

17 Bleiche von Faserstoffen

Als Medium zum Beschreiben und Bedrucken muss das Papier möglichst hell sein. Als die Lumpen aus feinem, gebleichtem Leinen als Rohstoff knapp wurden, mussten gröbere braune Sorten (z.B. Sackleinen) herangezogen werden, die man dann noch bleichen musste. Die für das feine Leinen übliche Rasenbleiche war dafür zu wenig wirksam. Hier half die aufkommende Chemie.

Die bleichende Wirkung des Chlors wurde im Jahre 1774 von dem deutschen Chemiker K. W. Scheele entdeckt. Nach diesem Verfahren verwendete der französische Chemiker Graf C. L. Berthollet erstmalig im Jahre 1789 die Chlorbleiche für geringere Lumpensorten.

1. Allgemeine Prinzipien der Bleiche

17.1.1 Oxidation und Reduktion

Der Hauptmechanismus einer Bleichreaktion besteht in einer Oxidation oder einer Reduktion eines Chromophors.

Unter „*Oxidation*“ verstand man ursprünglich eine Zufuhr von Sauerstoff-Atomen. Ein typisches Oxidationsmittel, das auf diese direkte Weise wirkt, ist Sauerstoff-Gas, oder auch Wasserstoffperoxid wirkt durch Übertragung von Sauerstoff.

Alternativ spricht man auch bei einer Entfernung von Wasserstoff-Atomen aus einer Verbindung von Oxidation (die Wasserstoffatome werden dabei zu Wasser oxidiert). Allgemeines Charakteristikum einer Oxidationsreaktion ist, dass sie der zu oxidierenden Verbindung Elektronen entzieht. Ein typisches auf diese Weise wirkendes Oxidationsmittel ist Chlor.

Die „*Reduktion*“ steht in einem komplementären Verhältnis zur Oxidation. Ursprünglich verstand man darunter einen Entzug von Sauerstoff-Atomen. Ein typisches Reduktionsmittel ist Schwefeldioxid. Alternativ liegt auch bei einer Zufuhr von Wasserstoff-Atomen eine Reduktion vor. Ein typisches derartiges Reduktionsmittel ist Wasserstoff-Gas.

Allgemein bedeutet Reduktion eine Zufuhr von Elektronen.

Den Oxidationszustand eines Elements in einer Verbindung kann man mit Hilfe der Oxidationszahl beschreiben. Darunter versteht man die Zahl von Bindungen an Sauerstoff minus Zahl von Bindungen an Wasserstoff, die an dem betrachteten Atom angreifen.

Oxidations- und Reduktionsvorgänge laufen immer gekoppelt ab („**REDOX**-System):



17.1.2 Wirkungen der Bleiche

Die Bleiche kann unterschiedlich auf das Lignin wirken (siehe Tabelle 17- 1).

Tabelle 17- 1: Wirkung der Bleiche

<i>Art der Bleiche</i>	<i>Mechanismus</i>
<i>ligninerhaltend</i>	Die Chromophore des Lignins werden entweder aufoxidiert oder reduziert und dabei in farblosen Verbindungen verwandelt.
<i>ligninentfernend</i>	Das Lignin wird (vorzugsweise oxidierend) gespalten und mit polaren Gruppen versehen, dadurch löslich gemacht und aus dem Zellstoff herausgelöst. Das Herauslösen geschieht häufig in einer Extraktionsstufe

Als Doppelbindungen enthaltende phenolische Verbindung kann Lignin sowohl oxidiert als auch reduziert werden. Die meisten starken Oxidations- und Reduktionsmittel können dabei auch bleichend wirken. Es werden jedoch nur relativ wenige Verbindungen für die Ligninbleiche eingesetzt. Diese werden in Tabelle 17- 2 zusammengestellt.

