



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 150 023**  
**A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85100263.4

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **D 06 M 1/08**

(22) Anmeldetag: 12.01.85

(30) Priorität: 19.01.84 AT 162/84

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.07.85 Patentblatt 85/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **Verein zur Förderung der Forschung und  
Entwicklung in der Textilwirtschaft  
Wichnergasse 9  
A-6800 Feldkirch(AT)**

(72) Erfinder: **Bechtold, Thomas  
Mozartstrasse 34  
A-6850 Dornbirn(AT)**

(74) Vertreter: **Hofinger, Engelbert et al,  
Torggler-Hofinger Wilhelm-Greil-Strasse 16  
A-6020 Innsbruck(AT)**

(54) **Verfahren zur Reinigung einer Mercerisierlauge.**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Reinigung einer mindestens 20 g/l NaOH enthaltenden Mercerisierlauge insbesondere von festen Verunreinigungen, wobei eine der Zugabe von mindestens 0,1 Vol.-% an 30%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> der Mercerisierlauge zugemischt wird. Die Mischung von Mercerisierlauge und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird im wesentlichen von Schwermetallkatalysatoren freigehalten und mindestens 15 Minuten lang stehen gelassen, damit der bei der Zersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> freiwerdende Sauerstoff eine Flotation bewirkt.

EP 0 150 023 A2

## Verfahren zur Reinigung einer Mercerisierlauge

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung einer mindestens 2Gg/l NaOH enthaltenden Mercerisierlauge insbesondere von festen Verunreinigungen, wobei eine der Zugabe von mindestens 0,1 Vol.-% an 30%igem  $H_2O_2$  entsprechende Menge an  $H_2O_2$  der Mercerisierlauge zugemischt und die Verunreinigungen durch Flotation abgetrennt werden.

CH-A- 604 815 beschreibt ein derartiges Verfahren, welches darauf gerichtet ist, Rußteilchen, welche durch das Wegbrennen freistehender Fasern vor dem Mercerisieren entstanden und beim Mercerisieren in die Lauge gelangt sind, entweder zu oxidieren oder so weit zu koagulieren, daß sie aus der Lauge abgetrennt werden können. Im Sinne dieser speziellen Aufgabenstellung wird der Zerfall des  $H_2O_2$  mit Mangandioxid katalysiert, da sowohl die Oxidation wie die Koagulation von einem hinreichenden Angebot an naszierendem Sauerstoff abhängen. Die Abtrennung der koagulierten Teilchen erfolgt in einem gesonderten Verfahrensschritt, wobei als Trennmethode u.a. die Flotation genannt ist.

In der Praxis stehen feindispersierte Rußteilchen keineswegs an erster Stelle der Verunreinigungen, die aus einer verwendeten Mercerisierlauge entfernt werden müssen, insbesondere tritt das Problem des Rußstaubes überhaupt nicht auf, wenn ein Sengen der Baumwolle vor dem Mercerisieren unterbleibt. Ein Verfahren zur Reinigung von Mercerisierlauge wird vor allem dann einen weiten Anwendungsbereich vorfinden, wenn es damit gelingt, nicht nur Fasern und dispersierte Schmutzteilchen, sondern vor allem Farbstoffe, insbesondere Küpenfarbstoffe, aus der Lauge zu entfernen.

Im Gegensatz zu der Situation, welche CH-PS 604 815 zugrundeliegt, bildet im allgemeinen nicht die mangelnde Koagulation feindisperser Teilchen das der wirksamen Reinigung von Mercerisierlauge im Wege stehende Problem, sondern

