

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**21.12.88**

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

(21) Anmeldenummer : **85100263.4**

(22) Anmeldetag : **12.01.85**

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

(30) Priorität : **19.01.84 AT 162/84**

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

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **21.12.88 Patentblatt 88/51**

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

(56) Entgegenhaltungen :  
**DE-A- 2 521 157**  
**DE-A- 2 641 094**

(73) Patentinhaber : **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)**

**EP 0 150 023 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung einer mindestens 20g/l NaOH enthalten-  
den 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  
nachfolgend die Verunreinigungen durch Flotation abgetrennt werden.

5 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  
10 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  
15 Verfahren zur Reinigung von Mercerisierlaugen 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 Mercerisierlaugen im  
20 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 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  
25 Kostenfaktor darstellt.

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 Reinigungseffekt  
beruht in diesem Falle jedoch primär auf der chemischen Flotation, welche der bei der  $H_2O_2$ -Zersetzung  
30 frei werdende Sauerstoff bewirkt. Daß unter Anwendung von Peroxid-Verbindungen die jedem Flotation-  
sprozeß zugrundeliegenden Gasblasen erzeugt werden können, ist zwar prinzipiell 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 auf Katalysatoren erzielbar ist, ausreichen  
35 könnte, die Lauge durch Flotation zu reinigen, wogegen die bei Verwendung von Katalysatoren  
auftretende stürmische Gasentwicklung einen gesonderten Abtrennvorgang nicht überflüssig macht.

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. Obwohl DE-A-2 521 157 ebenfalls  
40 vorschlägt, auf die Zugabe von Schwermetallkatalysatoren zu verzichten, löst das dort veröffentlichte  
Verfahren die Aufgabe nicht, da es die Anwendung von Elektroflotation, also Flotation unter Verwendung  
von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff und Sauerstoff, voraussetzt. Demgegenüber sieht die Erfindung  
zur Lösung der Aufgabe vor, daß die Mischung von Mercerisierlauge und  $H_2O_2$  im wesentlichen  
von Schwermetallkatalysatoren freigehalten und die Flotation allein mit Sauerstoff, der durch Selbstzerfall  
45 des zugesetzten  $H_2O_2$  erzeugt wird, durchgeführt wird, wobei eine Mindestdauer von 15 Minuten  
eingehalten wird.

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  
50 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  
55 Elektroflotation, 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  
60 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 Vergrößerung der auftretenden Gasblasen jedoch zu keiner Steigerung des flotativen Reinigungseffektes führen. 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 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 Mischbehälter 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. Ansonsten beginnt die  $H_2O_2$  Zersetzung bereits in merklichem Ausmaß. Die Mischtemperatur wird vorteilhaft zwischen 15° und 30 °C eingestellt. Auch höhere Temperaturen bis 90 °C sind verwendbar. Die Mischungszeit sollte dann aber so kurz wie möglich gewählt werden. Anstelle einer 30 %igen  $H_2O_2$ -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 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 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.

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 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 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 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 Abtrennung 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 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 großer Bedeutung ist, da alle zugesetzten Hilfsmittel potentielle Störungsfaktoren darstellen. Durch den Zusatz anionischer Tenside, wie Dodecylhydrogensulfat-Na-Salz, kationischer Tenside, wie Hyamin 1622<sup>a</sup>, oder nichtionischer Tenside, wie Nonylphenolpolyethylenglykolether kann jedoch 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. 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. 50 ml Lauge wurden bei 20 °C mit 0,5 ml 13 %igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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.

