



(10) **DE 10 2011 088 201 B4** 2017.02.02

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 088 201.4**
(22) Anmeldetag: **10.12.2011**
(43) Offenlegungstag: **13.06.2013**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **02.02.2017**

(51) Int Cl.: **D21F 1/82 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, DE; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069 Dresden, DE; Thüringer Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung Rudolstadt, 07407 Rudolstadt, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden, DE

(72) Erfinder:

Schwarz, Simona, 01468 Moritzburg, DE; Petzold, Gudrun, 01257 Dresden, DE; Heinze, Thomas, 07743 Jena, DE; Petzold-Welcke, Katrin, 99510 Wickerstedt, DE; Schaller, Jens, 99510 Apolda, DE; Stengel, Knut, 99444 Blankenhain, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	44 42 056	A1
DE	10 2005 033 932	A1
FR	2 722 214	A1
US	2004 / 0 250 972	A1
US	4 995 944	A
EP	0 359 590	B1
EP	0 470 946	A1
WO	98/ 46 828	A1
WO	02/ 12 626	A1
RU	2 347 865	C2

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Reinigung von stickiehaltigen Prozesswässern in der Papierindustrie, bei dem 0,1–2,0 Ma.-% an kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette ein- oder mehrmalig zu stickiehaltigen Prozesswässern zugegeben und die abgesetzten Verunreinigungen in Form von Stickies entfernt werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie, wie es insbesondere zur Entfernung von klebenden Verunreinigungen aus den Prozesswässern im Stoffkreislauf der Papierindustrie zur Anwendung kommen kann.

[0002] Die effektive Abtrennung klebriger Bestandteile, die u. a. durch das Recycling von Altpapier in den Stoffkreislauf der Papierindustrie eingebracht werden, ist nach wie vor ein ungelöstes Problem. Diese meist klebrigen Partikel werden von den Papiermachern Stickies genannt. Der ZELLCHEMING-Fachausschuss für Altpapierverwertung empfahl 2001 folgende Definition:

- „Klebende Bestandteile können bei der Verarbeitung von Primär- und Sekundärfaserstoffen auftreten. Stickies ist die Bezeichnung für klebende Partikel, die aus dem Rohstoff Altpapier resultieren.“
- „Primär-Stickies werden mit dem Rohstoff eingetragen und kleben unter Prüfbedingungen. Sekundär-Stickies entstehen durch chemisch-physikalische Einflüsse im Prozess und kleben unter Prüfbedingungen (Putz, H.-J., Hamann, A.; Methodenvergleich zur Bestimmung von Stickys, Wochenblatt für Papierfabrikation 131(2003)5 S. 218–225)“.

[0003] Bisher werden neben mechanischen Trennverfahren (z. B. mit Hydrocyclon, EP 0 470 946 A) chemische Trennverfahren eingesetzt, bei denen eine Vielzahl von Produkten zur Abtrennung vorgeschlagen werden, z. B. Talk, Kreide oder Bentonit. Diese Produkte sollen adsorbierend wirken. Ebenso werden Salze oder verschiedene (synthetische) Polymere eingesetzt, die mit Hilfe ihrer kationischen Ladung die Stickies binden sollen (FR 2 722 214 A1). Bei den eingesetzten Polymeren, wie z. B. PDADMAC oder PEI, handelt es sich um Polymere mit einer hohen Ladungsdichte.

[0004] Weiterhin wird vorgeschlagen, die Wirkung von (hydrophilen) kationischen synthetischen Polymeren mit Tensiden zu koppeln (WO 9846828 A1, EP 0 359 590 A, US 4,995,944 A). Das erfordert bei der Anwendung einen Mehrschrittprozess, was die direkte Anwendung in der Produktion erschwert.

[0005] Ebenfalls bekannt ist nach der RU 2347865 A, dass ein Polymer erst im Prozess erzeugt wird, indem das Monomer (DADMAC) in einer radikalischen Polymerisation umgesetzt wird, wobei ein Polymer mit höherer Molmasse entstehen soll.

