



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **90890348.7**

⑤① Int. Cl.⁵: **D21C 9/153, D21C 9/10**

⑳ Anmeldetag: **20.12.90**

③① Priorität: **07.02.90 AT 261/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.08.91 Patentblatt 91/33

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: **LENZING AKTIENGESELLSCHAFT**
Werkstrasse 1
A-4860 Lenzing(AT)

⑦② Erfinder: **Hruschka, Anton, Dipl.-Ing**
Lerchengasse 4
A-1080 Wien(AT)
Erfinder: **Höglinger, Anton**
Gallabergerstrasse 7
A-4850 Timelkam(AT)
Erfinder: **Peter, Walter, Dr. Dipl.-Ing.**
Oberstadtgries 7
A-4840 Vöcklabruck(AT)

⑦④ Vertreter: **Müllner, Erwin, Dr. et al**
Patentanwälte, Dr. Erwin Müllner, Dipl.-Ing.
Werner Katschinka, Dr. Martin Müllner,
Postfach 159, Weihburggasse 9
A-1010 Wien(AT)

⑤④ **Verfahren zum chlorfreien Bleichen von Kunstfaserzellstoff.**

⑤⑦ Das Verfahren besteht aus drei Stufen, nämlich einer Sauerstoffbleiche, die gegebenenfalls mit einer Wasserstoffperoxidbleiche kombiniert ist (EOP-Stufe), einer Ozonbleiche (Z-Stufe) und einer Peroxidbleiche (P-Stufe). Erfindungsgemäß wird der Restsauerstoffgehalt der Abluft der Z-Stufe in der EOP-Stufe vollständig zur Reaktion gebracht, und das Abwasser der Z-Stufe wird zur Verdünnung zwischen EOP- und Z-Stufe und/oder zur Entaschung des Zellstoffs nach der Bleiche eingesetzt. Es ist dabei günstig, die Temperatur, den NaOH-Einsatz und das O₂/H₂O₂-Verhältnis in der EOP-Stufe zu regeln, damit der Sauerstoffverbrauch bei konstantem Umsatz auf den Rest-Sauerstoffgehalt der Abluft der Z-Stufe abgestimmt ist.

EP 0 441 113 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum chlorfreien Bleichen von Kunstfaserzellstoff mit Ozon nach einem dreistufigen Verfahren, bestehend aus einer Sauerstoffbleiche, die gegebenenfalls mit einer Wasserstoffperoxidbleiche kombiniert ist (EOP-Stufe), einer Ozonbleiche (Z-Stufe) und einer Peroxidbleiche (P-Stufe).

5 Da Chlor ein giftiges, schwer kontrollierbares Gas ist, und chlorhaltige Bleichmittel chlorierte Abwasserinhaltsstoffe produzieren, welche in Zukunft nicht mehr toleriert werden können, wurden für das Bleichen von Zellstoffen Verfahren entwickelt, die O_2 , H_2O oder O_3 in verschiedenen Kombinationen und unter verschiedenen Bedingungen als umweltschonende Alternative einsetzen.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist aus Beispiel 24 (das sich auf die Beispiele 10, 2 und 1 zurückbezieht), der US-PS 4 216 054 bekannt. Hier wird Douglasfichtenzellstoff mit relativ schlechtem Ergebnis (Weißgrad 74,6) gebleicht.

Die CA-PS 11 03 409 beschreibt ein Bleichverfahren, das drei Ozonstufen in Serie verwendet und das ozonhaltige Restgas aus der 3. Ozonbleichstufe in die 1. Ozonbleichstufe einbringt, um den restlichen Ozongehalt auszunützen. Das in der 1. Ozonbleichstufe anfallende Restgas wird nicht mehr weiter verwendet.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend zu verbessern, daß es kostengünstiger, umweltschonender und energiesparender durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Restsauerstoffgehalt der Abluft der Z-Stufe in der EOP-Stufe vollständig zur Reaktion gebracht wird und daß das Abwasser der Z-Stufe, dessen pH-Wert vorzugsweise unter 3 liegt, zur Verdünnung zwischen EOP- und Z-Stufe und/oder zur Entaschung des Zellstoffs nach der Bleiche eingesetzt wird.

Es wurde nämlich überraschend gefunden, daß es bei einem Bleichverfahren der eingangs genannten Art möglich ist, die Verfahrensparameter so zu wählen, daß der Restsauerstoffgehalt der Abluft der Z-Stufe in der EOP-Stufe vollständig zur Reaktion gebracht wird. Dadurch ist die erfindungsgemäße Chemikalienrückführung möglich und die oben erwähnte Aufgabe gelöst.

Bei der Wahl der Verfahrensparameter ist folgendes zu beachten:

In der EOP-Stufe muß die Kappa-Zahl des Zellstoffes soweit herabgesetzt werden, daß man im folgenden mit einer einzigen Ozonstufe auskommt. Pro Ozonstufe darf nicht zu stark gebleicht werden, weil sonst die Qualität des Zellstoffes leidet. Der Ozonbedarf in der O-Stufe (Z-Stufe) wird durch die Temperatureinstellung in der EOP-Stufe so geregelt, daß die Gesamtmenge an Restgas in der EOP-Stufe eingesetzt werden kann. Wegen des geringen Ozoneinsatzes kann die Temperatur in der Z-Stufe relativ hoch gewählt werden, sodaß der Energieaufwand für die Kühlung und das Wiederaufheizen des Zellstoffes zwischen den Stufen gering gehalten werden kann. Die Aktivierung über die Temperatur und die NaOH-Menge in der EOP-Stufe wird so gewählt, daß die Gesamtmenge an Restgas aus der O_3 -Stufe hier zur Reaktion gebracht wird.

Die EOP- und die Z-Stufe können beim erfindungsgemäßen Verfahren von der Chemikalienbilanz her als eine Einheit betrachtet werden. Die Z-Stufe kann als LC(low consistency)-Stufe, d.h. unter 4 Masse-% ATS, oder als MC(mediumconsistency)-Stufe, d.h. in einem Bereich von 5 - 20 Masse % ATS, vorzugsweise 7 - 15 % ATS, nach A 2494/89 gefahren werden.

Die zweite Möglichkeit ist natürlich dann besonders vorteilhaft, wenn auch die EOP-Stufe und die P-Stufe als MC-Stufe gefahren werden, weil dann naturgemäß das Verdünnen vor der Z-Stufe und das Eindichten vor der P-Stufe entfällt bzw. nur in einem wesentlich geringerem Ausmaß durchgeführt werden muß.

Es gibt verschiedene Verfahrensparameter, die dazu geeignet sind, den Sauerstoffbedarf der EOP-Stufe auf den Rest-Sauerstoffgehalt der Abluft der Z-Stufe abzustimmen. Es wird jedoch nach einer Ausgestaltung der Erfindung bevorzugt, daß die Temperatur, der NaOH-Einsatz und das O_2/H_2O_2 -Verhältnis in der EOP-Stufe so geregelt werden, daß der Sauerstoffverbrauch bei konstantem Umsatz auf den Rest-Sauerstoffgehalt der Abluft der Z-Stufe abgestimmt ist.

Es ist zweckmäßig, wenn die Temperatur der EOP-Stufe 70 - 100 °C, vorzugsweise 75 °C beträgt, wenn die NaOH-Konzentration der EOP-Stufe zwischen 2,5 - 5 Masse-%, bezogen auf Zellstoff, atro gebleicht, beträgt und wenn die Konzentration von O_2 im Gemisch $O_2 - H_2O_2$ der EOP-Stufe 50 - 100 Masse-% und die Konzentration von H_2O_2 0 - 50 Masse-% beträgt.

Weiters ist es zweckmäßig, wenn die Z-Stufe mit einem O_2/O_3 -Gemisch mit maximal 10 Masse-% O_3 betrieben wird und die Temperatur der Z-Stufe 40 - 70 °C, vorzugsweise 50 - 60 °C, beträgt.

Die Bleichfolge EOP - Z - P beginnt mit dem Einleiten des Abgases aus der Z-Stufe in ein Gemisch von Kunstfaserzellstoff, NaOH und H_2O_2 .

Aufgrund der eingestellten Verfahrensparameter wird ein 50%-iger Umsatz des eingesetzten O_2 mit dem Zellstoff erzielt. Dadurch ist es möglich, bei Kunstfaserzellstoff die Kappa-Zahl herabzusetzen. Der

Kappa-Wert des Kunstfaserzellstoffes soll, wenn er in die Z-Stufe eingebracht wird, maximal bei 2,0, vorzugsweise bei 1,8 - 2,5 liegen.

Durch diese Kappa-Zahl gelingt es, bei Kunstfaserzellstoffen mit einer Z-Stufe auszukommen. Es ist bekannt, daß Papierzellstoffe dagegen weitaus mehr Ozon verbrauchen.

5 Wird die Z-Stufe als LC-Prozeß gefahren, so sind 0,5 - 10% O₃ und O₂ ausreichend. Die geringe O₃-Menge ermöglicht Temperaturen zwischen 50 - 60 ° C, sodaß gegenüber der vorangegangenen Stufe die Temperatur unverändert ist und keine Energieverluste auftreten.

Sowohl Abgas als auch Abwasser wird vollständig zur Reaktion gebracht.

10 Die P-Stufe, die der Z-Stufe folgt, ist ebenfalls der Temperatur der Vorstufe angepaßt, sie verläuft zwischen 60 - 70 ° C und benötigt weniger H₂O₂ als üblich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung noch näher erläutern.

Beispiel 1

15 Sortierter Buchen-Kunstfaserzellstoff ungebleicht mit einer Kappazahl von 5,2, einer Viskosität von 24,5 mPas und einem Weißgrad Elrepho von 55,6 wird einer dreistufigen Bleiche unterzogen.

1. Bleichstufe (EOP)

20 Der Rohzellstoff mit einer Stoffdichte von 15% und einer Temperatur von 75 ° C wurde mit Natronlauge in einer Menge von

33 kg/t Zellstoff atro gebleicht (entsprechend 366 l NaOH-Lösung mit 90 g/l) und

10,8 l 50%-igem H₂O₂ versetzt

und zu einer MC-Pumpe (Mittelkonsistenzpumpe) geführt. Druckseitig der MC-Pumpe wurden 5,5 Nm³ 25 Abgas pro t Zellstoff atro gebleicht der O₃-Stufe, welche auf 7 bar komprimiert wurden, über eine Fritte zugeführt. Bei einem Anteil von ca. 95% O₂ im Gas entspricht dies einer O₂-Zugabe von 7,5 kg O₂ pro t Zellstoff.

Die Stoffsuspension wurde anschließend in einem "High-Shear"-MC-Mixer behandelt. In diesem Mixer wurden nochmals 5,5 Nm³ Abgas aus der Z-Stufe zugeführt.

30 Dieses Gemisch wurde über ein Vorreaktionsrohr mit 3 min Verweilzeit in einen Aufwärts-Bleichturm geleitet, welcher eine Reaktionszeit von 2 h 45 min gestattet.

In der Folge wurde der Zellstoff auf zwei Vakuumtrommelfiltern und einer Schneckenpresse von der anhaftenden Flotte befreit. Das Filtrat der Schneckenpresse (3,3 m³/t Zellstoff) wurde im Gegenstrom 35 gemeinsam mit weiteren 3,3 m³ Frischwasser über Waschröhre auf den Filtern zur Wäsche verwendet.

Damit konnte die organische Begleitfracht auf 3 kg OTS pro t Zellstoff gesenkt werden. Der Weißgrad betrug 75,4%; die Kappazahl 1,89; die Viskosität 24,0 mPas.

2. Bleichstufe (Z)

40 Nach der Schneckenpresse wurde der Zellstoff mit Retourwasser des Vakuumtrommelfilters nach der Z-Stufe auf eine Stoffdichte von 2% verdünnt und mit Schwefelsäure ein pH von 3 eingestellt. In einer OZON-Bleichanlage bekannter Bauart (Waagner-Biro) wurde die Sauerstoffsuspension von 2% Stoffdichte im Kreislauf über einen Injektor gefördert. Schrittweise wurden über diesen Injektor 1,45 g OZON pro kg 45 Zellstoff eingetragen. Die Verweilzeit im Reaktor betrug 20 min, die Temperatur 51 ° C.

Anschließend wurde der Zellstoff wieder gewaschen. Das saure Filtrat wurde zum Entaschen des Zellstoffs vor dem letzten Filter eingesetzt.

Die Analysenwerte des Zellstoffs waren:

Weißgrad 78,3; Kappazahl 0,97; Viskosität 22,0.

50 3. Bleichstufe (P)

Die 3. Stufe erfolgt unter Zugabe von 4 kg NaOH/t Zellstoff und 7 kg H₂O₂ (50 %-ig) bei 65 ° C und 13% Stoffdichte bei einer Verweilzeit von 4 h.

In weiterer Folge wurde auf zwei Vakuumtrommelfiltern gewaschen. Vor dem zweiten Filter wurde mit 55 dem Filtrat der Z-Stufe angesäuert, um den Aschegehalt des Zellstoffs auf 0,06% zu senken.

Fertigstoffanalysen:

Weißgrad : 89,7%
 Viskosität : 21,8 mPas
 Kappazahl : 0,76

5

Beispiele 2 und 3

10 Im Labor wurde eine kontinuierliche Versuchsapparatur zur 3 O₃-Bleiche betrieben, wobei über einen Injektor O₃-haltiger Sauerstoff in eine 2%-ige Zellstoffsuspension eingetragen wurde. Das Abgas wurde in einem Druckbehälter gesammelt, durch Eindrücken von Wasser komprimiert und für die diskontinuierlichen Versuche der 1. Bleichstufe (EOP) in einem gerührten Laborautoklav eingesetzt.

Die 3. Bleichstufe (P) wurde ebenfalls diskontinuierlich durchgeführt.

15

	Beispiel 2	Beispiel 3
ROHSTOFFDATEN		
(Buchen-Kunstfaserzellstoff)		
Weißgrad	52,8 %	58,3 %
Viskosität	26,4 mPas	23,9 mPas
25 Kappazahl	8,05	5,85
Alpha-Cellulosegehalt	89,4 %	89,6 %
1. BLEICHSTUFE		
30 Temperatur	85 °C	73 °C
NaOH-Einsatz	40 kg/t Z. atro gebl.	30 kg/t Z.
O ₂ -Einsatz	18 kg/t	12 kg/t
35 H ₂ O ₂ -Einsatz	6,3 kg/t	5,0 kg/t
Verweilzeit	3 h	3 h
Stoffdichte	14 %	14 %

40

45

50

55

	ZELLSTOFFDATEN nach der		
	<u>1. BLEICHSTUFE</u>		
	Kappazahl	2,2	2,4
5	Weißgehalt	74,2 %	75,1 %
	Viskosität (TAPPI)	25,2 mPas	22,8 mPas
	<u>2. BLEICHSTUFE</u>		
10	Temperatur	50 °C	50 °C
	pH	2,8	2,8
	O ₃ -Einsatz	1,85 kg/t	1,3 kg/t
15	Stoffdichte	2 %	2 %
	ZELLSTOFFDATEN nach der		
	<u>2. BLEICHSTUFE</u>		
20	Kappazahl	0,85	1,1
	Viskosität	22,8 mPas	21,4 mPas
	<u>3. BLEICHSTUFE</u>		
25	Temperatur	64 °C	66 °C
	Verweilzeit	4 h	4 h
	Stoffdichte	13 %	13 %
30	NaOH-Einsatz	0,35 %	0,6 %
	H ₂ O ₂ -Einsatz	0,35 %	0,6 %
35	<u>FERTIGSTOFFDATEN</u>		
	Kappazahl	0,70	0,70
	Weißgehalt	90,1 %	89,8 %
40	Viskosität	22,2 mPas	20,9 mPas
	Alpha-Cellulosegehalt	90,8 %	90,6 %

- 45 Beispiel 4
Zellstoff nach der 1. Bleichstufe von Beispiel 1 wurde entnommen und im Labor weiter verarbeitet.
(Weißgehalt 75,4%, Kappazahl 1,89, Viskosität 24,0 mPas)
- 50 Dieser wurde abgepreßt auf 20% Stoffdichte und mit verdünnter Schwefelsäure auf 11% Stoffdichte
verdünnt, sodaß der pH-Wert 2,9 betrug.
In einem "High-Saher"-Mixer wurde diese Zellstoffsuspension fluidisiert und komprimiertes O₃-haltiges
Sauerstoffgas eingedrückt.
Die Mischzeit betrug 15 s, die Reaktionszeit 180 s, der O₃-Druck 5,1 bar, die Temperatur 50 °C.
- 55 Der spezifische O₃-Einsatz lag bei 1,50 g O₃/kg Zellstoff atro gebleicht, der O₃-Verbrauch bei 1,40 g.
Die Analysendaten des dabei erhaltenen Zellstoffes waren:

EP 0 441 113 A1

	Weißgehalt	:	80,4 %
	Viskosität	:	21,4 mPas
5	Kappazahl	:	0,92

Dieser Zellstoff wurde einer Laborendbleiche (P-Stufe) unterworfen:

10	Temperatur	:	64 °C
	Verweilzeit	:	4 h
	Stoffdichte	:	13 %
15	NaOH-Einsatz	:	0,38 %
	H ₂ O ₂ -Einsatz	:	0,38 %

Fertigstoffdaten:

20	Kappazahl	:	0,72
	Weißgehalt	:	90,0 %
25	Viskosität	:	20,8 mPas

Patentansprüche

- 30 1. Verfahren zum chlorfreien Bleichen von Kunstfaserzellstoff mit Ozon nach einem dreistufigen Verfahren, bestehend aus einer Sauerstoffbleiche, die gegebenenfalls mit einer Wasserstoffperoxidbleiche kombiniert ist (EOP-Stufe), einer Ozonbleiche (Z-Stufe) und einer Peroxidbleiche (P-Stufe), dadurch gekennzeichnet, daß der Restsauerstoffgehalt der Abluft der Z-Stufe in der EOP-Stufe vollständig zur Reaktion gebracht wird und daß das Abwasser der Z-Stufe, dessen pH-Wert vorzugsweise unter 3 liegt, zur
35 Verdünnung zwischen EOP- und Z-Stufe und/oder zur Entaschung des Zellstoffs nach der Bleiche eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur, der NaOH-Einsatz und das O₂/H₂O₂-Verhältnis in der EOP-Stufe so geregelt werden, daß der Sauerstoffverbrauch bei konstantem
40 Umsatz auf den Rest-Sauerstoffgehalt der Abluft der Z-Stufe abgestimmt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der EOP-Stufe 70 -100 °C, vorzugsweise 75 °C, beträgt.
- 45 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die NaOH-Konzentration der EOP-Stufe zwischen 2,5 - 5 Masse-%, bezogen auf Zellstoff, atro gebleicht, beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration von O₂ im Gemisch O₂ - H₂O₂ der EOP-Stufe 50 - 100 Masse-% und die Konzentration von H₂O₂ 0 - 50
50 Masse-% beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Z-Stufe mit einem O₂/O₃-Gemisch mit maximal 10 Masse-% O₃ betrieben wird.
- 55 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Z-Stufe 40 - 70 °C, vorzugsweise 50 - 60 °C, beträgt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y,A	US-A-4 619 733 (KOOI, BOON-LAM) * Spalte 4, Zeilen 30 - 49; Anspruch 1 * - - -	1,3,4,7	D 21 C 9/153 D 21 C 9/10
Y	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY. vol. 52, no. 1, Juli 1981, APPLETON US Seite 70 Christensen,P.K. et al.: "Bleaching of sulfite pulp with oxygen and ozone." * Zusammenfassung 475 * - - -	1	
A	US-A-4 372 812 (INTERNATIONAL PAPER COMPANY) * Spalte 5, Zeilen 53 - 63; Ansprüche 1-3 * - - - - -	1,3,4,7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 21 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	16 Mai 91	BERNARDO NORIEGA F.	
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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	