- das Fehlen einfacher und preiswerter Abtrennverfahren, insbesondere Flotationsverfahren. Selbst wenn außerdem die nach dem Stand der Technik erzielte Koagulation der Verunreinigungen deren Abtrennung durch einfaches Filtrieren
- 5 möglich machen sollte, hat das bekannte Verfahren den Nachteil, daß das eingesetzte Schwermetalloxid bei einer späteren Peroxid-Bleiche, welche an sich das bevorzugte Bleichverfahren darstellt, als Bleichgift wirkt und überdies einen Kostenfaktor darstellt.
- 10 Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß auch bei Verzicht auf Katalysatoren und damit einem Verzicht auf die rasche Zersetzung von  $H_2O_2$ , welche dem Verfahren nach CH-A- 604 815 zugrundeliegt, eine Reinigung von Mercerisierlaugen mittels  $H_2O_2$  möglich ist. Der Reini-
- 15 gungseffekt beruht in diesem Falle jedoch primär auf der chemischen Flotation, welche der bei der  $H_2O_2$ -Zersetzung frei werdende Sauerstoff bewirkt. Daß unter Anwendung von Peroxid-Verbindungen die jedem Flotationsprozeß zugrundeliegenden Gasblasen erzeugt werden können, ist zwar prinzi-
- 20 piell bekannt, wurde aber noch 1969 (vgl. Reinhold Köhler in "Wasser, Luft und Betrieb", Seite 324) als nur von theoretischem Interesse bezeichnet. Insbesondere gab es keinen Hinweis darauf, daß die langsame Gasfreisetzung, welche in Mercerisierlaugen mit hohem pH-Wert bei Verzicht
- 25 auf Katalysatoren erzielbar ist, ausreichen könnte, die Lauge durch Flotation zu reinigen, wogegen die bei Verwendung von Katalysatoren auftretende stürmische Gasentwicklung einen gesonderten Abtrennvorgang nicht überflüssig macht.
- 30 Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der in CH-A- 604 815 skizzierten Art so zu modifizieren, daß einerseits auf die Verwendung von Bleichgiften verzichtet werden kann und andererseits ein zusätzlicher Abtrennvorgang überflüssig wird. Dies wird dadurch
- 35 erreicht, daß die Mischung von Mercerisierlauge und  $H_2O_2$  im wesentlichen von Schwermetallkatalysatoren freigehalten

und mindestens 15 Minuten lang stehen gelassen wird, damit der bei der Zersetzung des  $H_2O_2$  freiwerdende Sauerstoff die Flotation bewirkt.

Die Dichte der behandelten Lauge ist für das Verfahren nur insoweit kritisch, als die Zersetzung des  $H_2O_2$  ohne Katalysatoren nur im hinreichend basischen Bereich, etwa ab einem pH-Wert von 13,7 hinreichend schnell vor sich geht. In der Praxis fällt die Mercerisierlauge ohnedies mit einer Konzentration von 40g/l, welche einem pH-Wert 14 entspricht, an. In Hinblick auf die Kosten des eingesetzten  $H_2O_2$  ist es nun günstig, die Lauge zu verdicken, da das Eindampfen der Lauge billiger kommt als der Einsatz großer Mengen  $H_2O_2$ . Das Eindicken der Lauge hat überdies den Vorteil, daß die Verunreinigungen leichter aufschwimmen, wogegen eine allzu dicke Lauge aufgrund ihrer hohen Viskosität das Aufschwimmen wieder behindert. Übliche Reinigungsverfahren, wie Zentrifugieren, Filtration, Druckluftflotation oder Elektrofotation, sind dem beschriebenen Verfahren insbesondere bei höheren Viskositäten unterlegen. Der optimale Wert der Konzentration liegt je nach der Art der hauptsächlich anfallenden Verunreinigungen bei 300g/l oder - häufiger - zwischen 400 und 420 g/l.

