

Die Entwicklung der Schnell- oder Konzentrationsbleiche.

Ergebnisse der wissenschaftlichen Bleichstudien in den Jahren 1921 bis 1923¹⁾.

Von Prof. Dr. CARL G. SCHWALBE, Bad Homburg v. d. H., und Dr. HERMANN WENZL, Gretesch bei Osnabrück.

(Eingeg. 24. Juni 1935.)

Bezüglich der Bleiche von Textilfasern (Baumwolle) vertrat man im Jahre 1921 den Standpunkt, daß konzentrierte Bleichlösungen unbedingt vermieden werden müßten. Als Durchschnittsgehalt einer für Gewebe aus Baumwollfasern brauchbaren Natriumhypochloritlösung wurde 1 g Chlor im Liter angegeben. Man war überzeugt, daß höhere Konzentrationen den Faserangriff stark begünstigen²⁾. Bei der Bleiche der Holzzellstoffe betrug in dem großen Propellerbleichholländer die Stoffkonzentration 8%, die Chlorkonzentration 0,4%³⁾. Eine wesentliche Erhöhung der Chlorkonzentration ohne Erhöhung der Stoffdichte kam für diese Art Bleiche nicht in Frage.

Zahlreiche Versuche mit Holzzellstoffen in den Jahren 1922/1923 hatten ergeben, daß eine sogenannte „Schnell- oder Konzentrations-Bleiche“, bei höchster Stoffdichte und verhältnismäßig hoher Temperatur unter Verwendung starker Bleichlösungen durchgeführt, die beste Ausbeute an gebleichtem Zellstoff höchster Güte ergibt, wenn für möglichst restlose Entfernung der ausgebrauchten Bleichflotte und rascheste Durchführung des Bleichvorganges Sorge getragen wird⁴⁾. Es wurde deshalb versucht, diese aus wissenschaftlichen Untersuchungen gewonnene Erkenntnis durch technologische Versuche für die Spinnfaser- und Papierindustrie nutzbar zu machen.

Bleiche von Geweben.

Während bei der Zellstoffbleiche eine höhere Chlorkonzentration als 0,4% im Holländer nicht möglich ist, kann man bei der Bleiche von Geweben weit höhere Faserstoff- und Bleichchlorkonzentration erreichen. Ein Baumwollgewebe wird mit starken Bleichlösungen durchtränkt, hierauf zwischen Gummiwalzen abgequetscht. Durch solches „Klotzen“ kann man verhältnismäßig sehr hohe Faserkonzentration (30—40%) und sehr hohe Bleichchlorkonzentration (3%) erzielen. In zahlreichen Versuchen wurde entschlichtetes Rohbaumwollgewebe entweder vor oder nach der „Bäuche“ mit konzentrierten Bleichlösungen gebleicht. An Stelle der üblichen Chlorkonzentration von 1 g je Liter Natriumhypochlorit wurde mit 20 g Chlor je Liter gearbeitet. Die in der skizzierten Weise imprägnierten Gewebstücke wurden in etwa 5 min in einem Heizschrank auf 30—40° erwärmt; danach wurde ausgewaschen und das Gewebstück den üblichen Prüfungen auf Bleichwirkung unterzogen. Bei Imprägnierung des gewaschenen Gewebstückes z. B. mit Türkischrotöl und

anschließendem Dämpfen konnte die Wirkung der Bleiche in üblicher Weise an dem Grade der Vergilbung abgeschätzt werden. Sowohl die Bleiche des entschlichteten Rohgewebes als auch diejenige des gebäuchten Gewebes zeigten sehr günstige Ergebnisse. Die Faser war, wie Kupferzahl und Festigkeitsbestimmungen auswiesen, sehr geschont und der Weißgehalt sehr hoch. Im Hinblick auf die außerordentlich kurze Bleichdauer schien das Verfahren sehr geeignet für die Breitbleiche, bei welcher die Baumwollgewebe in breitem Zustande den Bleichoperationen ausgesetzt werden⁵⁾.

Holländerbleiche von Zellstoff.

In der Zellstoffbleiche waren die ältesten Bleichholländertypen wohl die Schaufelradholländer, die allerdings nur einen geringen Beschickungsraum aufwiesen und nur eine relativ geringe Stoffkonzentration vertrugen. Man findet diese Holländer auch heute noch vereinzelt in Papierfabriken, die Hadern oder langfaseriges Spinnmaterial verarbeiten. Die neuzeitlichen Bleichholländer arbeiten mit Propellern, Förderschnecken, vereinzelt auch mit Pumpen als Antriebsorganen. Der Wunsch nach einer Erhöhung des Durchsatzes hat hier zu Konstruktionen von Holländern geführt, die ein Fassungsvermögen von bis zu 400 m³ und mehr, und einen Stoffeintrag von 30000 kg und mehr zulassen. Abgesehen von dem außerordentlich großen Platzbedarf solcher Riesenholänder haben sich auch sonst allerhand Nachteile ergeben, die es angezeigt erscheinen lassen, mit der Dimensionierung nicht zu weit zu gehen.

