

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 816 558 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.01.1998 Patentblatt 1998/02

(51) Int. Cl.⁶: D21C 9/147

(21) Anmeldenummer: 97108991.7

(22) Anmeldetag: 04.06.1997

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

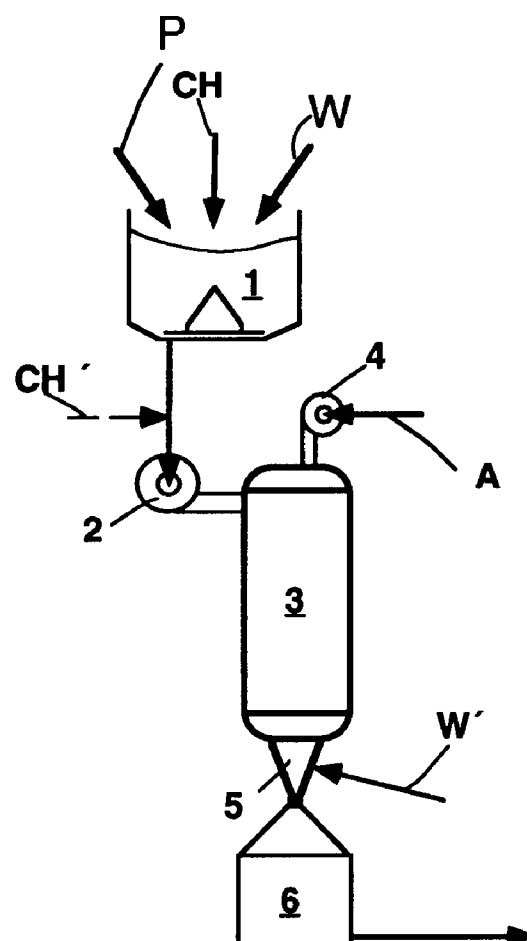
(71) Anmelder:
Voith Sulzer Stoffaufbereitung GmbH
88191 Ravensburg (DE)

(30) Priorität: 29.06.1996 DE 19626200

(72) Erfinder: Gehr, Volker, Dr.
88255 Baienfurt (DE)

(54) Verfahren zur Erhöhung des Weissgrades von Papierfaserstoff

(57) Das Verfahren dient zum Bleichen von Papierfaserstoff (P), der als wässrige Suspension mit mindestens 5 % Trockengehalt vorliegt. Dazu werden sowohl Bleich-Chemikalien (CH, CH') eingesetzt als auch molekularer Sauerstoff. Letzterer wird dem Papierfaserstoff in einem Gas (A), vorzugsweise Luft, unter Druck zugeführt.



EP 0 816 558 A1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erhöhung des Weißgrades von Papierfasern gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Ein ähnliches Verfahren ist z.B. aus der EP 0 557 651 A1 bekannt. In dieser Publikation findet es bei der Aufbereitung von gemischtem Altpapier Anwendung. Altpapier wird eingedickt und bei erhöhter Temperatur mit molekularem Sauerstoff und Peroxid behandelt. Dadurch werden die an sich bekannten chemischen Umsetzungen veranlaßt, bei denen insbesondere das Lignin von den Fasern gelöst wird. Nach dem Ausblasen aus dem Druckraum wird dann der gebleichte Stoff gewaschen. Das in Lösung gebrachte Lignin wird mit dem Waschwasser entfernt. Mit Hilfe eines solchen Verfahrens soll und kann der Weißgrad des Papierstoffes gesteigert werden, d.h., daß das später daraus erzeugte Papier möglichst weiß sein soll.

Aus einer anderen Patentschrift, der US 5,211,809, ist ein Altpapierbleichverfahren bekannt, bei dem ebenfalls elementarer Sauerstoff eingesetzt wird. Das Verfahren arbeitet jedoch ausschließlich mit intensiver chemischer Einwirkung auf den Stoff, und zwar einer gezielt herbeigeführten chemischen Reaktion zwischen den enthaltenen Farbstoffen und dem Sauerstoff. Das heißt, daß es sich hier um eine Entfernung bzw. Reduzierung von Farbstoffen handelt.

