

591b

**NEDERLANDS PROEFSTATION VOOR STROVERWERKING  
TE GRONINGEN**

HET BLEKEN VAN STROMONOSULFIETCELSTOF.

door C. Bekkers.

GRONINGEN, 10 Februari 1953.

591b 2284195

HET BLEKEN VAN STROMONOSULFIETCELSTOF.

In de literatuur worden verschillende methoden genoemd voor het bleken van houtcelstof. Het doel van dit onderzoek was na te gaan welke van deze werkwijzen het meest geschikt zijn voor het bleken van strocelstof.

Na-sulfietselstof werd gebleekt met:

- A. Waterstofperoxyde of natriumperoxyde.
- B. Chloriet of chloordioxyde, al of niet voorafgegaan door een behandeling met chloorgas en NaOH of Na-hypochloriet.
- C. Na-hypochloriet, al of niet voorafgegaan door een behandeling met chloorgas en NaOH.

A. Bleking met waterstofperoxyde of natriumperoxyde.

Tappi 34, 193 (1951).

In een artikel, getiteld: "Hydrogen Peroxide Bleaching of Chemical and Mechanical Pulps" door McEwen, Sheldon en Nelson, worden verschillende methoden voor het bleken van celstof met peroxyde beschreven. Er werd gebleekt bij een droge stof gehalte van 3-6%, van 10-15% en van 20-30%. Vooral dit laatste had nog al veel opgang gemaakt. Er was zeer weinig  $H_2O_2$  voor nodig, n.l. 1-2%  $H_2O_2$  50%. Verder werd 0.5-1.5% NaOH toegevoegd en, als buffer, 4-6% waterglas. Als bleekduur werd opgegeven 1-3 uur bij 50-70°C, of enige dagen bij lagere temperaturen. In plaats van  $H_2O_2$  werd ook wel  $Na_2O_2$  gebruikt met een weinig  $H_2SO_4$ , en ook werd wel een mengsel van  $H_2O_2$  en  $Na_2O_2$  toegepast. Ook in het verslag van het congres van de Food and Agriculture Organization of the U.N. van 3-12/12 '52 te Rome werd deze methode van bleken genoemd. Hier werd gewerkt bij 12% droge stof, terwijl bovendien nog 0.05%  $MgSO_4$  werd toegevoegd.

Vershillende van deze methoden werden door ons toegepast op een natriamsulfietspulp, die 4.3% lignine bevatte. De resultaten waren zeer slecht. De pulp veranderde niet of zeer weinig van kleur. Ook na een voorbehandeling met chloorgas, gevolgd door een alkalische extractie, werd door bleken met peroxyde geen witte celstof verkregen.

Daar in de diverse artikelen steeds houtslip werd gebleekt met  $H_2O_2$ , werd dit door ons eveneens geprobeerd. Toegevoegd werd 3%  $Na_2O_2$  en 3½%  $Na_2SiO_3$ . pH + 11.5. De helderheid nam, nadat de celstof gedurende 2 uur op 40°C was gehouden (dr. stof 20%) toe van 48 tot 54, dit in overeenstemming met de resultaten, vermeld in het verslag van het F.A.O. congres in Rome, dat eveneens een helderheidstoename van 6 G.E. aangaf voor "Softwoods".

Het onderzoek in deze richting zal echter nog worden voortgezet.

B. Bleking met  $NaClO_2$  of  $ClO_2$ , al of niet voorafgegaan door een behandeling met hypochloriet of chloorgas en NaOH.

Tappi 34, 209 (1951).

In een artikel, getiteld: "Developments in Bleaching Processes, van H. G. Giertz wordt het bleken met chloriet of chloordioxyde besproken. Een alkalische of neutrale chlorietoplossing heeft praktisch geen blekende werking, maar in zuur milieu en bij iets hogere temperatuur, of door toevoeging van een oxyderend of soms reducerend agens, waardoor  $ClO_2$  wordt vrijgemaakt, wordt een hoog rendement van lignine-vrije celstof verkregen. Hieruit kan worden geconcludeerd, dat het chloordioxyde de blekende werking veroorzaakt, zodat dus een chlorietbleking overeenkomt met een chloordioxyde-bleking.