Auch die modernen Bleichholländer vermögen im allgemeinen eine höhere Stoffkonzentration als 8% (absolut trocken gedacht) nicht zu verarbeiten. Im allgemeinen liegt die in der Praxis beobachtete Stoffkonzentration bei etwa 6% absolut. Bei höherem Stoffeintrag geht die Umlaufgeschwindigkeit außerordentlich stark zurück, und der Kraftverbrauch steigt an. Bei der räumlichen Ausdehnung eines Holländers von 400 m³ Inhalt werden die Zeiträume bis zum einmaligen Umlauf der gesamten Stoffmasse schon außerordentlich groß. Auf diese Weise werden aber die gleichmäßige Zugabe der Chlorlösung vor der Bleiche und die gleichmäßige und wirksame Durchführung des Waschprozesses nach der Bleiche sehr ungünstig beeinflußt. Großbleichholländer benötigen ferner bei gleicher Stoffqualität und gleichen Reaktionsbedingungen mehr Chlor zur Erzielung eines bestimmten Bleicheffektes (Weißgehalt) als kleinere Bleichholländer, was nach Wenzl auf den ungünstigeren Reaktionsbedingungen beruht⁶⁾. Man kann daher die Entwicklung der Holländerbleiche in den

¹⁾ Eine frühere Veröffentlichung dieser Ergebnisse war aus schutzrechtlichen Gründen nicht möglich. Da die von den Verfassern aufgefundenen grundsätzlichen Erkenntnisse über die Konzentrationsbleiche inzwischen in den verschiedensten Formen mit Erfolg zur technischen Auswertung gelangt sind, scheint es gerechtfertigt, die Arbeiten, die vor 14 Jahren die Grundlagen hierzu geschaffen haben, hier zusammenfassend wiederzugeben, zumal sie sich auch in den durch weitere wissenschaftliche Forschung aufgeklärten Reaktionsmechanismus der Hypochloritbleiche grundlegend einfügen.

²⁾ Heermann, Technologie der Textilveredelung 1921, S. 250.

³⁾ Schubert, Die Cellulosefabrikation, 4. Auflage 1924, S. 108, Verlag von M. Krayn, Berlin.

⁴⁾ Schwalbe u. Wenzl, Papierfabrikant 20, 1625—1631 [1922]; 21, 268—270, 277—279, 281—282, 385—388 [1923].

⁵⁾ Das Verfahren wurde seinerzeit verschiedenen Firmen der Textilindustrie anhand gegeben. Da jedoch fast jede Baumwollbleicherei ihr eigenes mehr oder weniger geheimgehaltenes Bleichverfahren hat, ist nicht bekannt geworden, ob diese Anregungen in der Textilindustrie dauernd Eingang gefunden haben. Die Arbeitsweisen sind in dem D. R. P. 405004 vom 28. Oktober 1922 und im D. R. P. 420684 vom 4. November 1922 von Schwalbe-Wenzl niedergelegt. Diese Patente wurden später auf die I. G. Farbenindustrie A.-G. übertragen, die zahlreiche Zusatz- und Auslandspatente genommen hat.

⁶⁾ Wenzl, Wbl. Papierfabrikat. 57, 35 [1926].

letzten Jahren dahin charakterisieren, daß nicht eine weitere Vergrößerung der Apparaturen anzustreben ist und angestrebt wurde, als vielmehr eine Unterteilung des Bleichprozesses in mehrere Stufen und eine Abtrennung des Waschvorganges vom eigentlichen Bleichvorgang durch die Anwendung besonderer Wascheinrichtungen, womit sich die Praxis in allen wesentlichen Punkten den von Schwalbe und Wenzl schon seit langem vertretenen Grundsätzen mehr und mehr anzuschließen beginnt.

Dickstoffbleiche, Turmbleiche.

Der Wunsch nach einer Erhöhung der Kapazität der Bleichaggregate in Verbindung mit der Erkenntnis, daß es zweckmäßig ist, den Bleichprozeß in Stufen zu unterteilen, hat dazu geführt, die Konzentration in den Bleichapparaturen sehr erheblich zu steigern. Es ist nach dem Vorhergehenden ohne weiteres klar, daß diese Konzentrationssteigerung nur unter Verwendung neuartiger Apparaturen durchzuführen war. Nach der bei dieser Art Bleichverfahren üblichen hohen Stoffkonzentration von etwa 12—20% nennt man derartige Bleichverfahren auch „Dickstoffbleiche“.

Der Einfluß der Konzentrationssteigerung, also der Erhöhung der Stoffkonsistenz im Bleichholländer, äußert sich in zweifacher Hinsicht. Durch die Konzentrationssteigerung im Stoffeintrag wird gleichzeitig auch eine Steigerung der Chlorkonzentration herbeigeführt. Wird beispielsweise ein mit 5% wirksamem Chlor bleichbarer Stoff bei 6% Stoffkonsistenz gebleicht, so beträgt die Chlorkonzentration zu Beginn 3 g wirksames Chlor je Liter. Bei einer Stoffkonsistenz von 20% würde die Chlorkonzentration zu Beginn 10 g wirksames Chlor je Liter betragen. Diese Steigerung der Chlorkonzentration führt zu einer Veränderung der Dissoziationsverhältnisse, zu einer Abschwächung der hydrolyserenden Einflüsse und zu einer Verminderung der Löslichkeit der gasförmigen Reaktionsprodukte, zu einer Anreicherung der gebildeten Neutralsalze und zu einer Zurückdrängung deren Dissoziation. Das Bleichen bei hoher Stoffkonsistenz läßt also schon rein theoretisch einige grundlegende Abweichungen im Verlauf des Bleichvorganges erwarten.