In der DE-AS 19 54 267 wird ein Verfahren zur Delignifizierung von zellulosehaltigem Material beschrieben, bei dem durch Abbau und Herauslösen von Lignin Zellstoff hergestellt werden soll. Dazu wird eine Delignifizierungsstufe mit einer alkalischen Extraktion vorgeschlagen, deren Wirkung durch O₂ oder Luft verbessert wird. Weiterhin wird eine Mg-Verbindung zugegeben, die die Kohlenhydrate, also die Zellulose vor dem Kettenabbau schützt und dadurch Festigkeitseinbußen des erzeugten Zellstoffes verhindert. Ein signifikanter Weißgradanstieg ist durch dieses Verfahren nicht erzielbar, allenfalls eine Vorbereitung für eine nachfolgende weißgraderhöhende Bleiche. Bleichen und Delignifizieren sind unterschiedliche chemische Prozesse mit unterschiedlichen Wirkungen und Parametern, auch wenn bei etwas nachlässigem Sprachgebrauch der Begriff "Bleichen" gelegentlich für Delignifizieren verwendet wird.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, mit dem der Weißgrad mit relativ geringem Aufwand gesteigert werden kann. Dabei soll sowohl die Aufbereitung von bedrucktem, gemischtem Altpapier zu weißern und melierungsfreien Papier verbessert werden können als auch die Bleiche von Primärfaserstoffen. Die Betriebssicherheit soll möglichst hoch sein.

Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 genannten Maßnahmen gelöst.

Weil zum Bleichen kein reiner gasförmiger Sauerstoff benötigt wird und die Kosten für den Sauerstoff praktisch entfallen, kann das Verfahren erheblich verbil-

ligt werden. Es ist lediglich ein Kompressor für die Komprimierung der Luft erforderlich. Vorteilhaft ist auch, daß der Papierfaserstoff zumeist schon Luft enthält, die bei der Bleichreaktion zur Verfügung steht.

Natürlich würde auch der Einsatz von reinem Sauerstoff gute Ergebnisse bringen, aber ein Gasgemisch von Inertgas und Sauerstoff - wie z.B. Luft - unter erhöhtem Druck kann die gestellte Aufgabe zumeist ebenfalls gut lösen und erlaubt daher eine besonders wirtschaftliche Verfahrensweise. Neben den deutlich geringeren Kosten ist bei der Verwendung eines solchen Gasgemisches auch die Explosionsgefahr geringer als mit reinem Sauerstoff. Gerade dieser letztgenannte Vorteil kann bei Altpapieranlagen mit dem bekanntlich rauen Betrieb, der vom Umgang mit dem heterogenen Rohstoff geprägt wird, von großem Nutzen sein.

Die Unteransprüche beschreiben besonders vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens. Dabei können verschiedene Richtungen verfolgt werden. Bekanntlich ändern sich in dem Stoffdichtebereich oberhalb von 5 % die Fließeigenschaften des Faserstoffs beträchtlich, je nach dem wie die Stoffdichte für den Bearbeitungsprozeß gewählt wird. Dabei wird z.B. der Bereich zwischen ca. 5 und 12 % oft als Mittelstoffdichtebereich und der darüber als Hochstoffdichte oder Hochkonsistenzbereich bezeichnet. Es gibt einige Hinweise, daß der Mittelstoffdichtebereich für das erfindungsgemäße Verfahren besondere Vorteile bringt, da die Fließeigenschaften noch relativ gut sind, wobei bereits eine hohe Massenkonzentration im Bleichgefäß möglich ist. Mit Bleichgefäß ist der Reaktor gemeint, in dem der unter Druck stehende Faserstoff mit den Bleich-Chemikalien und dem o.g. Gasgemisch reagiert.

