewählt wird. Dabei wird z.B. der Bereich zwischen ca. 5 und 12 % oft als Mittelstoffdichtebereich und der darüber als Hochstoffdichte oder Hochkonsistenzbereich bezeichnet. Es gibt einige Hinweise, daß der Mittelstoffdichtebereich für das erfindungsgemäße Verfahren besondere Vorteile bringt, da die Fließeigenschaften noch relativ gut sind, wobei bereits eine hohe Massenkonzentration im Bleichgefäß möglich ist. Mit Bleichgefäß ist der Reaktor gemeint, in dem der unter Druck stehende Faserstoff mit den Bleich-Chemikalien und dem o.g. Gasgemisch reagiert.

**[0009]** Auch die Verweilzeit, in der der Bleichvorgang abläuft, hat Einfluß auf den Effekt des Verfahrens. Bei welcher konkreten Zeit das Verfahren optimal abläuft, hängt selbstverständlich von einer Vielzahl von Randbedingungen ab. Oft ist es auch ein wirtschaftlicher Kompromiß, da lange Verweilzeiten zwar den Effekt verbessern können, aber auch große Reaktionsgefäße erfordern.

**[0010]** Die Erfindung wird erläutert anhand einer Zeichnung, die eine einfache Anlage zur Durchführung des Verfahrens schematisch darstellt. Dieses Schema und die Versuchsparameter, nach denen das Verfahren sehr gut und effektiv durchgeführt werden kann, werden im folgenden beispielhaft erklärt:

Altpapier P wird in heißem Wasser W suspendiert und bei einer Stoffdichte von ca. 12 % in einem Mischgerät 1 mit Chemikalien CH, das sind hier 1 % Peroxid, 1 % NaOH und weitere Hilfschemikalien, vermischt. Anschließend wird die Suspension mit einer Mittelstoffdichtepumpe 2 in das unter Druck stehende Reaktionsgefäß 3 gefördert. Werden die Chemikalien CH unmittelbar vor der Mittelstoffdichtepumpe 2 zugegeben, kann diese auch als Mischpumpe fungieren. Das Reaktionsgefäß 3, in dem der Stoff etwa 15 Minuten verweilen kann, ist als abwärts durchflossener Reaktionsturm ausgeführt. In dieses Gefäß wird erhitzte Raumluft A bei

80° Celsius mit einem Druck von 1,4 bar absolut durch ein Gebläse 4 eingeblasen, und zwar in einer solchen Menge, daß auch innerhalb des Reaktionsturms dieser Druck aufrechterhalten wird. Durch eine Ausblasöffnung 5 gelangt der so behandelte Faserstoff nach der bereits erwähnten Verweilzeit von ca. 15 Minuten in ein Auffanggefäß 6, wobei er mit Wasser W' verdünnt wird.

**[0011]** Das Anlagenschema zeigt nur den eigentlichen Bleichabschnitt. Je nach eingesetztem Rohstoff und Anforderungen ist eine Vielzahl von weiteren Verfahrensschritten davor und danach notwendig, z.B. um bedrucktes und/oder gefärbtes Altpapier zu einer weißen Qualität aufzubereiten. Zudem müssen in vielen Fällen Störstoffe entfernt werden, die nicht gebleicht werden können oder sollen.

**[0012]** Selbstverständlich ist bei der Vielzahl möglicher Anwendungsfälle und unterschiedlicher ökonomischen Betrachtungen auch eine andere Ausgestaltung des Bleichverfahrens selbst denkbar. Dabei kann die allgemein bekannte Tatsache eine Rolle spielen, daß erhöhte Temperaturen den chemischen Effekt beträchtlich beschleunigen. Ähnliches gilt für den Druck, da sich dadurch der Partialdruck des Gasgemisches und des darin befindlichen Sauerstoffes und somit das Angebot an Sauerstoff-Molekülen erhöhen läßt. Im allgemeinen kann auch eine angehobene Alkalität, etwa pH 12 und mehr, den Effekt positiv beeinflussen, wobei allerdings auch berücksichtigt werden muß, daß einige Papierfasern durch zu hohe Alkalität vergilben können.