Met  $ClO_2$  kan in zuur, neutraal of alkalisch milieu gebleekt worden-

worden. In zuur milieu wordt het chloordioxyde volledig gereduceerd, terwijl in alkalisch milieu slechts 1/5 van de reductiecapaciteit wordt verbruikt, (tot chloriet). Aanvankelijk werd 1.90% ClO<sub>2</sub> toegevoegd, (als Cl<sub>2</sub> berekend 5%) bij een droge stof gehalte van 10%. Als reactietemperatuur werd, zoals overal in de litteratuur 30°C aangehouden. Na 18 uur was alles verbruikt. De celstof werd uitgewassen en daarna verder gebleekt met 0.95% ClO<sub>2</sub> (2 1/2% Cl<sub>2</sub>). Dit werd nog twee maal herhaald. Het totale ClO<sub>2</sub>-verbruik was toen 4.75% (12.5% als Cl<sub>2</sub> berekend). Het rendement van de celstof was zeer laag, n.l. 74.6%, terwijl de "helderheid" van het daaruit geschepte papier slechts 69 was. Ligninegehalte van de celstof was gedaald van 4.29 tot 3.25%.

Een ander monster natriumsulfietcelstof II (12% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 3% NaOH, vlotverh. 1 : 1.65, 4 uur, 170°C) werd eerst behandeld met NaOCl, en daarna met ClO<sub>2</sub>. Er werd toegevoegd 3% Cl als NaOCl. Na 18 uur bleek er 2.9% verbruikt. Na uitwassen werd 3% Cl als ClO<sub>2</sub> toegevoegd en de temperatuur van 20°C op 30°C gebracht. Na 18 uur was 2.95% verbruikt. Het totale verbruik, als Cl berekend, was dus 5.85%. Het ligninegehalte van de celstof daalde van 2.77% tot 2.20%. De "helderheid" van het geschepte papier was 74, terwijl het rendement 90.7% was.

Wanneer eerst ClO<sub>2</sub> werd toegevoegd, en daarna NaOCl, was het Cl-verbruik 3.0 + 2.65 = 5.65%. Het ligninegehalte van de celstof daalde tot 2.08%, de "helderheid" was 78, en het rendement 89.0%. Hieruit blijkt dus wel, dat een nabehandeling met hypochloriet een sterker blekende werking uitoefent dan met ClO<sub>2</sub>.

Daar echter het bleken met chloriet of chloordioxyde in de praktijk nog van weinig belang is, werd het onderzoek in deze richting niet verder voortgezet.

C. Bleking met Na- of Ca-hypochloriet, al of niet voorafgegaan door een behandeling met chloorgas en een alkalische extractie. Tappi 34, 97 (1951), Tappi 34, 209 (1951).

Voor het bleken met hypochloriet kan zowel NaOCl als Ca(OCl)<sub>2</sub> gebruikt worden. Ca(ClO)<sub>2</sub> werkt oxyderend op lignine, terwijl NaOCl meer het oplossen van de lignine veroorzaakt. Pulp, gebleekt met NaOCl bezit een betere witheid dan die, gebleekt met Ca(OCl)<sub>2</sub>.

Tabel I.