Tabelle 17- 2: Bleichmittel

	<i>Oxidationsmittel</i>		<i>Reduktionsmittel</i>	
<i>industriell</i>	Chlor	Cl ₂	Natriumdithionit	Na ₂ S ₂ O ₄
<i>bedeutsam</i>	Natriumhypochlorit	NaOCl	Zinkdithionit	ZnS ₂ O ₄
	Calciumhypochlorit	Ca(OCl) ₂	Natriumbisulfit	NaHSO ₃
	Chlordioxid	ClO ₂	Formamidinsulfinsäure	FAS
	Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂		
	Natriumperoxid	Na ₂ O ₂		
	Ozon	O ₃		
<i>weniger</i>	Natriumchlorit	NaClO ₂	Schwefeldioxid	SO ₂
<i>bedeutsam</i>	Peressigsäure	CH ₃ CO ₃ H	Natriumborhydrid	NaBH ₄
	Chlormonoxid	Cl ₂ O	Calciumdithionit	CaS ₂ O ₄
	Thioglykolsäure	SHCH ₂ COOH	Ammoniumdithionit	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₄
	Kaliumpermanganat	KMnO ₄	Wasserstoff	H ₂

Die Wirksamkeit der verschiedenen Bleichmittel ist sehr unterschiedlich. Eine der Ursachen dafür ist ihr verschiedenes Oxidations- (Reduktions-) Potenzial. Für oxidierende Verbindungen wird das Oxidationspotenzial technisch meistens in der Menge (kg) Aktivchlor, das in einem Kilogramm Bleichmittel enthalten ist, ausgedrückt. Um chlorfreie Bleichmittel mit den klassischen Chlor enthaltenden Produkten vergleichen zu können, wird deren Oxidationspotenzial ebenfalls in Chloräquivalente umgerechnet. Für die normalen Bleichmittel werden die umgerechneten Aktivgehalte in Tabelle 17- 3 angegeben:

Tabelle 17- 3: Gehalt von Aktivchlor und Aktivsauerstoff in Bleichmitteln

<i>Oxidationsmittel; 1 kg</i>	<i>entspricht Aktivchlor [kg]</i>	<i>entspricht Aktivsauerstoff [kg]</i>
Cl_2	0,93	0,21
$NaOCl$	1,57	0,35
$NaOCl_2$	2,63	0,59
ClO_2	2,63	0,59
Na_2O_2	0,91	0,20
H_2O_2	2,09	0,47
$KMnO_4$	1,11	0,25

Gemeinsam ist allen oxidierenden Bleichmitteln, dass sie auch die Polysaccharide abbauen können.

Oxidierende Bleichmittel bauen Lignin ab und machen es besser alkali-löslich, wirken daher ligninentfernend.

Der Hauptweg des oxidativen Abbaus der Cellulose setzt am reduzierenden Ende der Kette an. Abbildung 17- 1 zeigt, dass der Abbau über die Schritte Oxidation zur α -Hydroxysäure, Decarboxylierung und Dehydrierung zum Aldehyd, der wieder zu einer α -Hydroxysäure aufoxidiert wird, verläuft. Daneben gibt es eine Reihe von Oxidationsreaktionen, die die Polysaccharide schädigen, ohne direkt die Ketten abzubauen. Abbildung 17- 2 gibt einen Überblick über diese Reaktionen. Neben der schon genannten zum Abbau führenden Endoxidation treten noch Oxidation des C6-Hydroxyls zur Uronsäure und ringöffnende Reaktionen an C2 und C3 zum Dialdehyd oder Diketon auf.

