

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 88103506.7

⑤① Int. Cl.⁴: **D21F 1/66**

⑳ Anmeldetag: 07.03.88

③① Priorität: 16.07.87 DE 3723500

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.02.89 Patentblatt 89/06

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦② Erfinder: Hornfeck, Klaus
August-Burberg-Strasse 34
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: Von Rybinski, Wolfgang, Dr.
Leinenweberweg 12
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

⑤④ Verfahren zur Flotation von Füllstoffen aus Papierkreislaufwässern.

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Abtrennung von Füllstoffen aus Papierkreislaufwässern durch Flotation beschreiben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Papierkreislaufwässer.

1. mit wasserlöslichen Salzen dreiwertiger Metallionen versetzt werden, so daß sich pH-Werte zwischen 4,5 und 9 einstellen und
2. nach Zugabe von 5 bis 100 g anionischer Tenside pro m³ Kreislaufwasser flotiert werden.

EP 0 302 166 A1

Verfahren zur Flotation von Füllstoffen aus Papierkreislaufwässern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Flotation von Füllstoffen aus Papierkreislaufwässern sowie die Verwendung wasserlöslicher Salze dreiwertiger Metallionen zur Flotation von Füllstoffen aus Papierkreislaufwässern.

Zur Papierherstellung werden große Mengen Wasser, beispielsweise zur Suspendierung der Faser- und Hilfsstoffe, zur Auflösung anderer Hilfsstoffe (Verdünnen) oder als Sperr-, Dicht-, Kühl- oder Kesselspeisewasser benötigt. Papierfabriken gehören deshalb zu den wasserintensiven Industriebetrieben. Durch Kreislaufnutzung wird jedoch der Bedarf an Frischwasser stark reduziert (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 17, 577 ff. (1979)).

Um gleichbleibende Papierqualitäten zu gewährleisten, muß das im Kreislauf geführte Wasser weitgehend frei von Papierfasern und Hilfsstoffen sein. Papierfasern und Hilfsstoffe, beispielsweise Füllstoffe, Leime, Farbstoffe, Entschäumer und/oder Dispergiermittel, die während der Papierherstellung in das Kreislaufwasser gelangen, werden durch Filtrations-, Flotations- oder Sedimentationsverfahren aus dem Kreislaufwasser entfernt. Die Abtrennung von Faser- und Füllstoffpartikeln geschieht häufig durch Flotation, indem Luft durch das Kreislaufwasser der Papiermaschine gedrückt oder gesaugt werden. Kleine Luftbläschen verbinden sich mit den Faser- und Füllstoffpartikeln und bilden an der Wasseroberfläche einen Schaum, der mit Stoffängern entfernt wird.

Mit den bekannten Flotationsverfahren werden jedoch die Füllstoffe nur sehr unvollständig aus den Papierkreislaufwässern entfernt. Dies ist insbesondere dann von Nachteil, wenn zur Papierherstellung neben Holz-, Halbzell- und/oder Zellstoffen als Fasermaterialien auch Altpapiere eingesetzt werden, da die nur unvollständige Entfernung der aus den Altpapieren in das Wasser gelangenden Füllstoffe zu Schwierigkeiten bei der Herstellung von Papieren mit standardisierten Qualitätsmerkmalen führt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand daher in der Entwicklung eines Verfahrens, mit dem es möglich ist, den Füllstoffaustrag aus Papierkreislaufwässern zu steigern.

Die Erfindung geht von der überraschenden Feststellung aus, daß die Entaschung, d.h. die Abtrennung von Füllstoffen aus Papierkreislaufwässern erheblich gesteigert werden kann, wenn durch Zugabe wasserlöslicher Salze dreiwertiger Metallionen die Papierkreislaufwässer flotiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Flotation von Füllstoffen aus Papierkreislaufwässern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Papierkreislaufwässer

1. mit wasserlöslichen Salzen dreiwertiger Metallionen versetzt werden, so daß sich pH-Werte zwischen 4,5 und 9 einstellen und

2. nach Zugabe von 5 bis 100 g anionischer Tenside pro m³ Kreislaufwasser als Sammler in an sich bekannter Weise flotiert werden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung wasserlöslicher Salze dreiwertiger Metallionen zur Entaschung von Papierkreislaufwässern.