Celstof	Lignine gehalte %	Gebleekt met:	Toegevoegd bleekagens in % Cl	Verbruikt bleekagens in % Cl	Rendement celstof	Helderheid	Lignine na bleker %
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -celstof I	4,29	Ca(OCl) <sub>2</sub>	5 2	6.8	92.2	64	2,85
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -celstof I	4,29	NaOCl	5 2	6.6	87.5	68	2,74
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -celstof I	4,29	NaOCl	7	6.95	90.3	68	3.01

De afbraak van de cellulose bij een hypochlorietbleking is het grootst bij een pH + 7. In zuur milieu wordt hypochloriet

omgezet in chloor. Daarom moet bij een bleking met hypochloriet de pH + 9 zijn. De bleiking duurt dan wel langer, maar het lignine wordt beter opgelost en de cellulose wordt minder aangetast. Wanneer de hypochlorietoplossing in twee keer wordt toegevoegd, met een tussentijdse uitwassing, wordt minder chloor verbruikt dan bij een toevoeging ineens. (Tabel I). Een temperatuursverhoging van 10°C tijdens het bleken, leverde geen voordelen op, zodat voortaan steeds bij kamertemperatuur werd gebleekt.

Tabel II.

Celstof	Lignine gehalte %	Toegevoegd NaClO in % Cl	Bleek- tempe- ratuur °C	Verbruikt NaClO in % Cl <sub>2</sub>	Rendement celstof %	helder- heid	Ligni- ne na bleken
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> - celstof I	4.29	7.0	20	6.95	90.3	68	3.01
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> - celstof I	4.29	7.0	30	7.0	89.8	67	3.03

In de praktijk wordt gewoonlijk gebleekt in 3 trappen, n.l.:

1. Chlorering
2. Alkalische extractie
3. Hypochlorietbleiking (eventueel in twee keer).

#### Chlorering en alkalische extractie.

Tappi 34, 209 (1951).

Bij het chloreren hebben gelijktijdig twee reacties plaats: een snelle substitutie en een langzame oxydatie.

Bij bisulfietcelstof is de substitutiereactie na 15-45 min. volledig verlopen en de gechloreerde lignine is oplosbaar in alkali. Wanneer langer wordt gechloreerd, wordt er wel steeds meer chloorgas verbruikt, maar dit heeft weinig of geen invloed op de oplosbaarheid van de lignine. (Bij sulfaatpulp heeft langer chloreren wel invloed, daar oxydatie hier noodzakelijk is door condensatie van lignine tijdens het koken). Er werd door ons gechloreerd bij een droge stof concentratie van 20% en van 3%. Bij deze laatste concentratie werd de reactie iets vertraagd, doordat het chloorgas boven de suspensie bleef hangen, en dus niet voldoende in contact kwam met de celstof. In de praktijk zal deze moeilijkheid zich waarschijnlijk niet voordoen, daar het gas dan van onderen af door de suspensie heen borrelt en dus voldoende hiermede in contact wordt gebracht. In het chloorverbruik maakt het verschil in drogestofconcentratie van de celstof praktisch geen verschil (tabel III).

Tabel III.

Koking	Droge stof concentra- tie tij- dens chlo- reren %	Toege- voegd Cl <sub>2</sub> gas %	Verbruikt Cl <sub>2</sub> -gas %	Verbruikt NaOCl %	Totaal Cl <sub>2</sub> - ver- bruik %	Helder- heid papier
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> - celstof II	20	3.0	2.5	2.4	2.9	79
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> - celstof II	3	3.0	2.5	2.5	3.0	79

Wanneer men voor het chloreren een overmaat chloorgas toevoegt, wordt een gedeelte van dit chloorgas verbruikt voor het oxyderen van reeds gechloreerde lignine, waardoor het chloorverbruik dus onnodig wordt verhoogd. Daarom is het dus goed geen overmaat chloorgas toe te voegen.

Na het chloreren werd de celstof gedurende 30 min. geëxtraheerd met natronloog (4% NaOH op celstof, vlotverhou- ding 1 : 23).

Door extractie met slechts 1% NaOH (op celstof) gedurende 1 uur bij 60°C, (zoals in diverse voorschriften was aan- gegeven) werd niet voldoende lignine opgelost, met als gevolg dat het uiteindelijke chloorverbruik weer werd verhoogd (Tabel IV).

Tabel IV.