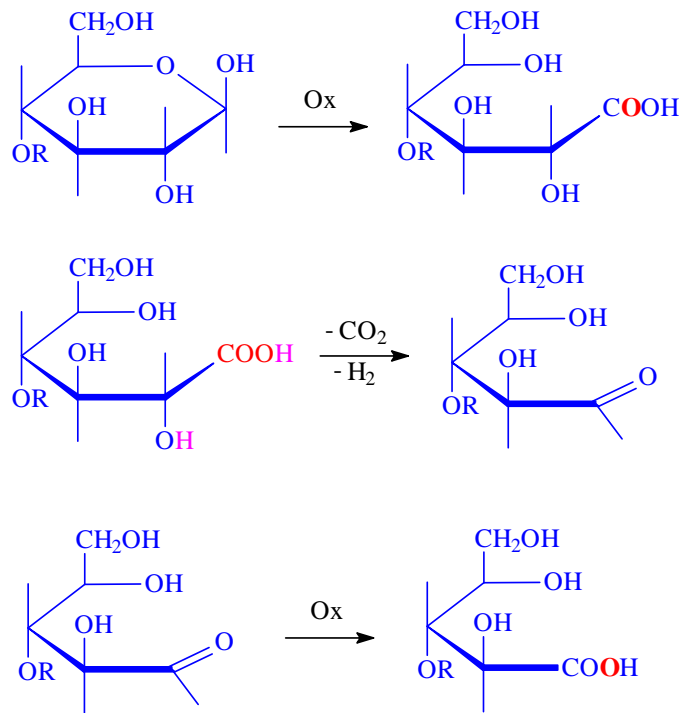


Abbildung 17- 1: Oxidativer Abbau der Cellulose, beginnend am reduzierenden Kettenende

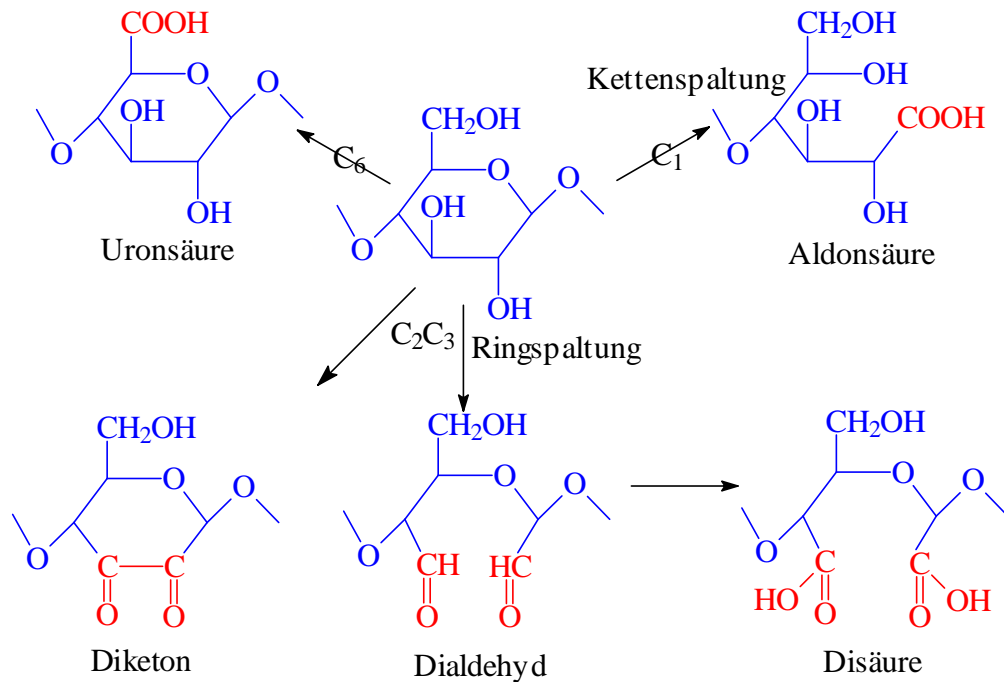


Abbildung 17- 2: Oxidationsreaktionen an Polysacchariden durch Chlor

Oxidative Bleichmittel wirken nicht völlig selektiv und greifen auch Polysaccharide an.