In der Papierindustrie häufig verwendete Füllstoffe sind beispielsweise Aluminiumsilikate, wie Kaoline oder kiesel-saure Tonerde, Calciumcarbonate, wie Kreide oder Kalk, Talkum, Calciumsulfat und/oder Bariumsulfat.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Verfahren liegt vorzugsweise zwischen 6 und 8. Dieser pH-Wert in den Papierkreislaufwässern wird durch Zugabe wasserlöslicher Salze dreiwertiger Metallionen eingestellt. Dabei werden vorzugsweise 0,05 bis 1 g, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 g wasserlöslicher Salze dreiwertiger Metallionen pro Liter Kreislaufwasser eingesetzt. Wasserlösliche Sulfate, Chloride, Acetate, Hydroxide, Phosphate und/oder Polyphosphate dreiwertiger Metallionen, insbesondere Chrom(III)-sulfat, Aluminiumsulfat und/oder Eisensulfat eignen sich als wasserlösliche Salze dreiwertiger Metallionen für das erfindungsgemäße Verfahren. Besonders bevorzugt wird Aluminiumsulfat.

Die anschließende Flotation wird mit 5 bis 100 g, vorzugsweise mit 20 bis 40 g anionischer Tenside pro m³ Kreislaufwasser als Sammler durchgeführt.

Als anionische Tenside eignen sich insbesondere C₈₋₂₄-Alkylsulfate, hergestellt durch Umsetzung von C₈₋₂₄-Alkoholen, beispielsweise Laurylalkohol oder Talgfettalkohol mit Oleum, Amidosulfonsäure, Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid, C₈₋₂₄-Alkylethersulfate, hergestellt durch Umsetzung von C₈₋₂₄-Alkoholen mit 1 bis 100 Mol Ethylenoxid (EO) und anschließende Sulfatierung mit Oleum, Amidosulfonsäure, Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid, beispielsweise Laurylalkohol + 30 EO-Sulfat, C₃₋₂₄-Alkylphenolethersulfate, hergestellt durch Umsetzung von Mono-, Di- oder Trialkylphenol mit 1 bis 100 Mol Ethylenoxid und anschließende Sulfatierung mit Oleum, Amidosulfonsäure, Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid, beispielsweise Nonylphenol + 4 EO-Sulfat, C₈₋₂₄-Alkyl- und/oder C₃₋₂₄-Alkylphenolethersulfate, hergestellt durch Umsetzung von C₈₋₂₄-Alkoholen und/oder Mono-, Di- oder Trialkylphenolen mit 1 bis 100 Mol

Ethylenoxid und anschließende Umsetzung mit Polyphosphorsäuren oder Phosphorsäureanhydrid, beispielsweise Laurylalkohol + 10 EO-Phosphat, Sulfobernsteinsäurehalbester von C_8-24 -Alkyl- oder C_3-24 -Alkylphenolpolyglycoetheralkoholen, hergestellt durch Umsetzung von C_8-24 -Alkyl- oder C_3-24 -Alkylphenolpolyglycoetheralkoholen mit Maleinsäureanhydrid und anschließende Sulfitierung mit Natriumhydrogensulfit, beispielsweise Nonylphenol + 10 EO-Sulfosuccinat, Sulfobernsteinsäurehalbester von C_8-24 -Alkanolen oder C_8-24 -Alkylaminen, beispielsweise Laurylsulfosuccinat oder Talgaminsulfosuccinamat, Sulfobernsteinsäureester von C_4-18 -Alkoholen, hergestellt durch Sulfitierung der entsprechenden Maleinsäurediester nach einem der in EP-PS 87 711 beschriebenen Verfahren, C_8-24 -Alkylbenzolsulfonate, hergestellt durch Sulfonierung von C_8-24 -Alkylbenzolen mit konzentrierter Schwefelsäure, Oleum oder Schwefeltrioxid, beispielsweise n-Dodecylbenzolsulfonat, Sulfocarbonsäurealkylester und/oder Sulfocarbonsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen im Carbonsäureteil, wie beispielsweise in US 4 529 762 oder DE-OS 35 13 046 beschrieben, C_3-8 -Alkyl-naphthalinsulfonate, hergestellt durch Umsetzung von C_3-8 -Alkoholen mit Naphthalin in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum, sekundäre Alkansulfonate, hergestellt durch Sulfonierung oder Sulfoxidation von Paraffinkohlenwasserstoffen und/oder sulfatierte und/oder sulfonierte Triglyceride, beispielsweise sulfatiertes Rizinusöl. Die anionischen Tenside werden in Form ihrer wasserlöslichen Alkali- und/oder Ammoniumsalze, insbesondere in Form ihrer Natrium- und/oder Ammoniumsalze. Die Bezeichnung "Alkyl" steht für gerad- und/oder verzweigt-kettige, gesättigte und/oder ungesättigte Alkylreste natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs.