[0006] Gemäß der WO 9846828 werden Anforderungen an die kationischen, synthetischen Polymere aufgeführt, die eine bestimmte Mindestladungsmenge und eine bestimmte Molmasse haben müssen, damit Stickies effektiv abgetrennt werden können. Während die notwendige Ladungsdichte mit mindestens 1,5 meq/g angegeben wird, ist sie vorzugsweise deutlich höher (4–15 meq/g), wenn eine befriedigende Abtrennung der klebrigen Bestandteile bewirkt werden soll. Die Quantifizierung der Abtrennung ist problematisch und mit üblichen Methoden (Messung der Trübung oder Ladung) nicht aussagekräftig, da die klebrigen Bestandteile auch nicht geladene Anteile enthalten.

[0007] Die Menge der abgetrennten Stickies wird in einer aufwändigen Prozedur (Extraktion der ausgefällten Bestandteile mit Soxhlet und gravimetrische Messung der Masse) ermittelt. Eine aussagekräftige online-Methode zur Angabe der Gehalte an Stickies existiert bisher nicht.

[0008] Weiterhin sind nach der DE 10 2005 033 932 A1 neue amphiphile Stärkederivate und ein Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt. Diese Stärkederivate enthalten ein oder mehrere Wiederholungseinheiten in der Polysaccharidkette mit zumindest einer 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumgruppe als hydrophilen Substituent sowie ein oder mehrere Wiederholungseinheiten dieser Polysaccharidkette mit zumindest einer Benzylgruppe als hydrophoben Substituent. Die Substituenten werden über Etherbindungen durch einfache Slurryverfahren an das Polysaccharid gekoppelt. Derartige Stärkederivate finden als biologisch abbaubare Polymere vielfältige Anwendungen als Emulgatoren in Kosmetik und Pharmazie, als Klebstoffe, Tenside, Verdickungs- und Bindemittel sowie bei der Abwasseraufbereitung.

[0009] Aus der US 2004/0250972 A1 ist ein Verfahren zur Papierherstellung bekannte, bei dem eine Zellulosefasern enthaltende wässrige Suspension hergestellt wird, in welche Retentionsmittel gegeben werden, nachfolgend ein Teil dieser Suspension mit einer verdünnten wässrigen Suspension gemischt wird, wobei die verdünnte wässrige Suspension ein kationisches organisches Polymer mit einem geringen Molekulargewicht enthält, und diese Mischung der verbliebenen wässrigen Suspension zugegeben und nachfolgend die Suspension entwässert wird. Dabei werden kationische organische Polymere ausschließlich als Retentionmittel zugegeben.

[0010] Ebenfalls bekannt ist aus der WO 02/12626 A1 ein Verfahren zur Papierherstellung, bei dem kationische organische Polymere zu einer wässrigen Suspension mit Zellulosefasern hinzugegeben werden. Diese Polymere dienen der Verbesserung der Retention im Gesamtprozess der Papierherstellung.

[0011] Gemäß der DE 44 42 056 A1 ist ein Verfahren zur Entfernung von Druckfarben aus bedrucktem Altpapier bekannt, bei dem dem Prozesswasser ein Additiv zugesetzt und die ausgefallenen Feststoffe durch Flotation oder Filtration entfernt werden. Als Additiv werden ein oder mehrere amino- und/oder ammoniumgruppenhaltige Polymere und/oder Copolymere mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 2000 und 100000 und ein oder mehrere Cellulose-Derivate eingesetzt.

[0012] Bekannt aus der DE 10 2005 033 932 A1 sind auch neue amphiphile Stärkederivate, die aus einer Polysaccharidkette mit mindestens einer 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumgruppe als hydrophilen Substituent und mindestens einer Benzylgruppe als hydrophoben Substituent.

[0013] Nachteilig bei den bisher bekannten Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie ist immer noch, dass nicht in ausreichendem Maße die Verunreinigungen in Form von Stickies entfernt werden können.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie anzugeben, mit dem die Entfernung von Verunreinigungen in den Prozesswässern in Form von Stickies deutlich verbessert wird.