Um Lignin möglichst schonend zu lösen und zu bleichen, ohne die Polysaccharide stark zu schädigen, werden in der Regel verschiedene Bleichbehandlungen hintereinander angewandt (Bleichstufen). Zwischen den eigentlichen Bleichstufen werden je nach Bedarf noch weitere Behandlungsschritte vorgenommen. Dazu gehören z.B. eine Alkaliextraktion der löslichen Ligninbestandteile oder eine Komplexierung, um bei Peroxidstufen störende Schwermetalle unschädlich zu machen.

Die Bleichstufen werden der Einfachheit halber mit Buchstaben bezeichnet (siehe Tabelle 17- 4), so dass die Aufeinanderfolge mehrstufiger Bleichsequenzen leicht dargestellt werden kann.

Tabelle 17- 4: Bezeichnung von Bleich- und Hilfsstufen

<i>Operation</i>	<i>Bezeichnung</i>
<i>Chlorierung</i>	C
<i>Chlorierung unter Zusatz von etwas Chlordioxid</i>	C _D
<i>Alkaliextraktion</i>	E
<i>Natrium- oder Calciumhypochloritbleiche</i>	H
<i>Chlordioxidbleiche</i>	D
<i>Bleiche mit einer Mischung von Chlor und Chlordioxid</i>	C+D
<i>Komplexierung</i>	Q
<i>Sauerstoffbleiche</i>	O
<i>Peroxidbleiche</i>	P
<i>Ozonbleiche</i>	Z
<i>Dithionit- (Hydrosulfit-) Bleiche</i>	Y
<i>Bleiche mit Peressigsäure</i>	A

2. Bleiche mit chlorhaltigen Mitteln

Die wahrscheinlich ältesten oxidativen Bleichmittel sind das Eau de Javelle und das Eau de Labaraque, die durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pottasche (K₂CO₃) bzw.

Baustein 17: Bleiche von Faserstoffen (allgemein und Bleiche mit Chlor enthaltenden Mitteln)

Soda (Na_2CO_3) erhalten werden. Diese Haushaltsbleichlaugen wurden schon zu Beginn des 19. Jahrhunderts erfunden. Seither entwickelte sich die Chlorchemie stürmisch, wobei die Bleichwirkung, die desinfizierende Wirkung und die hohe chemische Reaktivität der Chlorverbindungen genutzt wurden. Dazu hat auch wesentlich beigetragen, dass mit der Chlor-Alkali-Elektrolyse ein Produktionsverfahren entwickelt worden war, das neben Chlor auch die wichtigen Kuppelprodukte Natronlauge und Wasserstoff liefert.

Die Schattenseite der Chlorchemie ist, dass die anorganischen oxidierenden Chlorverbindungen sehr aggressiv (auch physiologisch nicht unbedenklich) und die organischen Chlorverbindungen überwiegend stark giftig sind. Daher gerät diese Chemie aus ökologischen Gründen zunehmend in Bedrängnis.

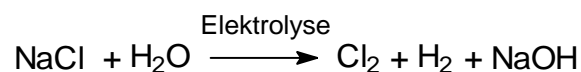
☞ Elementares Chlor ist das preisgünstigste und effektivste technische Bleichmittel, allerdings ist es ökologisch gefährlich.

17.1.3 Chlorhaltige Bleichmittel

17.1.3.1 Elementares Chlor

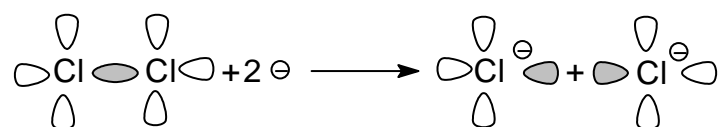
Alle chlorhaltigen Bleichmittel leiten sich technisch vom Chlorgas (Cl_2) ab. Dieses wird durch Elektrolyse von Kochsalz (NaCl) gewonnen. Führt man die Elektrolyse in wässriger Lösung durch (siehe Gleichung 17- 1), entsteht an der Anode Chlorgas, an der Kathode Wasserstoffgas und in der Lösung des Kathodenraumes bildet sich zudem Natronlauge (NaOH)

Gleichung 17- 1: Chlor - Alkali – Elektrolyse



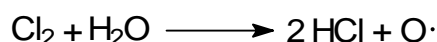
Die oxidierende Wirkung des Elements Chlor beruht auf seiner hohen Elektronegativität, durch Aufnahme eines Elektrons pro Atom wird das stabile Chloridion gebildet (Gleichung 17- 2).

