

18 Chlorfreie Bleiche

Wir unterscheiden oxidierende und reduzierende Verfahren, wobei die ersteren für Zellstoff dominieren. Während das konventionelle oxidierende Bleichmittel Chlorgas (elementares Chlor) ist, wurde dieses aus ökologischen Gründen zunehmend durch andere starke Oxidationsmittel ersetzt, die aber auch teurer sind.

Bedingt zu den chlorfreien Bleichen wird oft auch die Chlordioxidbleiche gerechnet. Man spricht hier von „Elementarchlorfrei (EC)“, sie arbeitet ohne Cl_2 mit ClO_2 (mit D- od. H-Stufe)

Ein total chlorfreies Verfahren (TCF) kommt ganz ohne aktive Chlorverbindungen aus.

Reduzierende Verfahren sind immer chlorfrei, sie werden vorwiegend für Holzstoffe eingesetzt. Dafür werden überwiegend reduzierende Schwefel-Verbindungen benutzt.

Abbildung 18-1 veranschaulicht, wie sich die Zellstoffmengen hinsichtlich der angewandten Bleiche aufteilen.

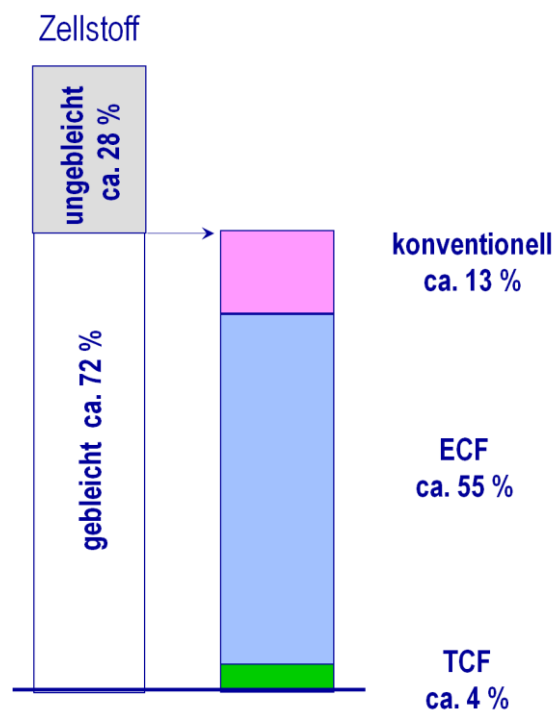


Abbildung 18-1: Aufgliederung der Zellstoffproduktion hinsichtlich der Art der eingesetzten Bleiche

18.1 Oxidierende Bleiche

Das allerälteste Bleichmittel ist aktiver Sauerstoff. Er ist das wirksame Agens der seit Urzeiten praktizierten Rasenbleiche, bei der vor allem Textilien in der Sonne auf frisch besprengten Rasen ausgelegt wurden. Der durch die Photosynthese gebildete Sauerstoff bleichte dabei Schmutz und Ligninbestandteile. Daneben entsteht durch die Sonnenbestrahlung noch etwas Ozon, das als noch stärkeres Bleichmittel wirkt.

Der molekulare Sauerstoff O_2 der Luft hat allerdings nur eine sehr geringe Bleichwirkung, sonst wäre die Welt ziemlich farblos.

Beim oxidativen Angriff entstehen zunächst durch milde Oxidation gefärbte chinoide Verbindungen. Diese instabilen Verbindungen können selbst weiter reagieren und dabei sowohl oxidierend als auch reduzierend wirken. So können diese Zwischenstufen in einer Redoxreaktion sowohl zu Disäuren oxidiert als auch zu Phenolen reduziert werden. Beide Verbindungsklassen sind nicht selbst gefärbt. Durch Weiteroxidation mit dem Bleichmittel werden ebenfalls farblose Disäuren erzeugt (Abbildung 18-2).