Im Zusammenhang mit der Frage, welche Menge an  $H_2O_2$  der Lauge zuzugeben ist, zeigt sich am deutlichsten der Unterschied zwischen der Erfindung und bekannten Verfahren: kommt es primär auf Oxidation und Koagulation an, so verbessert jede Vermehrung des Angebots an  $H_2O_2$  das Ergebnis und eine obere Grenze der eingesetzten Menge ergibt sich nur aus der Abwägung der Kosten, die für eine weitere Verbesserung aufzuwenden wären. Erfindungsgemäß hingegen genügen nicht nur an sich schon geringe Mengen von  $H_2O_2$ , um eine weitgehende Abtrennung der Verunreinigungen durch Flotation zu bewirken. Es zeigt sich überdies, daß bei an sich möglichen Konzentrationen von  $H_2O_2$  von über 5 Vol.-% an 30%igem  $H_2O_2$  zwar eine verstärkte Sauerstoffentwicklung auftritt, die höhere Flotationsgeschwindigkeit und die Ver-

größerung der auftretenden Gasblasen jedoch mit einer Verminderung des Reinigungseffektes einhergeht. Während bei bekannten technischen Flotationsverfahren Turbulenzen zum Teil absichtlich erzeugt werden, um die Gasblasen zu verteilen, können solche den Reinigungsgrad verschlechternde Turbulenzen erfindungsgemäß vermieden werden.

Nicht nur aus Kostengründen, sondern vor allem auch um das erzielte Ergebnis zu verbessern, empfiehlt es sich also, den Zusatz an  $H_2O_2$  so niedrig zu halten, wie dies möglich ist, ohne die Flotationsdauer allzu sehr zu verlängern. Konzentrationen von 0,25 - 0,5 Vol.-% an 30%igem  $H_2O_2$  haben sich in diesem Sinn als optimal herausgestellt.

Der Einfluß der Temperatur auf den Verfahrensablauf ist jenem der  $H_2O_2$ -Konzentration vergleichbar: erhöht man die Temperatur, folgt eine raschere Zersetzung des  $H_2O_2$ . Hierdurch kommt es jedoch zu Turbulenzen in der Flüssigkeit und zu einem verschlechterten Reinigungsgrad. Man wird die Temperatur somit hoch genug wählen, um nicht auf unzumutbar lange Behandlungsdauern zu kommen, andererseits aber nicht höher als nötig, um das Verfahrensergebnis nicht zu verschlechtern. Temperaturen im Bereich zwischen 20°C und 40°C haben sich in den meisten Fällen als günstig herausgestellt. Bei verschiedenen Rohmercerisationslaugen hat es sich als günstig erwiesen, die Lauge für 10 min auf Temperaturen bis zu 80°C, vorzugsweise 40 - 60°C zu erwärmen und anschließend innerhalb von 1 - 2 Stunden auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen. Die Flotation der Verunreinigungen tritt insbesondere während der Abkühlphase ein.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden anschließend anhand der Zeichnung beschrieben, in welcher eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens schematisch dargestellt ist.

Wie in der Zeichnung angedeutet, wird in einem Mischbe-

hälter 3, der einen Mischer 6 enthält, ungereinigte Lauge aus dem Behälter 2 und  $H_2O_2$  aus dem Behälter 1 gemischt. Die Mischdauer sollte 30 Minuten, vorzugsweise 15 Minuten, besonders vorteilhaft 5 Minuten, nicht überschreiten.

- 5 Ansonsten beginnt die  $H_2O_2$  Zersetzung bereits in merklichem Ausmaß. Die Mischtemperatur wird vorteilhaft zwischen  $15^\circ$  und  $30^\circ C$  eingestellt. Auch höhere Temperaturen bis  $90^\circ C$  sind verwendbar. Die Mischungszeit sollte dann aber so kurz wie möglich gewählt werden. Anstelle einer 30%igen
- 10  $H_2O_2$ -Lösung kann zur leichteren Zudosierung eine entsprechend verdünnte Lösung verwendet werden. Nach der  $H_2O_2$ -Zudosierung wird die Mischung in den Flotationsbehälter 4 geleitet. Eine Geschwindigkeitssteuerung der Flotation ist durch Einstellung einer bestimmten Temperatur der Lauge
- 15 möglich. Eine Erwärmung der Lauge könnte an sich vor der  $H_2O_2$ -Zumischung, zwischen Mischbehälter 3 und Flotationsbehälter 4 oder im Flotationsbehälter 4 erfolgen. Im vorliegenden Fall wird zu diesem Zweck die Mischung durch einen Wärmetauscher 5 geführt, welcher in bekannter Weise
- 20 nach dem Gegenstromprinzip funktionieren kann.

