

44B

**NEDERLANDS PROEFSTATION VOOR STROVERWERKING  
TE GRONINGEN**

VERGELIJKENDE BLEKINGEN VAN NATRIUMSULFIETCELSTOF MET NATRIUMHYPOCH-  
LORIET EN CHLOORDIOXYDE.

door C. bekkers,

GRONINGEN, 14 September 1955.

2284428

VERGELIJKENDE BLEKINGEN VAN NATRIUMSULFIETCELSTOF MET NATRIUMHYPOCHLORIET EN CHLORDIOXYDE.

door C. Bekkers.

Litt: The Paper Industry 36, 998(1955) W. Howard Rapson. Chlorine Dioxide Bleaching of Chemical Pulps.

In bovenstaand artikel wordt een uiteenzetting gegeven over het bleken van celstof met chloordioxyde. Dit wordt vooral in Zweden en Amerika reeds vrij veel toegepast.

Chloordioxyde is slechts beperkt oplosbaar in water. Bij een lage temperatuur en een hoge vlotverhouding geeft dit weinig moeilijkheden. Daar echter bij een hogere temperatuur de helderheid aanmerkelijk toeneemt, en daar, wegens economische redenen (brandstofverbruik) de vlotverhouding dan lager moet zijn, is er bij deze hogere temperaturen niet voldoende water aanwezig om het chloordioxyde-gas in oplossing te houden, temeer omdat door de verhoging van de temperatuur de oplosbaarheid afneemt. Om nu te voorkomen, dat er  $\text{ClO}_2$  zou ontsnappen, gebruikt men bij laboratoriumproeven de volgende methode:

De benodigde hoeveelheid celstof wordt in een polytheen-zak gebracht. De zak wordt van boven met een elastiekje gesloten, nadat de lucht er zo veel mogelijk uit is verwijderd. Nu wordt met een pipet de benodigde hoeveelheid  $\text{ClO}_2$ -oplossing toegevoegd, waarna de zak weer onmiddellijk luchtdicht wordt afgesloten, om ontsnapping van het  $\text{ClO}_2$ -gas te voorkomen. De celstof en de vloeistof worden met de hand gemengd en gekneed. De zak met inhoud kan dan (eventueel verzwaard) in een bad van de vereiste temperatuur worden gelegd. Af en toe wordt hij er uit genomen en nogmaals gekneed om een goede menging van celstof en vloeistof te verkrijgen.

De invloed van de pH is zeer belangrijk bij  $\text{ClO}_2$ -blekingen. Er moet rekening gehouden worden met 4 verschillende chemische reacties:

- 1)  $\text{ClO}_2$  reageert met hydroxyl-ionen tot vorming van chloraten en chlorieten. Deze reactie neemt uiteraard toe bij hogere pH.
- 2)  $\text{ClO}_2$  reageert met celstof onder vorming van chloriet-ionen en gebleekte celstof. Ook deze reactie neemt toe bij hogere pH, doch verlaagt dan de viscositeit van de cellulose.
- 3)  $\text{ClO}_2$  reageert met celstof onder vorming van chloride-ionen en gebleekte celstof. Deze reactie tast de cellulose waarschijnlijk niet aan, en is vermoedelijk onafhankelijk van de pH, hoewel het zeer moeilijk is op dit punt zekerheid te verkrijgen.
- 4) Chloriet-ionen reageren met celstof onder vorming van gebleekte celstof en chloride ionen. Deze reactie neemt toe bij lagere pH en treedt niet op bij  $\text{pH} > 7$ .

-Gedurende-

Gedurende de bleiking daalt de pH, doordat  $\text{ClO}_2$  hydroxyl-ionen "verbruikt" door reactie 1) en H-ionen vormt door te reageren met celstof volgens reacties 2-4. Om de pH op peil te houden, is het dus nodig, met korte tussenpozen, alkali toe te voegen, of een buffer-systeem te gebruiken. Bij  $\text{pH} < 7$  neemt de reactiesnelheid af, en zijn een langere tijd, een hogere consistentie en een hogere temperatuur nodig om hetzelfde bleekeffect te verkrijgen; bij hogere pH neemt de reactiesnelheid toe, en kan bij lagere consistentie en lagere temperatuur worden gewerkt, maar deze reactie brengt mee een afbraak van de cellulose door oxydatie, hetgeen wordt aangetoond door verlaging van de viscositeit. Bij hypochlorietbleikingen ligt dit totaal anders; daar wordt de cellulose het meest aangetast bij pH 5-7.5.