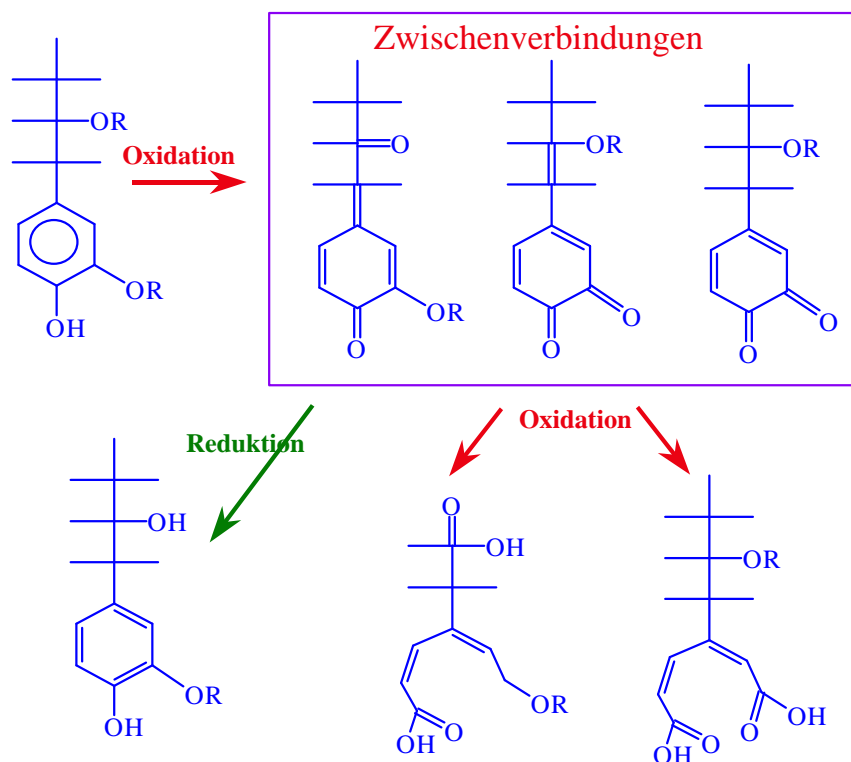


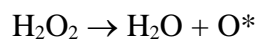
Abbildung 18-2: Reaktionen der rein oxidativen Bleiche von Lignin

18.1.1 Peroxidbleiche

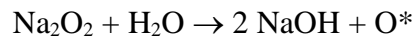
Peroxide sind die wichtigsten chlorfreien Bleichmittel. Darunter spielt das Wasserstoffperoxid (H₂O₂) die Hauptrolle. Auch das Natriumperoxid (Na₂O₂) wird häufig verwendet.

Sowohl Wasserstoffperoxid als auch Natriumperoxid sind starke Oxidationsmittel weil sie aktiven Sauerstoff produzieren. Gleichung 1 gibt die Bildung von aktivem Sauerstoff aus H₂O₂ wieder, während Gleichung 2 den analogen Vorgang für Na₂O₂ darstellt:

Gleichung 1: Wirkung von Wasserstoffperoxid



Gleichung 2: Wirkung von Natriumperoxid



Eine Peroxidbleiche wird nicht nur bei Zellstoff, sondern auch bei Holzstoff und beim Deinking benutzt. Natriumperoxid bildet in Wasser gleichzeitig Natronlauge und erzeugt das für die Peroxidbleiche erforderliche alkalische Milieu.

Neuere Forschungen zeigen, dass sich die Peroxidbleiche sehr wirksam katalysieren lässt. So wirken Cyanamid und dessen Dimeres, das Dicyanamid (Tabelle 18-1) als sehr wirksame Beschleuniger der Ligninoxidation durch Peroxid.