Bei den Apparaturen zur Dickstoffbleiche hat man die offenen, flachen und raumfüllenden Holländer mit horizontaler Umtrieb verlassen und sich großenteils geschlossenen Reaktionsgefäß mit vertikalem Umtrieb zugewendet⁷⁾. Infolge der hierzu notwendigen turmartigen Apparaturen hat dieses Bleichsystem auch die Bezeichnung „Turmbleiche“ erhalten⁸⁾. Die Stoffbewegung bei einer Konsistenz von 15—20% bedingt einen erheblichen Kraftaufwand. Man hat daher, nachdem die ursprünglich vorgeschlagenen Verfahren unter Verwendung von Rührarmen, Transportschnecken und dergl. außerordentlich hohen Energieaufwand zeigten, der sich wiederum in einer Faserschädigung durch Mahlwirkung äußerte, in neuerer Zeit versucht, solche transportierenden Organe ganz wegzulassen, und den Stoff in gleichmäßigem Strom durch seine eigene Schwerkraft durch die Bleichapparatur sich bewegen lassen.

⁷⁾ Der Gedanke, den Bleichprozeß durch Erhöhung der Stoffkonzentration wirksamer und wirtschaftlicher zu gestalten, ist schon vor 20 Jahren erörtert worden. (Vgl. hierzu Baker und Jansson bei Wenzl, Wbl. Papierfabrikat. Sonderheft 1925, S. 57.) Bleichversuche in Kugelkochern, die somit auch von der apparativen Seite her als die ersten praktischen Maßnahmen zur Dickstoffbleiche zu betrachten waren, sind schon vor dem Kriege durchgeführt. Es sei in diesem Zusammenhang auch auf die Verfahren von Dobson und von Lamoy (s. bei Wenzl a. a. O.) verwiesen.

⁸⁾ Vgl. hierzu Funcke, Papierfabrikant 25, 221 [1927].

Dadurch ist ein erheblicher Nachteil der Turmbleichverfahren zum Teil beseitigt worden.

Es darf aber hierbei nicht übersehen werden, daß der Stoffbrei vor der Zuführung zum Bleichturm mit der Chlorkalklösung gemischt werden muß. Wenn man daher im Bleichturm eine Konsistenz von 15—20% erzielen will, so muß der Stoffbrei vor der Zugabe der Chlorkalklösung erheblich konzentrierter sein, da ja die Chlorkalklösung mit maximal 40 g wirksamem Chlor im Liter eine erhebliche Verdünnung hervorruft. Die Schwierigkeit besteht also viel weniger in der geeigneten Führung des Stoff-Chlorlaugen-Gemisches im Bleichturm als in der geeigneten Mischung von Chlorkalklösung und hochkonsistentem Stoff vor der Zugabe zum Turni. Diese Mischung muß völlig gleichmäßig erfolgen, wenn ein Stoff von hoher Qualität erzeugt werden soll. Bei allen Kraft- und Energiebilanzen der Turmbleichverfahren ist es also wesentlich, daß die gesamte Apparatur einschließlich Eindicker, Zubringerschnecke, Mischer, Turm und Ausbringerschnecke und etwaiger Luftkompressoren oder Vakuumpumpen in Ansatz gebracht wird, weil sonst kein eindeutiges Bild entsteht.

Infolge dieser apparativen Bedingtheiten ist die Turmbleiche hauptsächlich für Großproduktion geeignet. Da sich in den geschlossenen Apparaturen in nahezu kontinuierlichem Arbeitsgang der eigentliche Bleichprozeß einer jederzeit möglichen Einflußnahme entzieht, können leicht Schwankungen auftreten, und die höchste Qualität wird nur schwer erreicht werden. So findet man heute die Turm- oder Dickstoffbleiche zumeist nur als Vorbleiche (erste Bleichstufe), während die Nachbleiche (zweite Bleichstufe) in dem besser steuerbaren Bleichholländer vorgenommen wird.

Schleuderbleiche.

Als im Jahre 1922 versucht wurde, die bei der wissenschaftlichen Durcharbeitung des Bleichvorganges gewonnenen Ergebnisse für die Praxis nutzbar zu machen, kam deshalb für eine halbtechnische Durchführung der Konzentrationsbleiche weder die Holländer-, noch die Turmbleiche in Betracht. Dagegen ergab die theoretische Überlegung, daß die Zentrifuge zu einem idealen Bleichapparat gemacht werden kann. Man kann in der Zentrifuge leicht Stoffkonzentrationen von 30% und mehr erreichen, in den Stoffküchen Bleichmittellösungen beliebig hoher Konzentration einspritzen und daher dem Ideal höchster Stoff- und Bleichmittel-Konzentration in der Zentrifuge am nächsten kommen.