Der Betrieb der dargestellten Einrichtung kann kontinuierlich oder chargenweise erfolgen. Zur Steuerung des Verfahrens dienen dabei Ventile 7 - 14 und Schlauchpumpen 15 - 18.

- 25 Im Flotationsbehälter 4 findet neben einer teilweisen Oxidation der Laugenverunreinigungen eine Flockung derselben und vor allem eine Flotation der ungelösten Verunreinigungen statt. Neben einer Entfernung der dispergierten Verunreinigungen werden auch gelöste gefärbte Verbindungen
- 30 gebleicht, sodaß eine Reinigung nicht nur in Hinblick auf die dispergierten Verunreinigungen eintritt.

- Insbesondere für die Entfernung von Küpenfarbstoffen ist der Einsatz eines oxidierenden Flotationsmittels vorteilhaft, da diese durch Oxidation wasserunlöslich werden und
- 35 so durch Flotation vollständig entfernt werden. Besonders

bemerkenswert ist, daß das Flotationsverfahren auch in der Lage ist, bestimmte gelöste Verbindungen, wie z.B. Stärke, Polyethylenglykole, Fettsäuren, in der Schaumschicht anzureichern. Es ist daher nicht nur eine oxidative Entfernung  
5 sondern auch eine flotative Entfernung gelöster Verunreinigungen möglich.

Die bei der Flotation von Mercerisierlaugen bzw. eingedampften Mercerisierlaugen entstehende Schaumschicht ist ausreichend stabil, um durch übliche Verfahren zur Ab-  
10 trennung von Flotationsschäumen entfernt zu werden. Die Entfernung erfolgt, indem über die Pumpe 19 und Ventile 9 und 12 Luft abgesaugt wird, wodurch der Schaum in den Behälter 20 abgelagert wird.

Die Reinlauge wird mittels der Schlauchpumpe 18 über das  
15 Ventil 10 in den Behälter 21 gepumpt, ein verbleibender Bodensatz gelangt unter dem Einfluß der Vakuumpumpe 19 über das Ventil 11 in den Behälter 22.

Ein Zusatz von speziellen Sammlern oder Schäumern erübrigt sich, was besonders für eine Wiederverwertung der Lauge von  
20 großer Bedeutung ist, da alle zugesetzten Hilfsmittel potentielle Störungsfaktoren darstellen. Durch den Zusatz anionischer Tenside, wie Dodecylhydrogensulfat-Na-Salz, kationischer Tenside, wie Hyamin 1622, oder nichtionischer Tenside, wie Nonylphenolpolyethylenglykolether kann jedoch  
25 eine deutliche Verbesserung der Flotierbarkeit erzielt werden. Auch die Flotationsgeschwindigkeit steigt in bemerkenswerten Maße an.

Der apparative Aufwand der dargestellten Einrichtung ist im Vergleich zur Elektroflotation zur Laugenreinigung gering.  
30 Im Vergleich zur Druckentspannungsflotation führt die chemische Gasblasenerzeugung nach der Erfindung zu ungleich höheren verfügbaren Gasmengen.

Anwendungsbeispiel 1 (diskontinuierlich):

Als ungereinigte Lauge wurde eine durch Eindampfen aufkonzentrierte Mercerisierablaue verwendet. Die Lauge enthielt 402 g/l NaOH und 37,5 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 50 ml Lauge wurden bei  
 5 20°C mit 0,5 ml und 13%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine Minute lang heftig vermischt. Die Mischung wurde in einem Wasserbad ohne Rühren langsam auf 30°C erwärmt. Der zeitliche Verlauf der Grenze zwischen Schaum und gereinigter Lauge ist in Tabelle 1 dargestellt.