Tabelle 18-1: Katalysatoren für die Peroxidbleiche

Cyanamid	Dicyanamid
H ₂ N—C≡N	

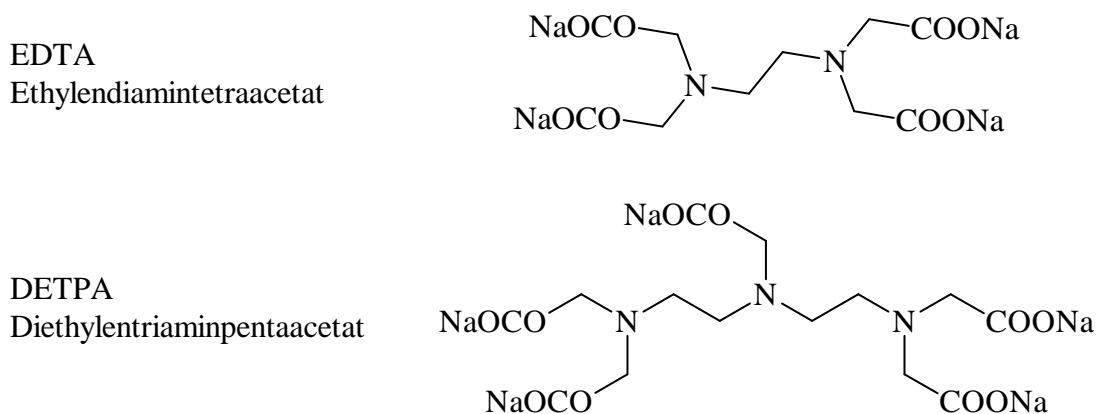
Als wirksames Agens wird die intermediäre Bildung einer Peroxiimidogruppe diskutiert, die ein noch höheres Oxidationspotential besitzt als die Persäuren.

Die Peroxide werden normalerweise im alkalischen Milieu angewandt. Natriumperoxid reagiert nach Gleichung 2 automatisch alkalisch, bei Verwendung von Wasserstoffperoxid muss zusätzlich Lauge zugesetzt werden. Alle Peroxide zersetzen sich leicht, vor allem unter der katalytischen Wirkung von Schwermetallen. Solche Schwermetalle sind vor allem in Holz und daher auch in den Holzstoffen in größeren Konzentrationen vorhanden (überwiegend Mn), geringe Mengen können auch aus den Verarbeitungsanlagen stammen. Zellstoffe weisen in der Regel weniger Schwermetalle auf, weil diese zu einem großen Teil beim Aufschluss, der Bleiche und in den

Waschstufen entfernt wurden. Besonders rein in dieser Hinsicht sind die sauer hergestellten Sulfitzellstoffe, weil die Schwermetalle im Sauern häufig gut löslich sind, während sie im alkalischen Milieu mitunter schwerlösliche Verbindungen bilden.

Wegen des Gehalts der ungebleichten Faserstoffe an Schwermetallen werden beim Einsatz von Peroxiden entweder gleichzeitig oder in einer vorhergehenden Stufe immer Komplexierungsmittel verwendet (*Tabelle 2*), die die Schwermetallionen so stark binden, dass sie nicht mehr schädlich wirken. Als solche Komplexierungsmittel dienen vor allem DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure) und EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure). Diese Komplexbildner sind allerdings schlecht biologisch abbaubar und ökologisch problematisch, so dass man ständig nach Ersatzstoffen sucht.

Tabelle 2: Komplexierungsmittel für die Peroxidbleiche



Eine sehr gute stabilisierende Wirkung auf Peroxide hat auch Wasserglas, ein lösliches Natriumsilikat (Phlegmatisierungsmittel siehe *Tabelle 18- 3*). In ähnlicher Weise wirkt Polyphosphat. Auch Magnesium als Base wirkt sich vorteilhaft auf die Peroxidbleiche aus, wobei der Mechanismus dafür noch weitgehend ungeklärt ist.

Unter nur schwach alkalischen Bedingungen kann Peroxid auch durch das in der Umwelt sehr verbreitete Enzym Katalase zersetzt werden. Dieses besteht aus Proteinmolekülen, die z.T. auch Schwermetalle eingebaut haben. Dadurch können auch die starken Komplexierungsmittel, die der Katalase das Schwermetall streitig machen, die Katalase-Aktivität hemmen. Eine andere Methode zur Desaktivierung von Enzymen benutzt bestimmte Desinfektionsmittel, z.B. Glutaraldehyd, die mit dem Eiweiß der Enzyme reagieren.

Tabelle 18- 3: Phlegmatisierungsmittel für die Peroxidbleiche

Wasserglas	$\left[\begin{array}{c} \text{Na} \quad \quad \quad \text{Na} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---O---Si---O---Si---O---Si---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
Polyphosphat	$\left[\begin{array}{c} \text{Na} \quad \quad \quad \text{Na} \quad \quad \quad \text{Na} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{---O---P---O---P---O---P---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_n$

Da Peroxid generell im alkalischen Milieu angewendet wird, lässt es sich sehr gut mit einer Alkaliextraktion verbinden.