Anfangs wurde in kleinen Laboratoriumszentrifugen gearbeitet, bei denen es jedoch erhebliche Schwierigkeiten machte, die von der Bleichlösung während des Schleudervorganges zu durchdringende Stoffschicht gleichmäßig zu gestalten. Dank dem verständnisvollen Entgegenkommen der Firma C. G. Haubold in Chemnitz wurde der Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie in Eberswalde im Jahre 1922 eine Zentrifuge mit einem Trommeldurchmesser von etwa 60 cm zur Verfügung gestellt. Der Korb bestand aus Bronzedrahtgewebe, die inneren Seiten des umgebenden Schutzmantels wurden mit Emaillelack gegen die Wirkung der Bleichlösung gesichert. In eine solche Zentrifuge führte man den Zellstoffbrei mit einer Konzentration von 3% in der Mitte der Schleuder bei einer Tourenzahl von 200—300 Umdrehungen je Minute ein. Durch eine auf- und absteigende Bewegung des den Stoff zuleitenden Rohres konnte bei einiger Übung eine vollständig gleichmäßige Stoffschicht in der Zentrifuge erreicht werden. Nachdem die Zentrifuge bis zur Füllgrenze gefüllt war, wobei die Dicke der Stoffschicht, von der Siebwand aus gemessen, 10—15 cm betrug, wurde mit Wasser von 80° der Stoff vorgewärmt auf eine Temperatur von etwa 30—40°. Hierauf führte man aus einer Spritzdüse bei auf- und ab-

steigender Bewegung der Düse unter Überdruck stehende Bleichlösung von 20—30 g wirksamem Chlor je Liter zu, bis eine genügende Bleichung erzielt war. Für eine Vollbleiche eines normalen Handelszellstoffes erwiesen sich im allgemeinen 11 min als ausreichend. Nachdem die gewünschte Bleichwirkung erzielt war, wurde bei verminderter Tourenzahl mit heißem Wasser gewaschen, bis die Chlorreaktion, an der Färbung von Jodkaliumpapier gemessen, an ein Minimum angelangt war. Hierauf wurde bei voller Umdrehungszahl der Zentrifuge von 500 Touren trocken geschleudert; der Stoffkuchen erwies sich als durchaus gleichmäßig durchgebleicht.

Die Schleuderbleiche zeigte gegenüber der gewöhnlichen Bleiche erhebliche Vorteile. Abgesehen von der außerordentlich kurzen Dauer waren die Reinheit des Stoffes hinsichtlich des Aschen- und des Oxyzellulosegehaltes, ferner der hohe Gehalt an α -Cellulose, die gute Weißheit, die hohe Ausbeute und die geringe Neigung zur Vergilbung bemerkenswert. Es erwies sich nicht als zweckmäßig, die Bleichflüssigkeiten in der Zentrifuge vollständig aufzubrauchen, sondern der Verbrauch des Chlors wurde nur bis zu 5 g Chlor im Liter getrieben, und diese ausgebrauchten Bleichwässer wurden für eine Vorbleiche des in der Zentrifuge zu bleichenden Zellstoffes wieder verwendet. Der Waschwasserverbrauch bei der Schleuderbleiche war sehr günstig, indem sich mit $\frac{1}{3}$ der üblichen Waschwassermenge hochgradige Reinheit erzielen ließ. Wenn man den Aschegehalt für Edelzellstoff besonders weit herabdrücken wollte, so war eine Wäsche mit 0,1%iger Salzsäure von wenigen Minuten Dauer dafür ausreichend.

Gleichartige Versuche mit der Schleuder sind seinerzeit auch mit Spinnfasern vorgenommen worden. Es erwies sich jedoch als unmöglich, die sehr langen Spinnfasern so gleichmäßig in einem Schleuderkorb zu lagern, wie dies bei dem Holzzellstoff von höchstens 4 mm Faserlänge unschwer möglich ist. Der schwierigste Teil der Schleuderbleiche ist das Ausbringen des gebleichten Zellstoffes nach dem Trockenschleudern. Wird der Schleuderkorb von Hand entleert, so ist auch beim Einbau mechanischer Hilfsmittel, wie etwa von Bändern oder Riemen zum Losreißen des Schleuderkuchens, erhebliche Handarbeit nötig. Die besten Ergebnisse wurden durch Aufspritzen eines sehr scharfen Wasserstrahls bei langsam laufender Zentrifuge erzielt.

Welche Leistungen man mit Zentrifugen erreichen kann, geht aus folgender Überschlagsrechnung hervor. Bei einer Schleuder mittlerer Größe mit 250 kg Eintrag kann in 24 h die beachtenswerte Leistung von 12 t erreicht werden. Inzwischen sind zahlreiche neue Zentrifugenkonstruktionen bekannt geworden, u. a. diejenige von *ter Meer*, bei welcher Korb und Mantel der Zentrifuge automatisch voneinander getrennt werden, so daß eine abwechselnde Beladung und Ausladung mit Abspritzen des Schleudergutes an und für sich möglich wäre. An Stelle der Schleudern mit senkrechter Achse sind jetzt auch Schleudern mit waagerechter Achse in Aufnahme gekommen. In Chemnitz konnte ein Versuch mit einer solchen Schleuder gemacht werden, der während der Schleuderung durchaus zufriedenstellend verlief. Als man jedoch das Schleudergut mit einem Schaber entfernen wollte, traten so heftige Schwankungen des Schleuderkörbes auf, daß diese Arbeit als zu gefährlich abgebrochen werden mußte. Erfahrungen im laufenden Betrieb über die Fortentwicklung der Schleuderbleiche sind nicht bekannt geworden. Einen Mangel dieser Arbeitsweise bilden sicherlich der hohe Anschaffungspreis der Zentrifuge und die hohen Instandhaltungskosten. Doch scheint für Edelzellstoffe immer noch bemerkenswert zu sein, daß man mit dieser Arbeitsweise außerordentlich hohe Reinheitsgrade erlangen kann.