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. Sauerstoffbedarf für den Abbau der Verunreinigungen zu CO<sub>2</sub> und Wasser) beurteilt.

|                        |          |                                               |          |
|------------------------|----------|-----------------------------------------------|----------|
| COD ungereinigte Lauge | 70,4 g/l | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | - 100 %  |
| COD gereinigte Lauge   | 31,3 g/l | -"-                                           | - 44,5 % |

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

## Anwendungsbeispiel 2

Verwendet wurde eine wiedereingedampfte Mercerisierlauge mit folgenden Daten :

NaOH 438,8 g/l

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NaOH wurden durch eine Dosierpumpe in den Mischbehälter 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

zudos. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Volumen : 1 Vol.-%

Laugentemperatur : 30 °C

Ausbeute : 88 %

COD-Reinlauge : 32 g/l

COD-Schaum : 142 g/l

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.

## Patentansprüche

1. 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> entsprechende Menge an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> der Mercerisierlauge zugemischt und nachfolgend die Verunreinigungen durch Flotation abgetrennt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung von Mercerisierlauge und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im wesentlichen von Schwermetallkatalysatoren freigehalten und die Flotation allein mit Sauerstoff, der durch Selbstzerfall des zugesetzten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzeugt wird, durchgeführt wird, wobei eine Mindestdauer von 15 Minuten eingehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mercerisierlauge vor der Mischung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf einen Gehalt von 140-475 g/l NaOH, vorzugsweise 400-420 g/l NaOH, eingedickt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mercerisierlauge von 0,1-5,0 Vol.-%, vorzugsweise von 0,25-0,5 Vol.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bezogen auf 30 %iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zugemischt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotation bei Temperaturen zwischen 20 °C und 80 °C, vorzugsweise zwischen 20 °C und 40 °C, erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotation mindestens eine Stunde lang durchgeführt wird.

5

# Claims

10 1. A process for cleaning a mercerizing lye containing at least 20 g/l NaOH, in particular in respect of solid impurities, wherein an amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> corresponding to the addition of at least 0.1 % by volume of 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is mixed with the mercerizing lye and then the impurities are separated off by flotation characterised in that the mixture of mercerizing lye and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is kept substantially free of heavy metal catalysts and the flotation operation is performed solely with oxygen which is produced by self-decomposition of the added H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wherein a minimum duration of 15 minutes is used.

15 2. A process according to claim 1 characterised in that prior to the mixing operation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the mercerizing lye is thickened to a content of 140-475 g/l NaOH, preferably 400-420 g/l NaOH.

3. A process according to claim 1 or claim 2 characterised in that from 0.1-5.0 % by volume, preferably 0.25-0.5 % by volume H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, with respect to 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is mixed with the mercerizing lye.

20 4. A process according to one of claims 1 to 3 characterised in that the flotation operation is effected at temperatures of between 20 °C and 80 °C, preferably between 20 °C and 40 °C.

5. A process according to one of claims 1 to 4 characterised in that the flotation operation is carried out for at least 1 hour.

# 25 Revendications

1. Procédé de nettoyage d'une lessive de mercerisage, contenant au moins 20 g/l de NaOH, notamment de nettoyage des impuretés solides, dans lequel une quantité correspondant à l'addition d'au moins 0,1 % en volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30 %, est mélangé à la lessive de mercerisage et les impuretés sont  
30 ensuite séparées par flottation, caractérisé en ce que le mélange de lessive de mercerisage et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est essentiellement maintenu exempt de catalyseurs à métaux lourds et que la flottation seule est mise en œuvre avec de l'oxygène, produit par l'auto-décomposition de l'appoint de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, une durée minimale de 15 minutes étant respectée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la lessive de mercerisage est concentrée  
35 avant le mélange avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à une teneur de 140 à 475 g/l de NaOH, de préférence 400 à 420 g/l de NaOH.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentré à 30 % est mélangé à la lessive de mercerisage, à concurrence de 0,1 à 5,0 % en volume, de préférence 0,25 à 0,5 % en volume.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la flottation s'effectue à des températures comprises entre 20 °C et 80 °C, de préférence entre 20 °C et 40 °C.

40 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la flottation est mise en œuvre pendant au moins une heure.

45

50

55

60

65