18.1.2 Sauerstoffbleiche

Da die oxidative Ligninentfernung einen wesentlichen Schritt in der Bleiche darstellt, liegt es nahe, direkt Sauerstoff als preisgünstiges Oxidationsmittel zu verwenden. Tatsächlich greift Sauerstoff bei höherer Temperatur und bei ausreichender Konzentration das Lignin unter Bildung von kleineren Spaltstücken mit Säurefunktionen an, die sich gut in Alkalien lösen. Natürlich enthalten diese Abbauprodukte kein Chlor und sind auch weniger gefärbt als die Chlorlignine.

Ein Nachteil von Sauerstoff gegenüber Chlor ist allerdings seine viel geringere Reaktivität und Selektivität. Bei gleicher Ligninentfernung wird mehr Polysaccharid angegriffen.

Die Sauerstoffbleiche wird als Gasphasenreaktion unter geringem Überdruck im alkalischen Milieu durchgeführt. Durch den erhöhten Druck löst sich mehr Sauerstoff in der Bleichflotte und damit steigt dessen Konzentration. Als Base können sowohl Natrium als auch Magnesium eingesetzt werden.

Magnesium wirkt sich in der Regel schützend auf die Hemicellulosen und die anderen Polysaccharide aus. Es wird vermutet, dass dies damit zusammenhängt, dass das Magnesiumion mit Zuckern schwache Komplexe ausbilden kann.

Ansonsten wird Sauerstoff noch zur Verstärkung von Peroxidstufen eingesetzt.

18.1.3 Ozonbleiche

Ozon (O₃) ist neben Fluor das stärkste Oxidationsmittel. Es zerfällt leicht unter Bildung von Sauerstoff. Umgekehrt kann es aus Sauerstoff erzeugt werden, indem man auf diesen UV - Licht oder eine elektrische stille Entladung einwirken lässt.

Ozon reagiert vor allem sehr leicht mit Doppelbindungen und spaltet diese unter Bildung von Dialdehyden, Diketonen und Disäuren. Es kann auch direkt den aromatischen Ring des Lignins attackieren.

Wegen seiner hohen Wirksamkeit und Selektivität wird Ozon zunehmend in der Zellstoffbleiche verwendet. Da es bevorzugt das Lignin angreift ist auch besonders für eine erste Bleichstufe geeignet. Eine solche Stufe ist in der Regel erforderlich, wenn man hochweiße, total chlorfrei gebleichte Zellstoffe erzeugen will.

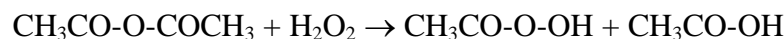
18.1.4 Peressigsäure

Peressigsäure (CH₃ CO OOH) ist ebenfalls eine Verbindung die aktiven Sauerstoff bzw. Wasserstoffperoxid abspaltet und daher als Bleichmittel wirkt. Einen Vorteil bietet diese Verbindung durch die hohe Wirksamkeit und Selektivität und die Möglichkeit, im sauren Milieu zu arbeiten. Die Handhabung ist allerdings nicht unproblematisch, da sich die Peressigsäure beim Erwärmen leicht explosionsartig zersetzt. Sie muss daher gekühlt gelagert und transportiert werden.

Im Unterschied zu den anderen peroxidischen Bleichmitteln baut die Peressigsäure Lignin auch stärker ab. Da die Bruchstücke auch eine hohe Konzentration an Carboxylgruppen enthalten, löst sich ein Großteil des Lignins. Es handelt sich also in diesem Fall vorwiegend um eine lignin-entfernende Bleiche. Analytisch wurde diese Verbindung auch zur Bestimmung der „Holocellulose“ (in erster Näherung der Gehalt an Polysacchariden) verwendet. Wird reine Peressigsäure und nicht deren Salz eingesetzt, schleppt man damit keine anorganischen Elemente in das System, wodurch ein besonders niedriger Aschegehalt erreicht wird.

Peressigsäure bildet sich durch Einwirken von Wasserstoffperoxid auf konzentrierte Essigsäure mit Schwefelsäure als Katalysator oder auf Essigsäureanhydrid (Gleichung 3)

Gleichung 3: Bildung von Peressigsäure



Im Augenblick wird Peressigsäure noch nicht sehr häufig als Bleichmittel eingesetzt, ihre Verbreitung scheint aber zuzunehmen.