Die Zahlentafel gibt einige Daten über die Bleiche eines finnischen Holzzellstoffes, gebleicht in der Zentrifuge bzw. in der Porzellankugelmühle.

Stoffart	Faser-konz. %	Chlor-konz. %	Bleich-dauer Min.	Asche	α -Cellulose	Kupfer-zahl
Nurmi, ungebleicht	—	—	—	0,35	87,4	2,2
Nurmi, normal gebleicht	8	0,4	240	0,35	73,9	3,4
Nurmi, Zentrifugen-bleiche	30	3,5	12 *)	0,60	85,0	2,9

*) ohne Salzsäurewäsche.

Pappenbleiche.

Die Mängel der Holländer- und Turmbleiche lassen sich dann vermeiden, wenn man, wie in der Textibleiche mit Geweben, in der Zellstoffbleiche mit Zellstoffpappen arbeitet. Die relativ große Festigkeit, welche feuchte, eben gebildete Zellstoffpappen in der Entwässerungsmaschine einer Zellstofffabrik aufweisen, wo die Überführung von der Naßpartie auf die Trockenpartie, sowie auch ein Aufrollen der feuchten Bahn möglich ist, ermutigt zu einer Bleiche im Pappenzustand. Solche Gedankengänge haben seinerzeit in der Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie in Eberswalde zu der Pappenbleiche geführt.

Die verwendete Apparatur bestand zunächst in einer Wringmaschine und in Photoschalen aus Porzellan. Die Erwärmung wurde in einem Dampfkasten bzw. Wärmeschrank durchgeführt. Als Bleichlösung kamen zur Verwendung Chlorkalklösungen aus Griesheimer Chlorkalk mit 50 bzw. 45 g aktivem Chlor im Liter. Als Zellstoffmaterial dienten Zellstoffpappen der Qualität Nurmi, die bei der Holländerbleiche 6% Chlorkalk verbraucht hatten. Die Pappen wurden im kalten Wasser vorgequollen, hierauf abgepreßt, in der Chlorkalklösung bewegt und dann wieder abgepreßt und im Dampfkasten oder Wärmeschrank aufgewärmt. Bei einigen Versuchen wurde auch vor der Durchtränkung mit Chlorkalklösung die Pappe durch heißes Wasser angewärmt. Die Chlorkalklösung selbst hatte durchschnittlich eine Temperatur von 30°.

Die Versuche haben ergeben, daß man mit Imprägnierzeiten von $1\frac{1}{2}$ min und einer Dämpfzeit zwischen $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ min die Bleiche glatt durchführen kann. An Stelle des Dämpfens kann ein $\frac{1}{2}$ min langes Aufwärmten auf Temperaturen von 60° mit nachherigem Aufwickeln der Pappe treten. Die Zellstoffe zeigen normale Kupferzahlen, die zum Teil sogar niedriger liegen als üblich, sind im allgemeinen gut durchgebleicht und zeigen daher beim Aufreißen in der Mittelschicht keine gelben, mangelhaft gebleichten Stellen mehr. Der Chlorverbrauch überschreitet niemals die normale Verbrauchsgröße von 6%. Die Zahlentafel zeigt das Ergebnis quantitativer Bleichversuche.

Pappenbleiche.

Stoffart	Faser-konz. in %	Chlor-konz. in %	Bleich-dauer in min	Asche	Kupfer-zahl	
					in %	
Nurmi, ungebleicht	—	—	—	0,32	2,16	
Nurmi, Pappenbleiche	35	4	5	0,11	2,37	
Nurmi, Pappenbleiche	35	4	5	0,41	2,07	
Nurmi, Pappenbleiche	35	4	5	0,88	2,34	
Tilsit, ungebleicht	—	—	—	0,73	2,29	
Tilsit, Pappenbleiche	35	4	5	0,50	2,52	

Bei einer weiteren Versuchsreihe von *Kayser* (I. G. Farbenindustrie A.-G.) in Eberswalde ergaben sich u. a. folgende Zahlen:

Stoffart	Stoffkonz. in %	Chlor-konz. in %	Bleich-dauer in min	Asche in %	Pentosan in %	α -Cellulose in %	Kupferzahl
Tilsit, ungebleicht	—	—	—	0,85	7,5	82,8	1,8
Tilsit, nor- male Bleiche	8	0,4	240	1,4	7,9	90,0	3,7
Tilsit, Pappen- bleiche	35	5	15	0,5	8,4	90,5	2,4
Tilsit, Pappen- bleiche	35	4,5	5	0,5	8,5	91,2	1,9

Die Ergebnisse ermutigten, die Pappenbleiche in größerem Maßstabe durchzuführen. Es war dies möglich, da inzwischen im Jahre 1924 die Patentrechte von *Schwalbe* und *Wenzl* in den Besitz der I. G. Farbenindustrie A.-G. übergegangen waren.