Gleichung 17- 2: Wirkung von elementarem Chlor als Oxidationsmittel



In Wasser kann Chlor in gewissem Maße monomolekularen Sauerstoff bilden, der seinerseits stark bleichend wirkt

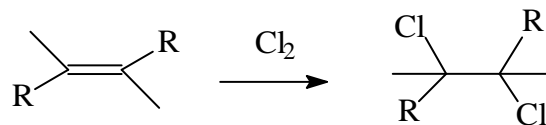
Gleichung 17- 3: Bildung von aktivem Sauerstoff durch Chlor in Wasser



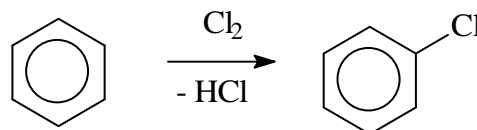
Durch Einleiten des Chlorgases in wässrige Laugen entstehen Salze der Chlorsauerstoffsäuren. Dabei entsteht jeweils eine Verbindung mit höherer Oxidationszahl und Chlorid (Oxidationszahl -1)

Neben der oxidierenden Wirkung des Chlors ist auch dessen Fähigkeit von Bedeutung, sich an Doppelbindungen anzulagern (Additionsreaktion; Gleichung 17- 4) und mit aromatischen Verbindungen zu reagieren (Substitution; Gleichung 17- 5).

Gleichung 17- 4: Additionsreaktion von Chlor



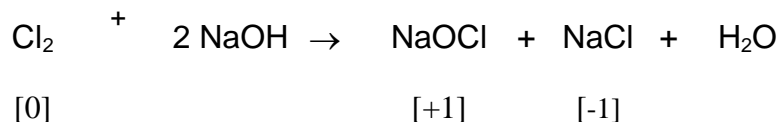
Gleichung 17- 5: Substitutionsreaktion von Chlor



17.1.3.2 Hypochlorite (Salze der Unterchlorigen Säure)

Bildung durch Disproportionierung des elementaren Chlors nach Gleichung 17- 6

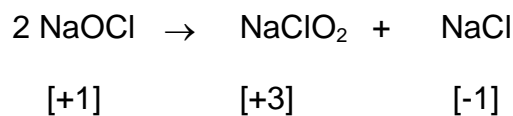
Gleichung 17- 6: Bildung von Natriumhypochlorit



17.1.3.3 Chlorite (Salze der Chlorigen Säure)

Bildung nach Gleichung 17- 2 aus Hypochlorit

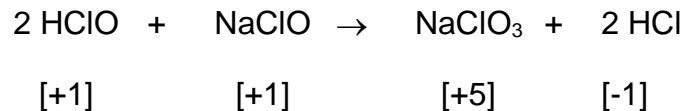
Gleichung 7: Bildung von Natriumchlorit



17.1.3.4 Chlorate (Salze der Chlorsäure)

Diese entstehen durch Einwirken von unterchloriger Säure auf Hypochlorite (Gleichung 17- 8)

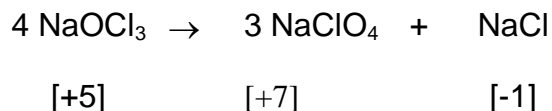
Gleichung 17- 8: Bildung von Natriumchlorat



17.1.3.5 Perchlorate (Salze der Perchlorsäure)

Diese entstehen durch weitere Disproportionierung von Chloraten (Gleichung 17- 9)