18.2 Reduzierende Bleiche

Die Wirkung von Reduktionsmitteln beruht auf einem Ausbleichen der Chromophore durch Reduktion von ungesättigten zu gesättigten Bindungen. Reduktion von Chinonen zu Hydrochinonen (können durch Luftsauerstoff wieder langsam aufoxidiert werden, daher ist der Bleicheffekt teilweise nicht beständig). Daneben kann auch eine reduktive Spaltung des Lignins vorkommen. Dies führt zu einer bleibenden Entfärbung.

In der Technik steht eine Reihe von wirksamen Reduktionsmitteln zur Verfügung, das wichtigste ist Kohlenstoff (Kohle), der allerdings erst bei sehr hoher Temperatur wirkt und daher für die Zellstoff-Bleiche ungeeignet ist. Andere Reduktionsmittel müssen erst erzeugt werden und sind daher relativ teuer. Für die verschiedensten chemischen Prozesse stehen u.a. folgende Mittel zur Verfügung:

Großtechnische Reduktionsmittel

Fest unlöslich (für Faserstoffbleiche ungeeignet)	Kohlenstoff (Kohle) Unedle Metalle Hydride (sehr teuer)
Lösliche, reduzierende Salze (gut geeignet)	Reduzierende Schwefelkomplexverbindungen Bestimmte schwefel-organische Verbindungen
Reduzierende Gase	SO ₂ (gut geeignet) H ₂ (Technologie noch nicht entwickelt) CO ?

18.2.5 Reduzierende Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen

Als Bleichmittel dienen überwiegend reduzierende Schwefelverbindungen mit Oxidationszahlen 2 bis 4), in denen selbst der Schwefel auf eine höhere Oxidationszahl gehoben (Oz 4 bis 6) wird. Eine Übersicht über die reduzierenden Schwefelverbindungen und deren Oxidationsprodukte wird in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4: Reduzierende Schwefelverbindungen und deren Oxidationsprodukte

OxZ	Formel	Name (Säure; Salz)	Formel	Name (Säure; Salze)
+2	$\begin{matrix} \text{O} & 2- \\ & \\ \text{S} & \\ & \\ \text{O} & \end{matrix}$	Sulfoxylsäure; Sulfoxylate	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} & 2- \\ & & \\ \text{S} & \text{S} & \\ & & \\ \text{O} & \text{O} & \end{matrix}$	Dithionige Säure; Dithionite
+3			$\begin{matrix} \text{O} & 2- \\ & \\ \text{S} & \text{S} & \text{O} \\ & & \\ \text{O} & & \end{matrix}$	Thioschwefelsäure; Thiosulfate
+4	$\begin{matrix} \text{O} & 2- \\ & \\ \text{O} & \text{S} \\ & \\ \text{O} & \end{matrix}$	Schwefelige Säure; Sulfite	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} & 2- \\ & & \\ \text{S} & \text{O} & \text{S} \\ & & \\ \text{O} & & \end{matrix}$	Dischwefelige Säure; Disulfite
+5			$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} & 2- \\ & & \\ \text{O} & \text{S} & \text{S} & \text{O} \\ & & & \\ \text{O} & & & \end{matrix}$	Dithionsäure; Dithionate
+6	$\begin{matrix} \text{O} & 2- \\ & \\ \text{O} & \text{S} & \text{O} \\ & & \\ \text{O} & & \end{matrix}$	Schwefelsäure; Sulfate	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} & 2- \\ & & \\ \text{O} & \text{S} & \text{O} & \text{S} & \text{O} \\ & & & & \\ \text{O} & & & & \end{matrix}$	Dischwefelsäure; Disulfate

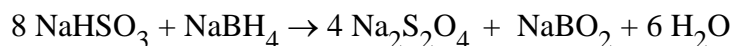
↑
Steigende Reduktionswirkung

Baustein 18: Chlorfreie Bleiche

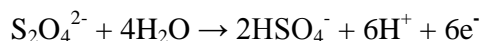
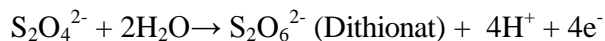
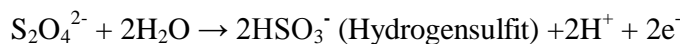
Bei Sulfiten bzw. SO_2 sind die wirksamen Produkte Natriumsulfit und Natriumhydrogensulfit.