[0015] Die Aufgabe wird mit dem Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Prozesswasserreinigung in der Papierindustrie werden 0,1–2,0 Ma.-% an kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette ein- oder mehrfach zu stickiehaltigen Prozesswässern zugegeben und die abgesetzten Verunreinigungen in Form von Stickies entfernt.

[0017] Vorteilhafterweise werden als kationisch modifizierte, amphiphile Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette solche Polysaccharide eingesetzt, die ein oder mehrere Wiederholungseinheiten der Polysaccharidkette mit zumindest einer 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumgruppe als hydrophilen Substituent sowie ein oder mehrere Wiederholungseinheiten dieser Polysaccharidkette mit zumindest einer Benzylgruppe und/oder Aryl- oder Alkylgruppe als hydrophoben Substituent enthalten.

[0018] Ebenfalls vorteilhafterweise werden als kationisch modifizierte, amphiphile Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette Stärke oder Chitin/Chitosan, noch vorteilhafterweise Kartoffelstärke, eingesetzt.

[0019] Weiterhin vorteilhafterweise werden die kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette stickiehaltigen Prozesswässern zugegeben, die mindestens teilweise nach der Entfernung der Stickies dem Prozess wieder zugeführt werden.

[0020] Und auch vorteilhafterweise werden die Verunreinigungen in Form von Stickies, die aufschwimmen und/oder sedimentieren, danach abgetrennt.

[0021] Erfindungsgemäß erfolgt die Verwendung von kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette zur Entfernung von Verunreinigungen in Form von Stickies aus Prozesswässern der Papierindustrie.

[0022] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird es erstmals möglich, Prozesswässer der Papierindustrie in deutlich höherem Maße und nahezu vollständig von Verunreinigungen in Form von Stickies zu befreien. Gelöst wird dies, indem den stickiehaltigen Prozesswässern eine Menge an 0,1–2,0 Ma.-% kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette ein- oder mehrfach zugegeben werden. Dabei ist von besonderer Bedeutung, dass der hydrophile Substituent auch für eine kationische Ladung des Polysaccharides sorgt.

[0023] Die erfindungsgemäß eingesetzten kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide sind amphiphile Stärkederivate mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette, die aus der DE 10 2005 033 932 A1 bekannt sind.

[0024] Als erfindungsgemäße kationisch modifizierte, amphiphile Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette können aber auch Polysaccharide eingesetzt werden, die einen hydrophilen Substituenten und Aryl- oder Alkylgruppe als hydrophoben Substituent enthalten.

[0025] Weiterhin können auch als Polysaccharide Chitin oder Chitosan mit hydrophoben Substituenten, oder amphiphile Stärkederivate mit Substituenten auf Alkyl- oder Arylbasis erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0026] Der besondere Vorteil, der sich durch den Einsatz dieser kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette ergeben, ist, dass nicht nur die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der Polysaccharide für die physiko-chemische Reaktion mit den Stickies ausgenutzt werden, sondern auch die kationische Ladung dieser Polysaccharide. Hinzu kommen hydrophob-hydrophob-Wechselwirkungen der kationisch hydrophobierten Polysaccharide mit den hydrophoben Anteilen der Stickies. Dadurch kommt es zu einer Kombination dieser Wirkungen, die zu einem deutlich verbesserten Abtrennergebnis führt. Die vorliegende Lösung kommt zu einem deutlich besseren Abtrennergebnis als bei Lösungen nach dem Stand der Technik, bei denen beispielsweise bereits Polysaccharide, wie Stärken oder Chitosan, eingesetzt wurden, da erfindungsgemäß die Kombination zweier Eigenschaften durch das Vorhandensein zweier Substituenten an einem Polysaccharid realisiert wird.

[0027] Da nur ein einziges Produkt in Form der kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette eingesetzt wird, muss damit auch nur ein einstufiger Abtrennschritt in den Prozessablauf integriert werden.