Auch die Verweilzeit, in der der Bleichvorgang abläuft, hat Einfluß auf den Effekt des Verfahrens. Bei welcher konkreten Zeit das Verfahren optimal abläuft, hängt selbstverständlich von einer Vielzahl von Randbedingungen ab. Oft ist es auch ein wirtschaftlicher Kompromiß, da lange Verweilzeiten zwar den Effekt verbessern können, aber auch große Reaktionsgefäße erfordern.

Die Erfindung wird erläutert anhand einer Zeichnung, die eine einfache Anlage zur Durchführung des Verfahrens schematisch darstellt. Dieses Schema und die Versuchsparameter, nach denen das Verfahren sehr gut und effektiv durchgeführt werden kann, werden im folgenden beispielhaft erklärt:

Altpapier P wird in heißem Wasser W suspendiert und bei einer Stoffdichte von ca. 12 % in einem Mischgerät 1 mit Chemikalien CH, das sind hier 1 % Peroxid, 1 % NaOH und weitere Hilfschemikalien, vermischt. Anschließend wird die Suspension mit einer Mittelstoffdichtepumpe 2 in das unter Druck stehende Reaktionsgefäß 3 gefördert. Werden die Chemikalien CH unmittelbar vor der Mittelstoffdichtepumpe 2 zugegeben, kann diese auch als Mischpumpe fungieren. Das Reaktionsgefäß 3, in dem der Stoff etwa 15 Minuten verweilen kann, ist als aufwärts durchflossener

Reaktionsturm ausgeführt. In dieses Gefäß wird erhitzte Raumluft A bei 80° Celsius mit einem Druck von 1,4 bar absolut durch ein Gebläse 4 eingeblasen, und zwar in einer solchen Menge, daß auch innerhalb des Reaktionsturms dieser Druck aufrechterhalten wird. 5 Durch eine Ausblasöffnung 5 gelangt der so behandelte Faserstoff nach der bereits erwähnten Verweilzeit von ca. 15 Minuten in ein Auffanggefäß 6, wobei er mit Wasser W' verdünnt wird.

Das Anlagenschema zeigt nur den eigentlichen Bleichabschnitt. Je nach eingesetztem Rohstoff und Anforderungen ist eine Vielzahl von weiteren Verfahrensschritten davor und danach notwendig, z.B. um bedrucktes und/oder gefärbtes Altpapier zu einer weißen Qualität aufzubereiten. Zudem müssen in vielen Fällen Störstoffe entfernt werden, die nicht gebleicht werden können oder sollen. 10

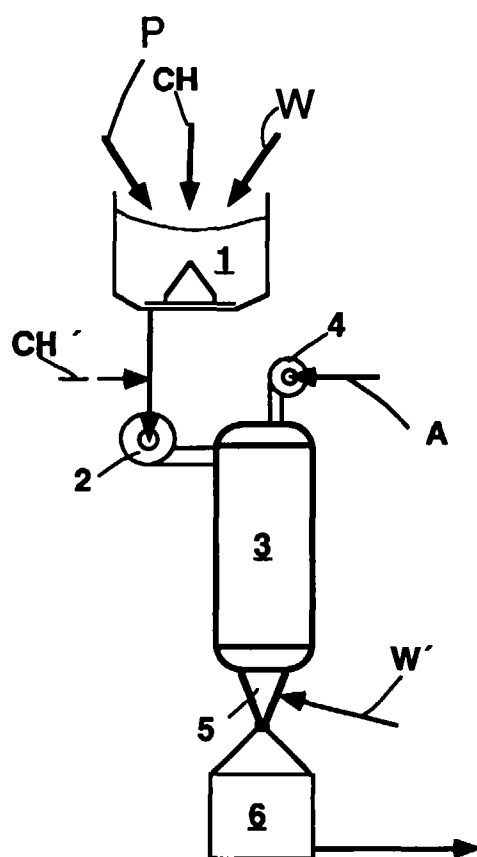
Selbstverständlich ist bei der Vielzahl möglicher Anwendungsfälle und unterschiedlicher ökonomischen Betrachtungen auch eine andere Ausgestaltung des Bleichverfahrens selbst denkbar. Dabei kann die allgemein bekannte Tatsache eine Rolle spielen, daß erhöhte Temperaturen den chemischen Effekt beträchtlich beschleunigen. Ähnliches gilt für den Druck, da sich dadurch der Partialdruck des Gasgemisches und des darin befindlichen Sauerstoffes und somit das Angebot an Sauerstoff-Molekülen erhöhen läßt. Im allgemeinen kann auch eine angehobene Alkalität, etwa pH 12 und mehr, den Effekt positiv beeinflussen, wobei allerdings auch berücksichtigt werden muß, daß einige Papierfasern durch zu hohe Alkalität vergilben können. 20