Ein sehr wichtiges reduzierendes Bleichmittel ist Dithionit, heute fast ausschließlich als Na-Salz, früher auch als Zn-Salz eingesetzt.

Herstellung durch Reduktion von Sulfit mit Natriumborhydrid:



Reaktionen bei der Bleiche:



Die Gleichungen beschreiben das, was mit dem Dithionit geschieht. Wenn es reduziert, wird der Schwefel von Dithionit (Oxidationszahl des Schwefels 3) auf Sulfit (OZ 4), Dithionat (OZ 5) oder Sulfat (OZ 6) aufoxidiert. Dabei wird jeweils die entsprechende Anzahl von Elektronen und Protonen frei (Dies entspricht der Bildung von reaktivem Wasserstoff). Der Wasserstoff addiert sich an Doppelbindungen von Chromophoren im Lignin, wodurch dieses entfärbt wird (Verschiebung der Absorption ins unsichtbare UV).

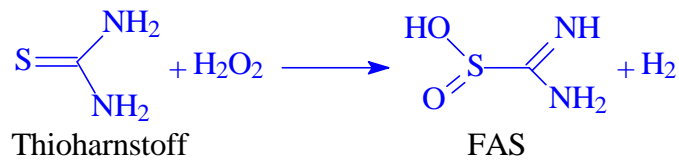


Anwendung überwiegend im sauren Milieu (teilweise bei Altpapier auch neutral).

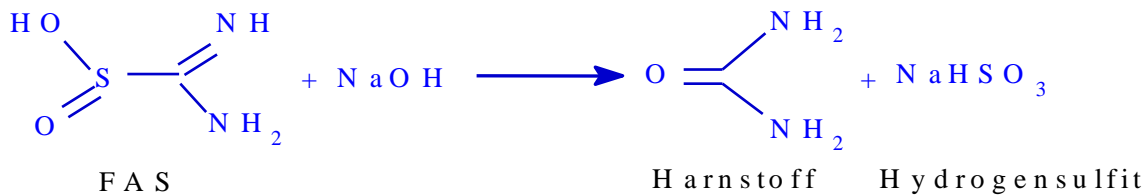
18.2.6 Formamidinsulfinsäure (FAS)

Ein besonderes reduzierendes Bleichmittel ist Formamidinsulfinsäure (FAS)

Herstellung:



Es wirkt direkt reduzierend und gibt auch wirksame Zersetzungsprodukte:



Zerstört auch Chromophore reduktiv z.B. auch Farbstoffe (Anwendung in der Textilentfärbung). Diese sind nicht reversibel oxidierbar.

18.3 Technologische Aspekte der Bleiche

Die Bleiche selbst wird in der Regel in einfachen Bleichtürmen durchgeführt, in denen sich das Bleichgut (wässrige Zellstoffsuspension) entweder von oben nach unten oder in umgekehrter Richtung bewegt und gegenläufig vom Bleichmittel durchströmt wird.

