

## **KALKMILCHBLEICHE in der papierverarbeitenden Industrie**

In der Papierfertigung hat im Laufe der letzten Jahre die Bleiche mit Wasserstoffperoxid der klassischen Chlorbleiche den Rang abgelaufen. Die Gründe hierfür sind ebenso vielfältig, wie in der einschlägigen Literatur kommuniziert und diskutiert.

Zwar gibt es in der Zellstoffherstellung noch keine echte Alternative, jedoch entspricht der Einsatz von Wasserstoffperoxid mit Natriumhydroxid bzw. Natronlauge dem Stand der Technik zum Bleichen von Zellstoff und insbesondere Holzschliff seit mindestens 25 Jahren.

Die dafür benötigten Bleichrezepturen bestehen in der Regel aus vier Komponenten:

1. Wasserstoffperoxid als Bleichagens
2. Natronlauge als Aktivator, weil nur das Peroxidation die Bleichwirkung durch Abspaltung von Sauerstoff im *status nascendi* erwirkt
3. Wasserglas als Stabilisator von Hydroxylanionen und indirekt von Peroxidationen
4. Komplexbildner zur Inertisierung von Schwermetallen, welche den Zerfall von Peroxidationen katalysieren

Bekannt ist auch, dass Wasserstoffperoxid sich mit Magnesiumhydroxid aktivieren lässt, wobei der grundsätzliche Unterschied darin besteht, dass Letzteres sehr schwer löslich ist, so dass die Reaktion von Peroxid mit dem Hydroxylanion ausschließlich über sterische Effekte erfolgt. Dementsprechend ist die Reaktionszeit wesentlich länger; sie beträgt je nach dem gewünschten Ergebnis das Zwei- bis Dreifache gegenüber Natronlauge. Eine Aktivierung mit Kaliumhydroxid wird großtechnisch nicht betrieben, weil sowohl Kosten wie Sicherheitsaspekte in der Handhabung und zuletzt negative Effekte wie Nachvergilbung wegen zu hoher Basizität den Einsatz unattraktiv machen.

Nun war die Nutzung von Calciumhydroxid bis Ende des letzten Jahrzehnts abgesehen von vereinzelten und wenig positiv klingenden Laborberichten unbekannt. Warum dies so war und warum schließlich doch das Potenzial des Calciumhydroxids als Aktivator für Wasserstoffperoxid erkannt wurde, geht unmittelbar aus der Europäischen Patentanmeldung EP1631716 hervor. Als Grund für die verspätete Erkenntnis kann vor allem die Tatsache gesehen werden, dass eine Aktivierung des Peroxids mit Kalkmilch (wässrige Suspension von Calciumhydroxid) in weit geringeren Dosen erfolgen muss, als dies zunächst zu erwarten wäre.

In der Produktionspraxis werden heute für ein mit Natronlauge gleichwertiges Bleichergebnis max. 40 Vol. % Calciumhydroxid eingesetzt. Will man geringere Bleichergebnisse erzielen, reicht der Bedarf u.U. herunter bis zu 20 Vol. % gegenüber Natronlauge. Hinzu kommt, dass die mit Kalkmilch aktivierten Bleichrezepturen einen gegenüber dem Stand der Technik reduzierten Chemikalienbedarf haben. Besonders auffällig ist dies beim Wasserglas, dass analog zum Bleichprinzip mit Magnesiumhydroxid vollständig entfallen kann.

Inzwischen ist die Kalkmilchbleiche in der papiererzeugenden Industrie bekannt und gewinnt nicht zuletzt wegen der erheblichen Einsparungen immer mehr Befürworter.

Das Kalkmilchverfahren erzeugt nachweislich eine >40% geringere Schadstoffbelastung, deklariert als CSB-Fracht. 40% CSB-Reduktion bedeutet, daß 40% mehr Faserstoffe dem Papierbildungsprozeß zugeführt werden können ! Eine Fabrik verarbeitet beispielhaft pro Jahr 100.000 Tonnen Holzschliff mit einem angenommenen Wert von 250 €/Tonne. Die CSB-Fracht aus dem Bleichbetrieb möge pro Tag bei 8 Tonnen liegen und es wird 300 Tage im Jahr produziert. Eine Reduktion der Schadstoff-fracht würde dann eine Einsparung von 240.000 € alleine aufgrund der Materialeinsparung erbringen.

**Allein, es gibt bis heute keine schlüssige Begründung für die Tatsache, warum Calciumhydroxid in so erheblich geringeren Dosen gegenüber Natronlauge eingesetzt werden muss.**

Denkbar wären synergetische Effekte aufgrund der Tatsache, dass Calciumhydroxid in wässriger Suspension zu 1,7% in löslicher Form vorliegt und somit unter Prozessbedingungen ein homogener und ein heterogener Reaktionsmechanismus parallel ablaufen können. Wie das aber funktioniert und ob sich daraus erweiterte Erkenntnisse und ggf. Einsparungspotentiale generieren lassen, ist völlig unbekannt.

Es macht Sinn, die Bleiche mit Kalkmilch als Teil eines industriellen Fertigungsprozesses, mit dem inzwischen immerhin ca. 1 Mio. Tonnen Papier p.a. erzeugt werden, wissenschaftlich zu untersuchen und daraus das wirkliche Potenzial dieses Prinzips besser bestimmen zu können.

Die Kalkmilchbleiche ist seit April 2009 in acht Ländern der EU patentiert und in den USA und Kanada in der Prüfungsphase.

TT-SIUS ist Partner bei:

