(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 441 113 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **28.09.94**

(51) Int. Cl.[5]: **D21C 9/153**, D21C 9/10

(21) Anmeldenummer: **90890348.7**

(22) Anmeldetag: **20.12.90**

(54) **Verfahren zum chlorfreien Bleichen von Zellstoff.**

(30) Priorität: **07.02.90 AT 261/90**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.08.91 Patentblatt 91/33

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.09.94 Patentblatt 94/39

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

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 372 812
US-A- 4 619 733

ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY. vol. 52, no. 1, Juli1981, APPLETON US Seite 70 Christensen,P.K. et al.: "Bleaching of sulfite pulpwith oxygen and ozone."

(73) Patentinhaber: **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)

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 0 441 113 B1

Beschreibung

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

Da Chlor ein giftiges, schwer kontrollierbares Gas ist, und chlorhältige 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-A 4 216 054 bekannt. Hier wird Douglasfichtenzellstoff mit relativ schlechtem Ergebnis (Weißgrad 74,6) gebleicht.

Die CA-A 11 03 409 beschreibt ein Bleichverfahren, das drei Ozonstufen in Serie verwendet und das ozonhältige Restgas aus der 3.Ozonbleichstufe in die 1. Ozonbleichstufe einbringt, um den restlichen Ozongehalt auszunutzen. 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 Zellstoffs 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 Zellstoffs 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 im Gemisch O_2 - H_2O_2 der EOP-Stufe höchstens ebensoviel H_2O_2 wie O_2, bezogen auf die Masse, vorliegt

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 Zellstoff zur Herstellung von Kunstfasern 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 Zellstoff zur Herstellung von Kunstfasern die Kappa-Zahl herabzusetzen. Der Kappa-Wert des Zellstoffes zur Herstellung von Kunstfasern 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.

Wird die Z-Stufe als LC-Prozeß gefahren, so sind 0,5 - 10% O_3 in O_2 ausreichend. Die geringe O_3-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.

Die P-Stufe, die der Z-Stufe folgt, ist ebenfalls der Temperatur der Vorstufe angepaßt, sie verlauftzwischen 60 - 70 °C und benötigt weniger H_2O_2 als üblich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung noch näher erläutern.

Beispiel 1

Sortierter Buchen-Zellstoff zur Herstellung von Kunstfasern ungebleicht mit einer Kappazahl von 5,2, einer Viskosität von 24,5 mPas und einem Weißgehalt Elrepho von 55,6 wird einer dreistufigen Bleiche unterzogen.

1.Bleichstufe (EOP)

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 H_2O_2 versetzt

und zu einer MC-Pumpe (Mittelkonsistenzpumpe) geführt. Druckseitig der MC-Pumpe wurden 5,5 Nm^3 Abgas pro t Zellstoff atro gebleicht der O_3-Stufe, welche auf 7 bar komprimiert wurden, über eine Fritte zugeführt. Bei einem Anteil von ca. 95% O_2 im Gas entspricht dies einer O_2-Zugabe von 7,5 kg O_2 pro t Zellstoff.

Die Stoffsuspension wurde anschließend in einem "High-Shear"-MC-Mixer behandelt. In diesem Mixer wurden nochmals 5,5 Nm^3 Abgas aus der Z-Stufe zugeführt.

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 m^3/t Zellstoff) wurde im Gegenstrom gemeinsam mit weiteren 3,3 m^3 Frischwasser über Waschrohre 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)

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 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.

3. Bleichstufe (P)

Die 3.Stufe erfolgt unter Zugabe von 4 kg NaOH/t Zellstoff und 7 kg H_2O_2 (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 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

Beispiele 2 und 3

Im Labor wurde eine kontinuierliche Versuchsapparatur zur O_3-Bleiche betrieben, wobei über einen Injektor O_3-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.

	Beispiel 2	Beispiel 3
ROHSTOFFDATEN		
(Buchen-Kunstfaserzellstoff)		
Weißgrad	52,8 %	58,3 %
Viskosität	26,4 mPas	23,9 mPas
Kappazahl	8,o5	5,85
Alpha-Cellulosegehalt	89,4 %	89,6 %
1. BLEICHSTUFE		
Temperatur	85 °C	73 °C
NaOH-Einsatz	4o kg/t Z. atro gebl.	3o kg/t Z.
O_2-Einsatz	18 kg/t	12 kg/t
H_2O_2-Einsatz	6,3 kg/t	5,o kg/t
Verweilzeit	3 h	3 h
Stoffdichte	14 %	14 %

ZELLSTOFFDATEN nach der 1. BLEICHSTUFE		
Kappazahl	2,2	2,4
Weißgehalt	74,2 %	75,1 %
Viskosität (TAPPI)	25,2 mPas	22,8 mPas
2. BLEICHSTUFE		
Temperatur	5o °C	5o °C
pH	2,8	2,8
O_3-Einsatz	1,85 kg/t	1,3 kg/t
Stoffdichte	2 %	2 %
ZELLSTOFFDATEN nach der 2. BLEICHSTUFE		
Kappazahl	o,85	1,1
Viskosität	22,8 mPas	21,4 mPas
3. BLEICHSTUFE		
Temperatur	64 °C	66 °C
Verweilzeit	4 h	4 h
Stoffdichte	13 %	13 %
NaOH-Einsatz	o,35 %	o,6 %
H_2O_2-Einsatz	o,35 %	o,6 %
FERTIGSTOFFDATEN		
Kappazahl	o,7o	o,7o
Weißgehalt	9o,1 %	89,8 %
Viskosität	22,2 mPas	2o,9 mPas
Alpha-Cellulosegehalt	9o,8 %	9o,6 %

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)

Dieser wurde abgepreßt auf 20% Stoffdichte und mit verdünnter Schwefelsäure auf 11% Stoffdichte verdünnt, sodaß der pH-Wert 2,9 betrug.

In einem "High-Shear"-Mixer wurde diese Zellstoffsuspension fluidisiert und komprimiertes O_3-hältiges Sauerstoffgas eingedrückt.

Die Mischzeit betrug 15 s, die Reaktionszeit 180 s, der O_3-Druck 5,1 bar, die Temperatur 50 °C.

Der spezifische O_3-Einsatz lag bei 1,50 g O_3/kg Zellstoff atro gebleicht, der O_3-Verbrauch bei 1,40 g.

Die Analysendaten des dabei erhaltenen Zellstoffes waren:

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

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

Temperatur	64 °C
Verweilzeit	4 h
Stoffdichte	13 %
NaOH-Einsatz	0,38 %
H_2O_2-Einsatz	0,38 %

Fertigstoffdaten	
Kappazahl	0,72
Weißgehalt	90,0 %
Viskosität	20,8 mPas

Patentansprüche

1. Verfahren zum chlorfreien Bleichen von Zellstoff zur Herstellung von Kunstfasern mit Ozon nach einem dreistufigen Verfahren, bestehend aus einer Sauerstoffbleiche, einer Ozonbleiche (Z-Stufe) und einer Peroxidbleiche (P-Stufe), wobei die Abluft der Z-Stufe der Sauerstoffbleiche zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffbleiche mit einer Wasserstoffperoxidbleiche kombiniert ist (EOP-Stufe), 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.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 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.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der EOP-Stufe 70 -100 °C, vorzugsweise 75 °C, beträgt.

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 im Gemisch O_2-H_2O_2 in der EOP-Stufe höchstens ebensoviel H_2O_2 wie O_2, bezogen auf die Masse, vorliegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Z-Stufe mit einem O_2/O_3-Gemisch mit maximal 10 Masse-% O_3 betrieben wird.

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.

Claims

1. Method for the chlorine-free bleaching of cellulose for the manufacture of artificial fibres, with ozone according to a three-stage method, consisting of acid bleaching, ozone bleaching (Z-stage) and peroxide bleaching (P-stage), in which the spent air of the Z-stage is supplied to the acid bleaching, characterised in that the acid bleaching is combined with a hydrogen peroxide bleaching (EOP stage),

that the remaining acid content of the spent air of the Z- stage is completely reacted and that the effluent from the Z-stage, the pH value of which preferably lies below 3, is used for dilution between EOP- and Z-stages and/or for the removal of ash from the cellulose after bleaching.

2. Method according to claim 1, characterised in that the temperature, the use of NaOH and the O_2/H_2O_2 ratio are controlled in the EOP-stage such that the consumption of acid during constant conversion is checked against the remaining acid content of the spent air of the Z-stage.

3. Method according to claim 2, characterised in that the temperature of the EOP-stage amounts to 70-100 °C, preferably 75 °C.

4. Method according to claim 2 or 3, characterised in that the NaOH concentration of the EOP-stage amounts to between 2.5-5% by mass, with respect to cellulose, atro bleached.

5. Method according to one of claims 1 to 4, characterised in that in the O_2-H_2O_2 mixture in the EOP-stage, at most as much H_2O_2 as O_2, with respect to mass, is present.

6. Method according to one of claims 1 to 5, characterised in that the Z-stage is carried out with a O_2/O_3-mixturewhich contains in maximum 10% by mass O_3.

7. Method according to one of claims 1 to 6, characterised in that the temperature of the Z-stage amounts to 40-70 °C, preferably 50-60 °C.

Revendications

1. Procédé de blanchîment, en l'absence de chlore, de cellulose, pour l'obtention de fibres artificielles avec de l'ozone consistant en trois étapes, à savoir un blanchîment à l'oxygène, un blanchîment à l'ozone (étape Z) et un blanchîment au peroxyde (étape P), l'effluant gazeux de l'étape Z étant amené à l'étape de blanchîment à l'oxygène, caractérisé en ce que le blanchîment à l'oxygène est combiné avec un blanchîment au peroxyde d'hydrogène (étape EOP), en ce que la totalité de la teneur en oxygène résiduel de l'effluent gazeux de l'étape Z est amenée à réagir intégralement dans l'étape EOP, et en ce que l'effluent de l'étape Z, dont le pH est de préférence inférieur à 3, est utilisé pour une dilution opérée entre l'étape EOP et l'étape Z et/ou pour l'épuration de la cellulose après l'étape de blanchîment.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température, la quantité de NaOH ajoutée et les proportions O_2/H_2O_2 dans l'étape EOP sont réglées de façon à ce que la consommation d'oxygène soit déterminée, dans le cas d'un processus constant, sur la teneur en oxygène résiduel de l'effluent gazeux de l'étape Z.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la température de l'étape EOP est de 70 °C à 100 °C, de préférence de 75 °C.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la concentration en NaOH de l'étape EOP est comprise entre 2,5 et 5% massique, exprimé par rapport à la masse de cellulose sèche blanchie.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on a dans le mélange O_2/H_2O_2 de l'étape EOP, au plus autant de H_2O_2 que de O_2, exprimé en proportions massiques.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape Z est mise en oeuvre avec un mélange O_2/O_3 contenant au maximum 10% en masse de O_3.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la température de l'étape Z est de 40 °C à 70 °C, de préférence de 50 °C à 60 °C.