Gleichung 17- 9: Bildung von Natriumperchlorat

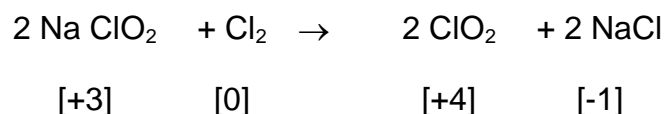


Die Chlorsauerstoffverbindungen oxidieren noch stärker als Chlor selbst und sind daher sehr wirksame Bleichmittel. Allerdings ist die Reaktionsfähigkeit der Chlorate und Perchlorate so groß, dass sie leicht zu Explosionen führen können. Für die Zellstoffbleiche werden praktisch nur Hypochlorite (Natrium- oder Calcium-) verwendet.

17.1.3.6 Chlordioxid

Als weiteres Bleichmittel auf Basis von Chlor ist das Gas Chlordioxid, das sich beim Einleiten von Chlor in Chloratlösungen bildet (Gleichung 17- 10)

Gleichung 17- 10: Bildung von Chlordioxid



Alle Chlorsauerstoffverbindungen lassen sich durch Redox-Disproportionierung aus Verbindungen mit niedriger Oxidationsstufe gewinnen und leiten sich letztendlich von elementarem Chlor ab.

17.1.4 Chlorbleiche

Chlor ist ein billiges und leicht zu handhabendes Bleichmittel. Die Chlorstufe allein bleicht allerdings kaum, sondern es kann sogar zu einer Verdunklung der Faserstoffe kommen. Der wichtigste Effekt ist die Bildung alkalilöslicher Produkte. Das Chlor löst

sich in Wasser und dissoziiert dort wie durch Gleichung 17- 11 beschrieben zu Chlorid- und Chloroniumionen (Cl^+)

Gleichung 17- 11: Bildung von Chloroniumionen



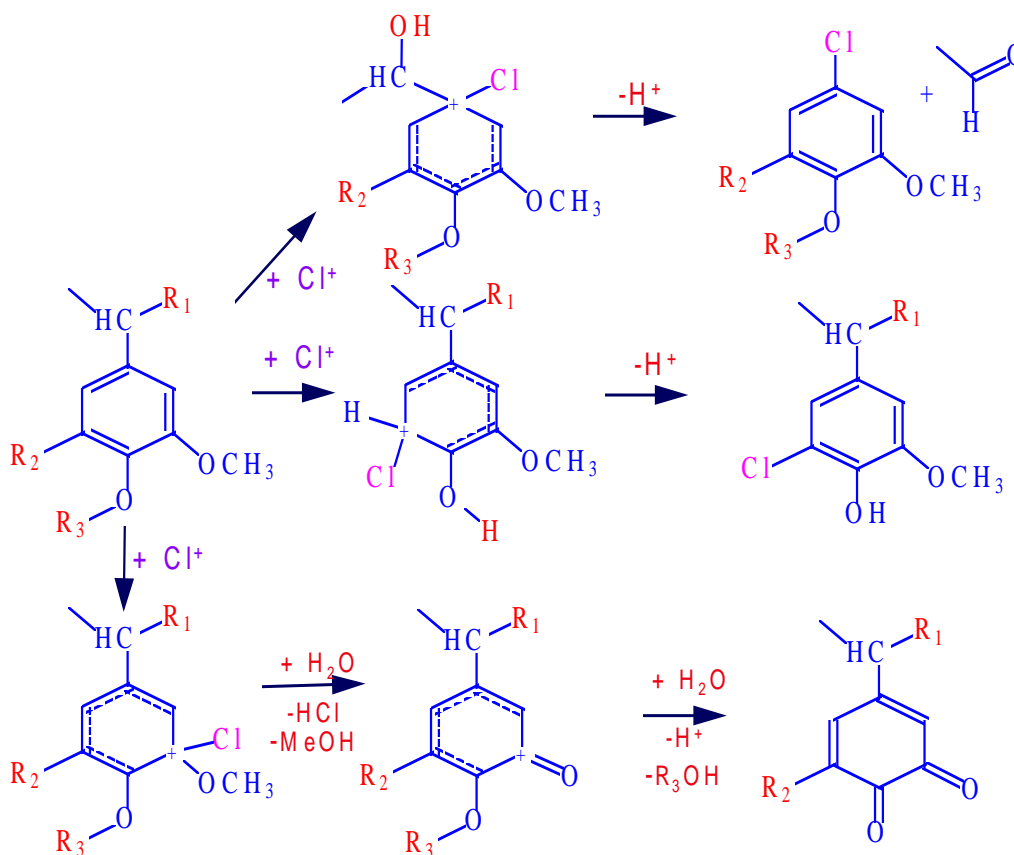
Im Bleichturm laufen dann folgende Hauptreaktionen ab:

Der aromatische Ring wird durch ein Chloroniumion substituiert. Der Substitutionsort hängt dabei von den vorhandenen Substituenten ab.

Lignin wird abgebaut:

Es entstehen chlorierte und chinoide Spaltprodukte (letztere sind für die dunkle Färbung verantwortlich).

Abbildung 17- 3: Chlorierungsreaktion an der Phenylpropaneinheit des Lignins

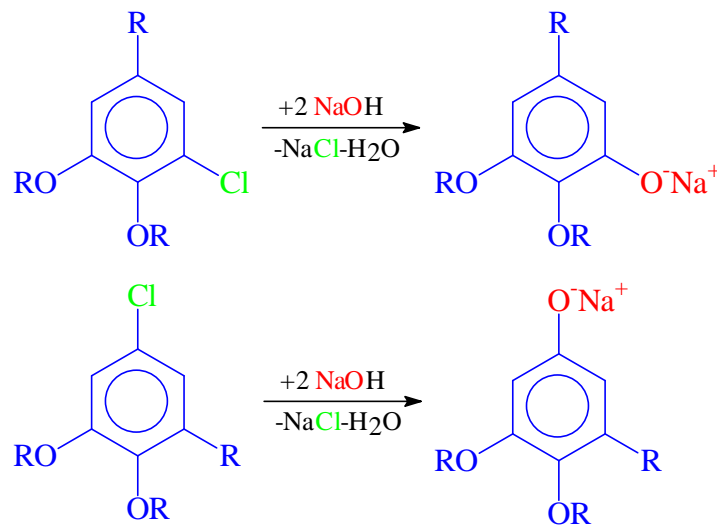


Außer den beschriebenen Reaktionen gibt es noch eine Reihe von Nebenreaktionen, die z.T. auch toxische, umweltschädliche Produkte erzeugen.

Während die eigentlichen Chlorierungsreaktionen weitgehend selektiv am Lignin angreifen, können Oxidationsreaktionen auch an den Polysacchariden verlaufen.

Die Chlorbleiche erzeugt einen höheren Anteil an gut alkali - löslichen Ligninabbauprodukten. Diese können und müssen durch eine nachfolgende Alkaliextraktionsstufe entfernt werden. Die Chlorlignine als solche sind wohl schlecht wasserlöslich, sie können aber im alkalischen Milieu relativ leicht in Phenole umgewandelt werden, die alkalilöslich sind (Abbildung 17- 4). Wenn die Hemicellulosen nicht ebenfalls aus dem Zellstoff herausgelöst sondern erhalten werden sollen, muss mit stark verdünnten Alkalien gearbeitet werden (1-1,5% für Sulfit- 3% für Sulfat-Zellstoff).