De hoogste helderheid werd bereikt bij pH 6. Bij een overmaat  $\text{ClO}_2$  en een bisulfietcelstof werd het maximum soms bereikt bij pH 8.

De invloed van de tijd bij het bleken met  $\text{ClO}_2$  is belangrijk. Na verloop van tijd neemt de helderheid weer af. Bij een bisulfietcelstof met 0.5%  $\text{ClO}_2$ , pH 6, bij  $60^\circ\text{C}$  nam de helderheid af na 3 uur bij een consistentie van 6% en na 4 uur bij een consistentie van 10%. Bij  $40^\circ\text{C}$  was de helderheid lager, maar werd geen teruggang geconstateerd.

De hoogste helderheden werden verkregen door bleken in 2 trappen; met een tussentijdse alkalische extractie, ook wel door de laatste trap te vervangen door hypochloriet.

Naar aanleiding van dit artikel werden door ons verschillende proeven ingezet ter vergelijking van de "oude" methode met hypochloriet<sup>x</sup> met de bleiking met  $\text{ClO}_2$ . Er werd uitgegaan van een  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  celstof (16%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $2\frac{1}{2}$  uur,  $160^\circ\text{C}$ , v.v.h.l : 3). Deze stof werd gechloreerd met 3%  $\text{Cl}_2$  (verbruikt 2.9%) en geëxtraheerd met 2%  $\text{NaOH}$ . (Rend. 96.0%). Daarna werden verschillende porties van deze celstof behandeld met  $\text{ClO}_2$  of hypochloriet. Voor de resultaten zie bijgaande tabel:

<sup>x</sup>Zie blauw rapport 67B: Het bleken van strocelstof op laboratoriumschaal.

Temperatuur 45°C, tijd 4 uur.

No. bleking	Toegev. ClO <sub>2</sub> of NaOCl in % Cl <sub>2</sub>	Verbr. in % Cl <sub>2</sub>	Begin pH	Eind pH	Rendement	Helderheid
I	2.6% als ClO <sub>2</sub> v.v. 1:16	2.4%	4.4	3.0	97.0%	69
II	2.6% als ClO <sub>2</sub> v.v. 1:16 1.5 gr. Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	1.7%	8.2	6.4	97.2%	67
III	1.3% als ClO <sub>2</sub> v.v. 1:16 alk. extractie	1.2%	5.1 6.6	4.3 5.4	94.6%	74
IV	1.3% als ClO <sub>2</sub> v.v. 1:16 0.75 gr. Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O alk. extractie	1.1% 1.1%	8.2 8.6	6.9 7.9	93.9%	65
V	2.6% als NaOCl v.v. 1:16	2.6%	9.8	6.2	98.2%	72
VI	1.3% als NaOCl v.v. 1:16 alk. extractie	1.3%	8.2 7.6	6.2 6.9	96.0%	72
VII	1.3% als ClO <sub>2</sub> v.v. 1:16 alk. extractie	1.1% 1.3%	5.2 9.8	4.3 7.9	95.0%	72
VIII	1.3% als NaOCl v.v. 1:16 alk. extractie	1.3% 1.1%	9.6 9.8	7.8 6.4	94.4%	76
IX	1.3% als ClO <sub>2</sub> v.v. 1:16 alk. extractie buffer <sup>x</sup>	0.8% 0.8%	8.4 8.2	8.1 7.1	94.8%	66
X	1.3% als ClO <sub>2</sub> v.v. 1:16 in plastic zak	2.4%	—	—	94.8%	70
XI	2.6% als ClO <sub>2</sub> v.v. 1:4 in plastic zak	2.6%	—	—	94.1%	71

<sup>x</sup> als buffer werd een oplossing van boorzuur-borax gebruikt.

Uit deze gegevens blijkt, dat  $\text{ClO}_2$  minder goede helderheden geeft bij het bleken van stro-natriumsulfietcelstof dan hypochloriet. Het gebruik van borax of een mengsel van boorzuur-borax heeft een nadelige invloed op de helderheid van de stof. Het werken bij een hoge consistentie (vvh. 1:4) in een plastic zak geeft een geringe toename van de helderheid, vermoedelijk doordat het  $\text{ClO}_2$  hier gemakkelijker wordt opgenomen door de celstof.

$\text{NaOCl}$  is dus voor het bleken van stro-natriumsulfietcelstof beter geschikt dan  $\text{ClO}_2$ . Het bleken in twee trappen, met een tussentijdse alkalische extractie geeft hier de beste resultaten.

GRONINGEN, 7 September 1955.

C. Bekkers.