18.3.7 Rolle der Stoffdichte

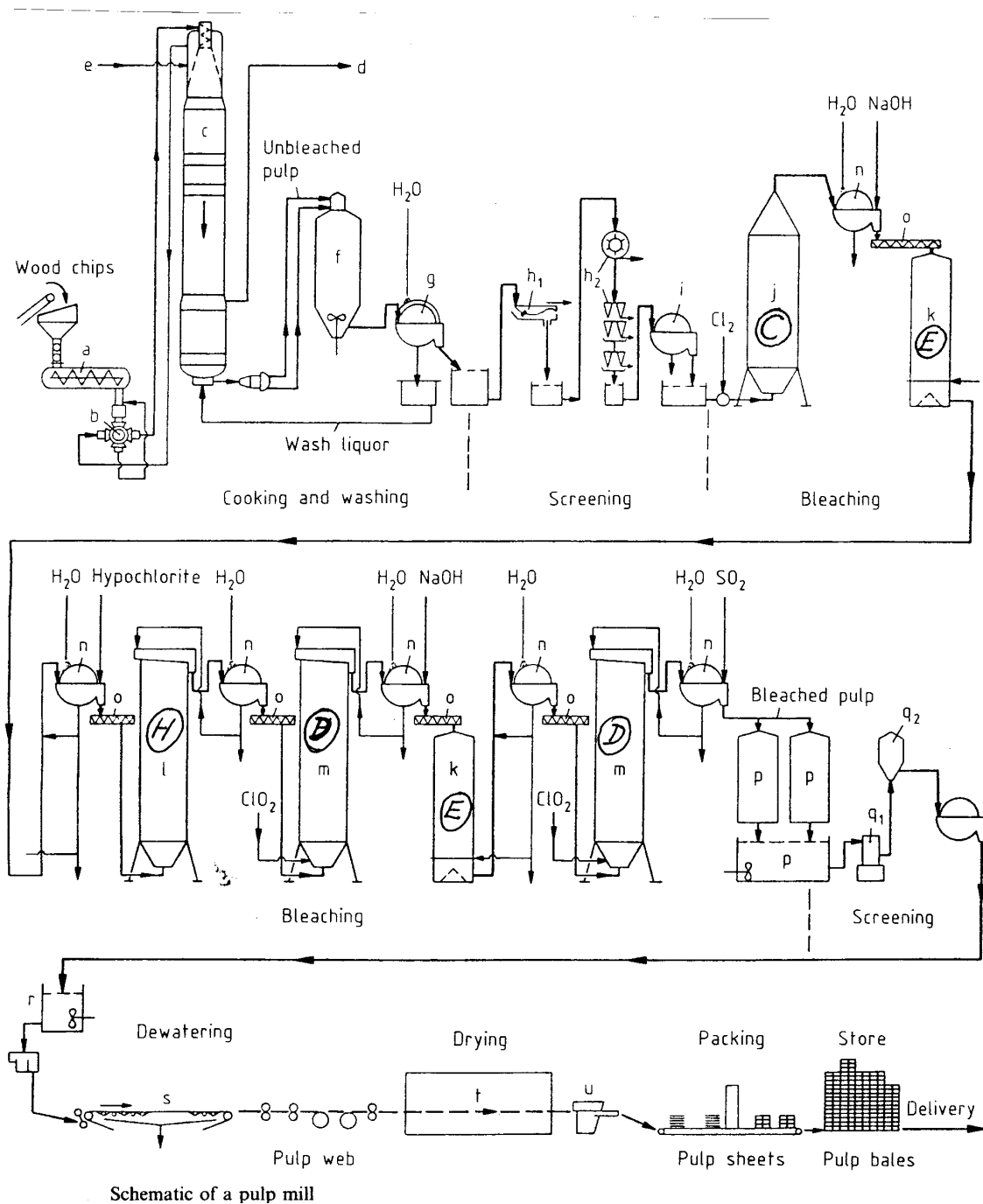
Da im System immer auch Wasser vorhanden ist, löst sich das aktive Bleichmittel zuerst im Wasser und wird dadurch verdünnt. Für die Bleichwirkung ist nun die Konzentration des Bleichmittels in der wässrigen Phase maßgebend, die bei gleicher Gesamtmenge umso höher ist, je weniger Wasser vorhanden ist. Für die chemische Wirkung ist also eine möglichst hohe Konsistenz (prozentualer Anteil an Fasermasse im wässrigen Faserbrei) anzustreben. Allerdings sind einer Erhöhung der Konsistenz Grenzen gesetzt, weil der Faserbrei umso schwieriger gehandhabt werden kann, je geringer dessen Wassergehalt ist (siehe Tabelle 18- 5). Sehr wichtig ist auch, dass die Chemikalien vor der Bleiche gleichmäßig eingemischt und verteilt werden. Dazu sind, insbesondere bei hoher Konsistenz, spezielle Mischaggregate notwendig.

Tabelle 18- 5: Technische Varianten der Bleiche

<i>Verfahrenstyp</i>	<i>Konsistenz (Menge Zellstoff in Gesamtfüllmenge)</i>	<i>Handling</i>
<i>Niedrigkonsistenz</i>	1 -6 % normale Suspension	normal verdünnbar, pumpbar
<i>Mittelkonsistenz</i>	6 - 20% dicker Faserbrei	durch Filtern aufkonzentriert; mit Spezialpumpen pumpbar
<i>Hochkonsistenz</i>	20-40% feste, krümelige Fasermasse	Herstellung durch Presseneindicker nicht pumpbar, Druckluftförderung, Förderbänder, Schraubenförderer
<i>Gasphase</i>	> 40% „trockene“ Fasermasse	Herstellung durch Presseneindicker nicht pumpbar, Druckluftförderung, Förderbänder

18.3.8 Technische Anlagen für die Bleiche

Bei einer Bleichanlage wechseln Bleich- und Extraktionstürme mit Waschanlagen (Band oder Trommelwäschern) ab. Abbildung 18- 3 zeigt eine komplette Zellstoffanlage mit einer klassischen Bleichsequenz.