Erfindungsgemäß werden die Papierkreislaufwässer mit vorzugsweise 0,05 bis 1 g, besonders bevorzugt mit 0,2 bis 0,5 g wasserlöslicher Salze dreiwertiger Metallionen pro Liter Papierkreislaufwasser bei 20 bis 60 °C versetzt, so daß sich ein pH-Wert zwischen 4,5 und 9, vorzugsweise zwischen 6 und 8 einstellt und nach Zugabe von 5 bis 100 g, vorzugsweise von 20 bis 40 g anionischer Tenside pro m³ Kreislaufwasser zwischen 20 °C und 95 °C, vorzugsweise zwischen 45 und 60 °C flötiert. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können aus Papierkreislaufwässern mindestens 70 Gew.-% des gesamten Füllstoffgehaltes ausgetragen werden.

Beispiele

Ein Papierkreislaufwasser aus der Deinkinganlage mit einem Füllstoffgehalt von 1,2 g/l wurde bei 45 °C in Denver-Laborflotationszellen nach Zugabe von Natrium- C_{12-18} -alkylbenzolsulfonat als anionischem Sammler und $Al_2(SO_4)_3$ als Aktivator flötiert.

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Beispiel	Sammler g/l Suspension	$Al_2(SO_4)_3$ g/l Suspension	Füllstoff-Austrag %
1	0,03	-	43
2	0,03	0,3	75

Ansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Füllstoffen aus Papierkreislaufwässern durch Flotation, dadurch gekennzeichnet, daß Papierkreislaufwässer

1. mit wasserlöslichen Salzen dreiwertiger Metallionen versetzt werden, so daß sich pH-Werte zwischen 4,5 und 9 einstellen und

2. nach Zugabe von 5 bis 100 g anionischer Tenside pro m³ Kreislaufwasser als Sammler in an sich bekannter Weise flötiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich in den Papierkreislaufwässern nach Zugabe wasserlöslicher Salze dreiwertiger Metallionen pH-Werte zwischen 6 und 8 einstellen.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Papierkreislaufwässer mit 0,05 bis 1 g, vorzugsweise mit 0,2 bis 0,5 g wasserlöslicher Salze dreiwertiger Metallionen pro Liter Kreislaufwasser versetzt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Salze dreiwertiger Metallionen Aluminium- und/oder Eisensulfat, vorzugsweise Aluminiumsulfat eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 20 bis 40 g anionische Tenside pro m³ Kreislaufwasser eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Alkali- und/oder Ammoniumsalze von C₈-₂₄-Alkylsulfaten, C₈-₂₄-Alkylethersulfaten, C₈-₂₄-Alkylbenzolsulfonaten und/oder Sulfobernsteinsäurehalbestern von C₈-₂₄-Alkoholen als Sammler eingesetzt werden.

7. Verwendung wasserlöslicher Salze dreiwertiger Metallionen zur Entaschung von Papierkreislaufwässern.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	J.P. CASEY: "Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology", Band 11, Ausgabe 3, 1980, Seiten 1177-1214, John Wiley & Sons, New York, US; A.M. SPRINGER et al.: "Environmental control", "Water Pollution" * Seiten 1213, 1214 *	1,2,4,7	D 21 F 1/66
X	DE-A-1 636 335 (ZSCHIMMER & SCHWARZ) * Seiten 1-4 *	1-4,6,7	
A	GB-A-1 177 003 (NALCO CHEMICAL CO.) * Seite 2, Zeile 68 - Seite 3, Zeile 123 *	1,7	
A	GB-A-1 053 946 (LILLA EDETS PAPPERSBRUKS AB) * Insgesamt *	1,3,4,7	
A	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 56, Nr. 6, Dezember 1985, Seite 740, Zusammenfassung Nr. 6655, Appleton, Wisconsin, US; V. VULCHEV et al.: "Intensifying fiber precipitation in effluents in the manufacture of multi-ply board" * Insgesamt *	1,2,4,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) C 02 F D 21 C D 21 F
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 91, Nr. 6, 6. August 1979, Zusammenfassung Nr. 41117r, Seite 89, Columbus, Ohio, US; & JP-A-79 35 889 (NIKKI K.K.) 16-03-1979 * Insgesamt *	1,3,4,7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-10-1988	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			