Wird der Bleichprozeß bei einem Trockengehalt über 15 % durchgeführt, muß in der Regel eine davorliegende Eindickstufe verwendet werden. 25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung des Weißgrades von sich in wässriger Suspension mit mindestens 5 % Trockengehalt befindendem Papierfaserstoff (P) unter Verwendung von oxidierenden Bleich-Chemikalien (CH, CH'), bei dem die Bleichwirkung durch molekularen Sauerstoff weiter erhöht wird und der Bleichprozeß bei einem Überdruck von mindestens 0,1 bar stattfindet, 40
dadurch gekennzeichnet,
daß der molekulare Sauerstoff aus einem Gas (A) stammt, das zu höchstens 50 % aus Sauerstoff besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Gas (A) Luft ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, 55
dadurch gekennzeichnet,
daß das Gas (A) dem Papierstoff zugeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Überdruck beim Bleichprozeß durch die Zuführung des Gases (A) erzeugt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Bleich-Chemikalien (CH, CH') Peroxid enthalten.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Bleichdauer, bei der der Papierfaserstoff (P) unter Überdruck steht, mindestens 10 Minuten beträgt. 15
7. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Absolutdruck des Bleichprozesses mindestens 1,5 bar beträgt.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Papierfaserstoff (P) während des Bleichprozesses einen Trockengehalt zwischen 5 und 12 % aufweist. 25
9. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Papierfaserstoff (P) während des Bleichprozesses einen Trockengehalt zwischen 12 und 40 % aufweist. 30
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Temperatur während des Bleichprozesses mehr als 60° Celsius beträgt. 35
11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Temperatur während des Bleichprozesses mehr als 100° Celsius beträgt.
12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Milieu während des Bleichprozesses mindestens pH = 10 ist. 50





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 8991

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,Y	DE 19 54 267 A (MOD0 AB) 25.Juni 1970 * Seite 5, Zeile 22 - Seite 6, Zeile 2; Anspruch 1; Beispiel 3 *	1-12	D21C9/147
Y	EP 0 165 867 A (AIR LIQUIDE) 27.Dezember 1985 Abbildung * Ansprüche 1,3-7; Beispiel 1 *	1-12	
Y	US 3 754 417 A (JAMIESON A) 28.August 1973 * Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 15 *	1-12	
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 7528 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 75-46613W XP002035552 & JP 49 101 601 A (SANYO KOKU) , 26.September 1974 * Zusammenfassung *	1-4	
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 7610 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F09, AN 76-17674X XP002035553 & JP 51 007 203 A (WATANABE S) , 21.Januar 1976 * Zusammenfassung *	1-4, 6, 10, 11	D21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 18.Juli 1997	Prüfer Naeslund, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P/MC03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 8991

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9118 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E37, AN 91-127527 XP002035554 & JP 03 064 589 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) , 19.März 1991 * Zusammenfassung *	1-8	
D,A	--- US 5 211 809 A (NADDEO RONALD C ET AL) 18.Mai 1993 das ganze Dokument		
D,A	--- EP 0 557 651 A (SCOTT PAPER CO) 1.September 1993 das ganze Dokument -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 18.Juli 1997	Prüfer Naeslund, P
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 Patendokument, 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P/MC03)