Die erste Bleichmaschine, welche in dem Werk Griesheim-Elektron von *Wenzl* konstruiert wurde, bestand aus einem Imprägnierwerk mit angeschlossenem Zellenrad. Das Zellenrad wurde am oberen Ende mit Stücken der mit Chlorlauge getränkten Zellstoffbahn beladen. Bei der Drehung verweilten die Zellstoffpappen solange in dem Rade, bis die Bleiche vollendet war, was 5–8 min erforderte, wenn man im Bleichrade mit Luft und Dampf eine Temperatur von 60–80° aufrechterhielt. Im Großbetrieb sollten die aus dem Bleichrade austretenden Pappenstücke von einer Transportschnecke erfaßt und einem Holländer zugeführt werden, in dem die Pappe zu Faserbrei aufgelöst und gewaschen werden sollte, worauf das gewaschene Fasergut auf einer Entwässerungsmaschine nebst Zubehör wieder in Pappenform gebracht werden sollte. Bei der Arbeit mit dem Zellenrad ergaben sich im Imprägnierwerk erhebliche Schwierigkeiten durch das Ankleben der Zellstoffpappen an den Gummtüchern und starke Verdrückung durch die Pressen. Die trockne Zellstoffpappe wurde für die Arbeit zunächst mit kaltem Wasser vorgequollen, hierauf abgepreßt und dann unter Führung auf einer Gummiturmbahn mit Chlorkalklösung gleichmäßig berieselten, worauf wieder ein Abquetschen erfolgte. Aus der Presse wurde das Gut dem Zellenrad zugeführt, wobei jede Zelle ein Stück der Pappenbahn abriß und weiter beförderte.

Die Mängel des Zellenrades wurden später durch eine von der Maschinenfabrik *Banning & Seybold* konstruierte neue Bleichmaschine, welche auf dem Prinzip der Imprägnierung, Dämpfung und Wäsche beruhte, behoben. Die notwendige maschinelle Einrichtung besteht aus einer Entwässerungspartei, die, nicht eigentlich zum Verfahren gehörend, den Zweck hat, den Zellstoff in Bahnform zu bringen. Praktisch läßt sich also jede vorhandene Naßpartie einer Entwässerungsmaßchine verwenden, sofern sie den notwendigen absoluten Trockengehalt von 30–33% liefert. An die Entwässerungspartei schließt sich die „erste Imprägnierung“ nach dem Diffusionsprinzip. Die durch Imprägnierung auf 17–20% Trockengehalt gebrachte und durch geeignete Stützelemente vor Deformation bewahrte Bahn wird durch die erste Presse wieder auf 33–36% absoluten Trockengehalt entwässert. In dieser hohen Konzentration findet bereits eine nahezu 50%ige Bleichung statt. Es folgt nach gleichen Grundsätzen eine zweite Imprägnierung, welche eine Konzentration von 22–25% schafft, und eine zweite Pressung auf 33–36% absoluten Trockengehalt. Anschließend findet die in manchen Fällen zweckmäßige, in anderen Fällen wieder unnötige Aktivierung der „Schlußbleichung“ durch eine Dämpfung statt, bei der nur sehr niedrige Temperaturen angewendet werden. An die Schlußbleiche schließt sich die Waschpartie an, die, unter Erhaltung der Bahnform und lediglich nach dem Verdrängungsprinzip arbeitend, eine schnelle und gründliche Reinigung des gebleichten Stoffes bewerkstellt.

Der ganze Arbeitsvorgang stellt a priori eine Stufenbleiche dar. Die Gesamtbleichdauer richtet sich naturgemäß nach dem Charakter des zu bleichenden Stoffes und nach dem gewünschten Grad der Weißheit (Weißgehalt); jedoch nimmt der Ablauf der gesamten Reaktion selten mehr als 10 min in Anspruch. Von ganz ausschlaggebender Bedeutung ist, daß eine mechanische Einwirkung auf den Stoff vollkommen unterbleibt, wenn man von linearen Preßdrücken der Pressen absieht, die für die Festigkeitseigenschaften der Fasern ohne Bedeutung sind. Daher äußert sich diese Arbeitsweise auch in einer erheblichen Schonung der Fasern, was durch folgende Gegenüberstellung augenscheinlich wird:

	Maschinen-bleiche	Holländer-bleiche
Asche	0,43	0,8
α -Cellulose	86,6	84,1
Kupferzahl	1,92	2,92
Chlorverbrauch	3,0%	3,5%

Die aus dem Stoff in den Pressen verdrängte Bleichlauge wird je nach Zweckmäßigkeit im Gegenstrom- oder Gleichstromprinzip an den Stellen der Imprägnierung wieder verwendet. Eine besonders hohe Leistungsfähigkeit erhält die Maschine als Vorschaltmaschine zum Bleichen in erster Stufe. Es ergibt sich so die Möglichkeit, bestehende Bleichanlagen durch ein neues Maschinenaggregat um die Hälfte und mehr in ihrer Kapazität zu erhöhen. Der Kraftverbrauch dieses Bleichprinzips beträgt etwa den sechsten Teil des bisher im Propellerholländer üblichen⁹⁾.