**[0013]** Wird der Bleichprozeß bei einem Trockengehalt über 15 % durchgeführt, muß in der Regel eine davorliegende Eindickstufe verwendet werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung des Weißgrades von aus Altpapier gewonnenem und sich in wässriger Suspension mit mindestens 5 % Trockengehalt befindendem Papierfaserstoff (P) unter Verwendung von oxidierenden Bleich-Chemikalien (CH, CH'), bei dem die Bleichwirkung durch molekularen Sauerstoff weiter erhöht wird und der Bleichprozeß bei einem Überdruck von mindestens 0,1 bar stattfindet, **dadurch gekennzeichnet, daß** der molekulare Sauerstoff aus einem Gas (A) stammt, das zu höchstens 50 % aus Sauerstoff besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gas (A) Luft ist
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gas (A) dem Papierstoff zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,

**dadurch gekennzeichnet, daß** der Überdruck beim Bleichprozeß durch die Zuführung des Gases (A) erzeugt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bleich-Chemikalien (CH, CH') Peroxid enthalten.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bleichdauer, bei der der Papierfaserstoff (P) unter Überdruck steht, mindestens 10 Minuten beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Absolutdruck des Bleichprozesses mindestens 1,5 bar beträgt.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Papierfaserstoff (P) während des Bleichprozesses einen Trockengehalt zwischen 5 und 12 % aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Papierfaserstoff (P) während des Bleichprozesses einen Trockengehalt zwischen 12 und 40 % aufweist.
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur während des Bleichprozesses mehr als 60° Celsius beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur während des Bleichprozesses mehr als 100° Celsius beträgt.
12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Milieu während des Bleichprozesses mindestens pH = 10 ist.

#### Claims

1. A method of increasing the whiteness of paper pulp (P) obtained from waste paper and in the form of an aqueous suspension with at least 5 % solids content using oxidising bleaching chemicals (CH, CH'), in which the bleaching action is further increased by

molecular oxygen and the bleaching process takes place at an overpressure of at least 0.1 bar,  
**characterised in that**  
 the molecular oxygen originates from a gas (A), at most 50 % of which consists of oxygen.

5

2. A method according to claim 1,  
**characterised in that**  
 the gas (A) is air.
3. A method according to claim 1 or 2,  
**characterised in that**  
 the gas (A) is supplied to the paper pulp.
4. A method according to claim 3,  
**characterised in that**  
 the overpressure is generated during the bleaching process by supplying the gas (A).
5. A method according to claim 1, 2, 3 or 4,  
**characterised in that**  
 the bleaching chemicals (CH, CH') contain peroxide.
6. A method according to claim 1, 2, 3, 4 or 5,  
**characterised in that**  
 the bleaching period, during which the paper pulp (P) is under overpressure, amounts to at least 10 minutes.
7. A method according to claim 1, 2, 3, 4, 5 or 6,  
**characterised in that**  
 the absolute pressure of the bleaching process amounts to at least 1.5 bar.
8. A method according to any one of the preceding claims,  
**characterised in that**  
 the paper pulp (P) exhibits a solids content of between 5 and 12 % during the bleaching process.
9. A method according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6 or 7,  
**characterised in that**  
 the paper pulp (P) exhibits a solids content of between 12 and 40 % during the bleaching process.
10. A method according to any one of the preceding claims,  
**characterised in that**  
 the temperature amounts to more than 60° Celsius during the bleaching process.
11. A method according to claim 10,  
**characterised in that**  
 the temperature amounts to more than 100° Celsius during the bleaching process.
12. A method according to any one of the preceding

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

claims,

**characterised in that**

the environment is at least pH = 10 during the bleaching process.

## Revendications

1. Procédé destiné à accroître le degré de blanc d'une pâte à papier (P) obtenue à partir de vieux papiers et se trouvant dans une suspension aqueuse d'une siccité de 5 % au minimum, par utilisation d'agents chimiques blanchissants et oxydants (CH, CH'), dans lequel l'effet blanchissant est encore accru par de l'oxygène moléculaire et le processus de blanchiment a lieu sous une surpression d'au moins 0,1 bar, **caractérisé en ce que** l'oxygène moléculaire provient d'un gaz (A) qui est constitué pour 50 % au plus d'oxygène.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le gaz (A) est de l'air.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le gaz (A) est amené à la pâte à papier.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la surpression est produite pendant le processus de blanchiment par arrivée du gaz (A).
5. Procédé selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, **caractérisé en ce que** les agents chimiques blanchissants (CH, CH') contiennent du peroxyde.
6. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, **caractérisé en ce que** la durée du blanchiment, pendant laquelle la pâte à papier se trouve sous surpression, est d'au moins 10 minutes.
7. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, **caractérisé en ce que** la pression absolue du processus de blanchiment est d'au moins 1,5 bar.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la pâte à papier (P) présente, pendant le processus de blanchiment, une siccité comprise entre 5 et 12 %.
9. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, **caractérisé en ce que** la pâte à papier (P) présente, pendant le processus de blanchiment, une siccité comprise entre 12 et 40 %.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** pendant le processus de blanchiment, la température est supérieure à 60 degrés Celsius.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** pendant le processus de blanchiment la température est supérieure à 100 degrés Celsius.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** pendant le processus de blanchiment, le milieu présente un pH au moins égal à 10.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