Celstof	Verbruikt Cl <sub>2</sub> -gas %	% loog	duur extrac- tie min.	Temp. ex- trac- tie °C	Ver- bruikt NaOCl %	Totaal Cl <sub>2</sub> - ver- bruik %	Hel- der- heid
MgSO <sub>3</sub> - celstof <sup>x)</sup>	5.9	4	30	70	2.2	8.1	78
MgSO <sub>3</sub> - celstof <sup>x)</sup>	5.9	1	60	60	2.5	8.4	74

x) MgSO<sub>3</sub>-celstof: 14% MgSO<sub>3</sub>, 2.25% MgO, vlotverh. 1 : 3, 155°C, 4 uur.

Herhalen van de chlorering, na de alkalische extractie, met minder chloorgas, gevolgd door een alkalische wassing (0.5% NaOH, 1 uur, 60°C, 5% dr. st.) heeft geen vermindering van het totale chloorverbruik tengevolge, levert slechts een geringe of geen helderheidstoename bij houtcelstof. Bij strocelstof heeft het totaal geen invloed.

Tabel V.

Celstof	Toegevoegd Cl <sub>2</sub> gas %	Verbruikt Cl <sub>2</sub> -gas %	Verbruikt NaOCl %	Totaal Cl <sub>2</sub> -ver- bruik %	Rende- ment cel- stof %	Hel- der- heid pa- pier
MgSO <sub>3</sub> -cel- stof populier	8.0	8.0	11.7	19.7	82.3	59
Idem	8.0	8.0	8.1	19.6	79.1	61

Nableek met natriumhypochloriet.

Door ons werd gebleekt met NaOCl in twee trappen. 3% NaOCl en 0.5% NaOCl. Tussentijds werd de celstof met water goed uitgewassen. Een alkalische wassing had weinig resultaat, daar de celstof na de eerste hypochlorietbleking al tamelijk wit was. De pH bij de hypochlorietbleking moet  $\pm 9$  zijn.

Het, na enige tijd, aanzuren van de bleekvloeistof tot pH  $\pm 4$ , waardoor dus Cl<sub>2</sub> vrijkomt, had alleen een rendementsdaling tot gevolg, terwijl het chloorverbruik nog toenam. Na het bleken wordt de celstof nagewassen met SO<sub>2</sub>-water of een oplossing van Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, om de laatste restjes chloor te verwijderen.

Resultaten.

Bleken met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> heeft bij stro-sulfietcelstof praktisch geen resultaat.

Bleken met chloriet, hetgeen in de praktijk neerkomt op bleken, met chloordioxyde, geeft een laag rendement terwijl het ClO<sub>2</sub> verbruik, als Cl<sub>2</sub> berekend, erg hoog is. Ook de helderheid van het vervaardigde papier is zeer laag. Voorbleek met ClO<sub>2</sub>, gevolgd door een NaOCl bleking, geeft veel betere resultaten.

Het meest geschikt voor bleken van stro-sulfietcelstof is een behandeling met chloorgas, gevolgd door een alkalische extractie en een hypochlorietbleking.

De toe te voegen hoeveelheden Cl<sub>2</sub>-gas zijn:

bij een ligninegehalte van 0-5 %	3% Cl <sub>2</sub> gas
" " " " " 5-10%	5% Cl <sub>2</sub> gas
" " " " " >10%	8% of meer Cl <sub>2</sub> gas

Voor de alkalische extractie moet 4% NaOH (op celstof) worden toegevoegd, terwijl de temperatuur gedurende 30 min. op 70°C moet worden gehouden.

De nableek kan het best in twee trappen worden uitgevoerd met NaOCl. De pH moet  $>9$  zijn. Eerst moet de grootste hoeveelheid NaOCl worden toegevoegd.

Na het bleken moet de celstof worden nagewassen met SO<sub>2</sub>-water of een oplossing van Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (15 g/l).

10-2 '53.

C. Bekkers.