Die wissenschaftlichen Grundlagen einer Theorie des Bleichvorganges.

Hinsichtlich der reagierenden Komponenten ist grundsätzlich zu unterscheiden zwischen

- dem reaktionskinetischen Verlauf der Sauerstoff- bzw. Chlorabspaltung aus den unterchlorigsauren Salzen, die hier als Bleichmittel allein in Rede stehen, und
- dem reaktionskinetischen Verlauf des Oxydations- bzw. Chlorsubstitutionsvorganges an der Holzzellstofffaser selbst.

Der Ablauf der Reaktionen zwischen den anorganischen Komponenten kann mit einiger Sicherheit aus den Reaktionsgleichgewichten berechnet werden¹⁰⁾ und erweist sich als stark abhängig von den Aziditätsverhältnissen des Bleichbades^{11), 12)}.

Er wird sehr wesentlich beeinflußt durch den Ablauf der Reaktionen zwischen dem Hypochlorit bzw. dessen Reaktionsprodukten einerseits und dem Bleichgut andererseits. Schon *Cross* und *Bevan* haben nachgewiesen, daß Hypochlorite nicht nur oxydierend, sondern auch chlorierend wirksam sein können. Man wird also, sofern man den Bleichprozeß richtig erklären will, unterscheiden müssen zwischen einem ersten Teil, in welchem der „Aufschlußprozeß“ durch Auflösung oder Umwandlung des inkrustierenden Lignins fortgesetzt und beendet wird, und einem zweiten Teil, der der Beseitigung der typischen farbgebenden Stoffe

⁹⁾ Es ist den Verfassern eine angenehme Pflicht, der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Frankfurt a. M.-Griesheim und deren maßgebenden Herren von dieser Stelle aus für das Interesse, die Unterstützung und Mitarbeit an der apparativen Ausgestaltung des Verfahrens zu danken.

¹⁰⁾ J. J. Weiss bei *Wenzl* a. a. O.

¹¹⁾ Vgl. *Wenzl*, Technologie und Chemie der Papier- und Zellstoff-Fabrikation 27, 17–37 [1930] und 29, 51–59 [1932].

¹²⁾ *Schwalbe* und *Wenzl*, diese Ztschr. 36, 302 [1923].

dient. Der Begriff der „Bleichung“ muß also weiter gefaßt werden.

Die Auflösung inkrustierenden Lignins gelingt auf oxydativem Wege unvollkommen und schlecht, dagegen durch Substitution oder Addition von Chlor leicht. Auf dieser Reaktion beruhen auch die „Aufschlußverfahren“, die sich des elementaren Chlors bedienen¹³⁾. Aus reaktions-kinetischen Betrachtungen geht hervor, daß Chlorierung mit zunehmender Azidität des Bleichbades zu erwarten ist¹⁴⁾. Der eigentliche „Bleichungsvorgang“, der zu dem gewünschten Effekt der Farbaufbesserung führt, ist ein Oxydationsvorgang und kann nur durch die Abspaltung von Sauerstoff aus dem Hypochlorit erreicht werden.

Patentliteratur.

Die Grundgedanken des von den Verfassern vor mehr als zehn Jahren ausgearbeiteten Konzentrationsbleichverfahrens lassen sich auf folgende Tatsachen festlegen:

1. Erzeugung besonders feiner, inkrusten- und ascheärmer gebleichter Zellstoffe durch Ausschaltung der bis dahin fast ausschließlich zur Anwendung gelangenden Verdünnungswaschverfahren und Ersatz derselben durch ein Verdrängungswaschverfahren, bei welchem der Stoff von der Bleichablauge durch Abpressen, Absaugen oder Abnutschen befreit und durch Verdrängung der zurückbleibenden geringen Ablaugenreste mit Wasser gewaschen wird. (D. R. P. 405004 vom 28. Oktober 1922.)
2. Ein Bleichverfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Bleichgut nach Imprägnierung mit einer hochgrädigen Bleichflüssigkeit vom Überschuß an Bleichmittel durch Abschleudern, Absaugen oder Abpressen befreit und den Bleichvorgang durch Einwirkung von Luft und gegebenenfalls Wärme auf das imprägnierte Fasergut bei hoher Stoff- und Bleichmittelkonzentration wirksamer gestaltet. (D. R. P. 420684 vom 4. November 1922.)

Es soll hier nicht eine Aufzählung aller vorgeschlagenen und patentierten Verfahren erfolgen, die sich mit der „Dickstoff-Bleiche“ überhaupt befassen, vielmehr nur „sine ira et studio“ gezeigt werden, daß diese von uns erstmals auf Grund unserer Studien gemachten Vorschläge auf fruchtbaren Boden gefallen sind.

¹³⁾ Vgl. Wenzl, Zellstofferzeugung mit Hilfe von Chlor, Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1927.

¹⁴⁾ Vgl. auch Rys, Papierfabrikant 24, 529 [1926].