[0028] Das verbesserte Trennergebnis wird erfindungsgemäß auch dadurch erreicht, dass eine kovalente Bindung zwischen den kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette vorhanden ist, so dass die Abtrennung der Stickies über einen Einstufenprozess leicht realisiert werden kann.

[0029] Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden aufgrund des Einsatzes von kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette auch „hydrophobe“ Verunreinigungen entfernt, so dass sowohl die Trübung als auch der Kohlenstoffgehalt der Prozesswässer verringert wird.

[0030] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die eingesetzten kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette leicht und gut biologisch abbaubar sind und damit die Umwelt nicht zusätzlich belasten.

[0031] Nachfolgend wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Beispiel 1

[0032] Eine Suspension aus 9,2 g Altpapier pro 1 Liter Leitungswasser unter Zusatz von 0,8 g Haftetiketten wird unter Rühren und Erhitzen auf 50°C (4 h) hergestellt. Nach dem Abkühlen der Suspension werden unter Rühren 10 ml eines anionischen Latex (unverdünnt) zugesetzt. Die Suspension wird charakterisiert und hat die folgenden Eigenschaften:

Trübung: 5960 NTU,

kationischer Bedarf: -1,6 mmol/l;

TOC (total organic carbon): 4000 mgC/l

Oberflächenspannung: 59,4 mN/m

[0033] Um daraus Stickies abzutrennen werden definierte Mengen (siehe Tabelle 1) an kationisch modifizierter Ethylstärke mit einem $DS_N = 0,32$ und einem $DS_{Eth} = 0,04$ zugegeben und die sich bildenden Aggregate mit einem Filter abgetrennt ($DS_N =$ Substitutionsgrad an kationischen Gruppen; $DS_{Eth} =$ Hydrophobierungsgrad).

[0034] Die Eigenschaften der gereinigten Flüssigkeiten sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Abtrennung der klebrigen Bestandteile wird durch die Reduzierung von Trübung und TOC-Gehalt sowie die Erhöhung der Oberflächenspannung (gegenüber der Modellsuspension zur Kalibrierung) bei Polymerzugabe nachgewiesen.

Menge [mg/l]	Polysaccharid Kationischer Ver- brauch [mmol/l]	Trübung [NTU]	Oberflächenspan- nung [mN/m]	TOC [mgC/l]
1.0	-0,82615	3509	68.6	783,2
5.0	-0,84165	3427	68.5	1356
10.0	-0,3554	51,2	69.6	48,84

[0035] Zum Vergleich wird das Experiment ebenfalls mit unmodifizierter Stärke durchgeführt. Es zeigt sich, dass diese weder eine Reduzierung von Trübung und TOC noch eine Erhöhung der Oberflächenspannung bewirkt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von stickiehaltigen Prozesswässern in der Papierindustrie, bei dem 0,1–2,0 Ma-% an kationisch modifizierten, amphiphilen Polysacchariden mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette ein- oder mehrmalig zu stickiehaltigen Prozesswässern zugegeben und die abgesetzten Verunreinigungen in Form von Stickies entfernt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als kationisch modifizierte, amphiphile Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette solche Polysaccharide eingesetzt werden, die ein oder mehrere Wiederholungseinheiten der Polysaccharidkette mit zumindest einer 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumgruppe als hydrophilen Substituent sowie ein oder mehrere Wiederholungseinheiten dieser Polysaccharidkette mit zumindest einer Benzylgruppe und/oder Aryl- oder Alkylgruppe als hydrophoben Substituent enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als kationisch modifizierte, amphiphile Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette Stärke oder Chitin/Chitosan eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem kationisch modifizierte, amphiphile Kartoffelstärke eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die kationisch modifizierten, amphiphilen Polysaccharide mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten an der Polysaccharidkette stickiehaltigen Prozesswässern zugegeben werden, die mindestens teilweise nach der Entfernung der Stickies dem Prozess wieder zugeführt werden.

Es folgen keine Zeichnungen