## 10 Tabelle 1:

|                                                 |        |        |        |        |         |
|-------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| %-Anteil der gereinigten Lauge am Gesamtvolumen | 45 %   | 62 %   | 65 %   | 75 %   | 84 %    |
| Flotationsdauer                                 | 1 Std. | 2 Std. | 3 Std. | 7 Std. | 24 Std. |

Die Schaumschicht wurde durch Absaugen entfernt. Der Reinigungseffekt wurde durch Bestimmung des COD-Wertes (chem.  
 15 Sauerstoffbedarf für den Abbau der Verunreinigungen zu  $\text{CO}_2$  und Wasser) beurteilt.

|                        |          |                                   |          |
|------------------------|----------|-----------------------------------|----------|
| COD ungereinigte Lauge | 70,4 g/l | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | - 100 %  |
| COD gereinigte Lauge   | 31,3 g/l | "-                                | - 44,5 % |

Die dispergierten Verunreinigungen wurden entfernt, der verbleibende COD-Wert wurde durch gelöste Verunreinigungen hervorgerufen.  
 20

Anwendungsbeispiel 2 :

Verwendet wurde eine wiedereingedampfte Mercerisierlauge mit folgenden Daten:

|    |                          |           |              |
|----|--------------------------|-----------|--------------|
| 25 | NaOH                     | 438,8 g/l |              |
|    | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 20,1 g/l  |              |
|    | COD                      | 49,9 g/l  | trüb, dunkel |

Die Lauge wurde in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur, wie sie in der Zeichnung dargestellt ist, gereinigt.  
 30  $\text{H}_2\text{O}_2$  und NaOH wurden durch eine Dosierpumpe in den Mischbe-

hälter gefördert und gelangten von dort in den Flotationsbehälter (Vol. ca. 2 l). Die gereinigte Lauge wurde dem Behälter laufend entnommen.

|                          |                          |          |
|--------------------------|--------------------------|----------|
| Exp. Daten des Versuchs: | Gereinigte Laugenmenge:  | 3500 ml  |
| 5                        | zudos. $H_2O_2$ Volumen: | 1 Vol.-% |
|                          | Laugentemperatur:        | 30°C     |
|                          | Ausbeute:                | 88%      |
|                          | COD-Reinlauge:           | 32 g/l   |
|                          | COD-Schaum:              | 142 g/l  |
| 10                       | Leistung der Apparatur:  | 4,3 l/h  |
|                          | Behandlungsdauer:        | 30 min   |

Die in der Reinlauge verbleibenden Fremdstoffe machten diese farblos bis leicht gelblich und stellten somit kein Hindernis für deren Wiederverwendung dar.

## P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Reinigung einer mindestens 20 g/l NaOH  
enthaltenden Mercerisierlauge insbesondere von festen  
Verunreinigungen, wobei eine der Zugabe von mindestens  
5 0,1 Vol.-% an 30%igem  $H_2O_2$  entsprechende Menge an  $H_2O_2$   
der Mercerisierlauge zugemischt und die Verunreinigungen  
durch Flotation abgetrennt werden, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Mischung von Mercerisierlauge und  $H_2O_2$  im  
wesentlichen von Schwermetallkatalysatoren freigehalten  
10 und mindestens 15 Minuten lang stehen gelassen wird,  
damit der bei der Zersetzung des  $H_2O_2$  freiwerdende Sauer-  
stoff die Flotation bewirkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
die Mercerisierlauge vor der Mischung mit  $H_2O_2$  auf einen  
15 Gehalt von 140 - 475 g/l NaOH, vorzugsweise 400 - 420  
g/l NaOH, eingedickt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß der Mercerisierlauge von 0,1 - 5,0 Vol.-%, vor-  
zugsweise von 0,25 - 0,5 Vol.-%  $H_2O_2$ , bezogen auf  
20 30%iges  $H_2O_2$ , zugemischt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß die Flotation bei Temperaturen  
zwischen 20°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und  
40°C erfolgt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß die Mischung von Mercerisierlauge und  
 $H_2O_2$  mindestens eine Stunde lang stehen gelassen wird.