Was zunächst den Gedanken der Verbesserung der Wäsche nach erfolgter Bleichung betrifft, so haben alsbald nach Bekanntwerden unserer Versuche an vielen Stellen die bisher verwendeten Waschtrommeln sogenannten Saugzellenfiltern und Schneckenpressen Platz machen müssen. Teilweise sind solche Vorschläge auch patentiert worden. Wir erwähnen hier die Vorschläge von Morrison¹⁵⁾, der sich insbesondere mit Vakuumfiltern für diesen Zweck befaßt. Im Brit. Pat. 269031 wird von Merrill das Abpressen der Bleichflüssigkeit nach beendeter Bleiche als neuheitlich beansprucht. Zu dem Vorgang des Absaugens oder Abnutschens gehört auch der Einbau von Filtersteinen in die Wannen der Bleichholländer, die damit im apparativen Sinne selbst zu Nutschen werden. Solche Vorrichtungen finden sich z. B. in dem C. S. R.-Patent 16189 von Höferle, ferner im D. R. P. 498559 der Zellstofffabrik Waldhof oder im U. S. A.-Patent von Herrbold Nr. 1586951 vom 1. 6. 1926.

Besonders anregend hat unser Befund über die Notwendigkeit der Entlüftung während der Bleiche zur Beseitigung der gasförmigen Oxydationsprodukte gewirkt. So wird das Einblasen von Preßluft und anderen indifferenten Gasen insbesondere bei Turmbleichapparaturen verschiedentlich als neuheitlich beansprucht. Wir erwähnen hier das Brit. Patent 264596 von C. B. Thorne, ferner vom gleichen Patentinhaber das Schweiz. Patent 120268 und das D. R. P. 488773 vom 28. 10. 1925. Das Aufblasen von gekühlter Luft auf den Stoff hat sich R. B. Wolf im D. R. P. 507585 vom 31. 12. 1925 schützen lassen.

Auch die erstmals von uns in Bahn- oder Vlies-Form durchgeföhrte Pappenbleiche, gegebenenfalls unter mehrfacher Imprägnierung mit Bleichmittel oder auch unter Anwendung gasförmiger Bleichmittel, ist in verschiedenen Patenten nacherfunden worden. Wir verweisen hier auf das U. S. A.-Patent 1782800 vom 25. 11. 1930 von Andrews, ferner auf das C. S. R.-Patent 36134 und das D. R. P. 515731 der Paper Patents Company.

Endlich müssen wir noch, da unsere Versuche seinerzeit von der Zentrifuge als Bleichaggregat ausgingen, auf das D. R. P. 503451 vom 4. 10. 1927 von Erkens hinweisen, das allerdings den von uns beabsichtigten Effekt nur zu einem Teil verwirklicht.

[A. 77.]

¹⁵⁾ Pulp Paper Mag. Canada, 24, 252 [1926] und Paper Trade J. 54, 219 [1926].

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Bestimmung von Natrium als Natrium-Magnesium-Uranylacetat.

Von Dr. F. KÖGLER, Westeregeln.

(Eingeg. 29. Juni 1935).

Mitteilung aus den Laboratorien der Consolidirten Alkaliwerke Westeregeln.

Die Natriumbestimmung in Gegenwart anderer Salze, insbesondere von viel Kalium, ist sowohl für die Kaliiindustrie als auch für die Kaliumverbindungen verarbeitenden Industriezweige, die elektrochemische Industrie, die Düngemittelindustrie und Seifenfabriken sowie für die Landwirtschaft von Bedeutung.

Die große Zahl der über die Bestimmung von Natrium erschienenen Veröffentlichungen zeigt eine starke Unsicherheit. Die auf dem Verfahren von Precht aufgebaute, noch immer offiziell angewandte Methode des Kali-Syndikates weist starke Schwankungen auf, die bis zu 15% vom Sollwert abweichen¹⁾. Die erste, lange Jahre allgemein angewandte Bestimmungsmethode als Na-Mg-Uranylacetat

stammt von Blanchetiére²⁾. Dieser beging jedoch den Fehler³⁾, für das Tripelsalz eine falsche Zusammensetzung anzunehmen, wodurch eine Differenz von 7,7% entstehen mußte. Diese Unstimmigkeit blieb lange Zeit unbemerkt, weil durch einen zweiten Fehler teilweise Kompensation erfolgte. Die Fällung des Tripelsalzes war nämlich in der angegebenen Zeit und Lösung unvollständig. Sie gab außerdem nicht immer reproduzierbare Werte. Eine Reihe von Autoren baute auf dem Blanchetiéreschen Verfahren ihre Arbeiten auf, so auch Weiland⁴⁾, dessen Abhandlung hier besonders interessiert, weil er die Natriumbestimmung in Kalisalzen eingehend behandelt. Er korrigierte die oben

¹⁾ Weiland, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 807 [1923].

²⁾ Blanchetiére, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 807 [1923].
³⁾ Alten u. Weiland, Die Natriumbestimmung in Kalisalzen und Kalirohsalzen nach der Uranylacetatmethode. Mitt. Kali-Forsch.-Anst. 75, 11 [1933].

¹⁾ Weiland, Die Bestimmung kleiner Natriummengen. Mitt. Kali-Forsch.-Anst. 57, 21 [1927].