Baustein 18: Chlorfreie Bleiche

Abbildung 18- 3: Zellstoffanlage mit konventioneller Bleiche CEHDED
 C: Kocher; j-m: Bleichtürme; n: Waschfilter

Deutlich einfacher sind in der Regel Anlagen für die Bleiche von Holzstoffen. Für den Einsatz in der Hochkonsistenzbleiche muss der Faserstoff zuerst entwässert werden. Abbildung 18- 4 zeigt eine zweistufige Anlage für die Holzstoffbleiche.

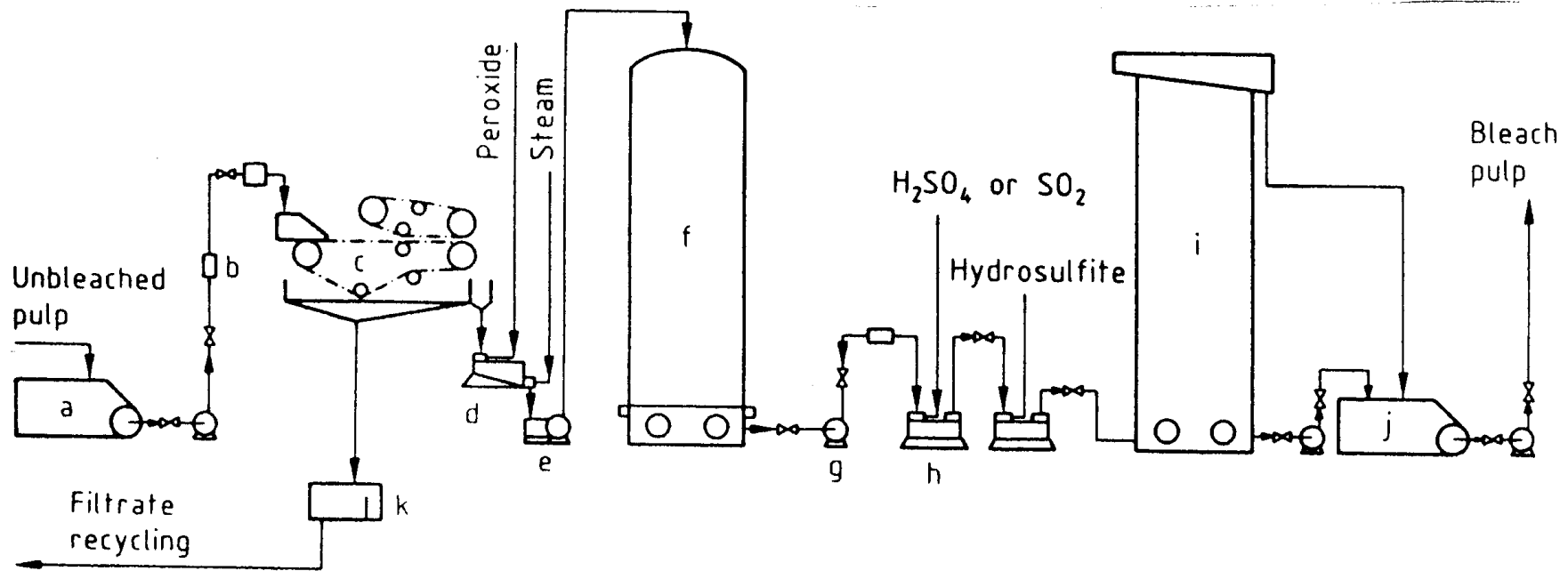


Abbildung 18- 4: Zweistufenbleiche für Holzstoff Peroxid/Sulfit
f: Hochkonsistenz Turm für Peroxid; i: Mittelkonsistenzturm für Sulfit