Abbildung 17- 4: Bildung von Phenolaten aus Chlorligninen



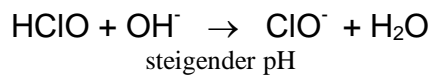
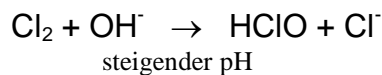
Unter Umweltaspekten ist die Chlor - Bleichstufe der problematischste Schritt der Zellstoffbleiche. Die Abwässer dieser Stufe enthalten ca. 90% der sauerstoffzehrenden Substanzen und sind auch für die starke Färbung verantwortlich. Die chlorierten Verbindungen können toxisch, z.T. sogar cancerogen und mutagen wirken. Besonders kritisch ist, dass sie aufgrund ihrer gute Fett- und schlechteren Wasserlöslichkeit durch die Nahrungskette in Fettgeweben angereichert werden.

Eine Bleichsequenz, die keine Chlorstufe enthält, ist daher schon wesentlich umweltfreundlicher. So hergestellte Zellstoff werden als ECF (Elementarchlor - freie)-Zellstoffe bezeichnet.

17.1.5 Hypochloritbleiche

NaOCl (früher auch Ca(OCl)₂) wird nach der Vorbleiche eingesetzt und wirkt vor allem als Oxidationsmittel und praktisch nicht chlorierend. Bei niedrigen pH - Werten liegt vor allem elementares Chlor in der Bleichlauge vor, während bei höheren pH - Werte vorwiegend Unterchlorige Säure und oberhalb von pH ≈ 9 das Hypochlorit wirkt (Gleichung 17- 12).

Gleichung 17- 12: Wirksame Verbindungen in der Hypochloritstufe



Hypochlorit zerstört das Lignin durch Oxidation, wobei es im ersten Schritt vorwiegend das phenolische OH angreift. Als Abbauprodukte entstehen vor allem organische Säuren und CO₂ und nur wenig chlorierte Ligninabbauprodukte. Als starkes Oxidationsmittel greift Hypochlorit aber auch die Polysaccharide an.

Dass die H - Stufe weniger chlorierend und stärker oxidierend wirkt als die Chlorbleiche sieht man daran, dass der Ligningehalt weniger schnell, die Viskosität dagegen schneller abnimmt als bei der Chloreinwirkung (siehe Abbildung 17- 5).

Nach Gleichung 17- 12 ist die wirksame Konzentration des Chlorit - Ions stark vom pH abhängig. Diese Wirkung spiegelt sich auch in der pH - Wert - Abhängigkeit des Bleichergebnisses (siehe Abbildung 17- 6)

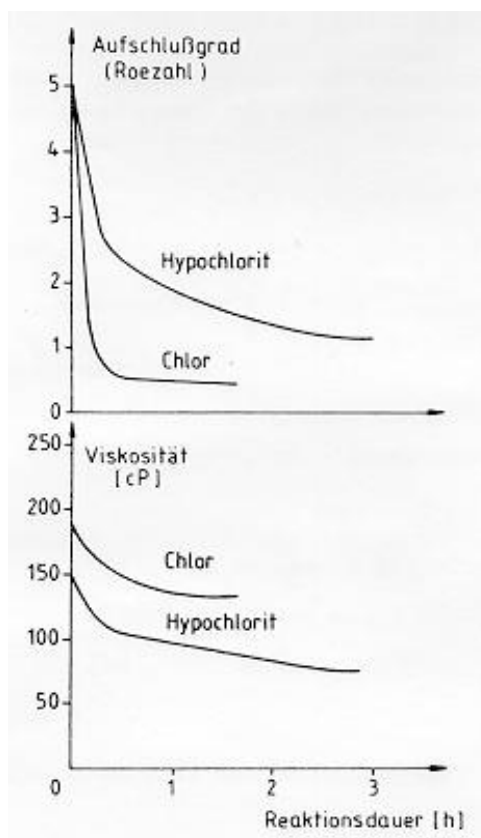


Abbildung 17- 5: Reaktionsgeschwindigkeit der Chlor- und Hypochloritbleiche, gemessen an der Ligninentfernung und dem Viskositätsabbau



Die Chlorsauerstoffverbindungen wirken fast ausschließlich als Oxidations- und nicht als Chlorierungsmittel.

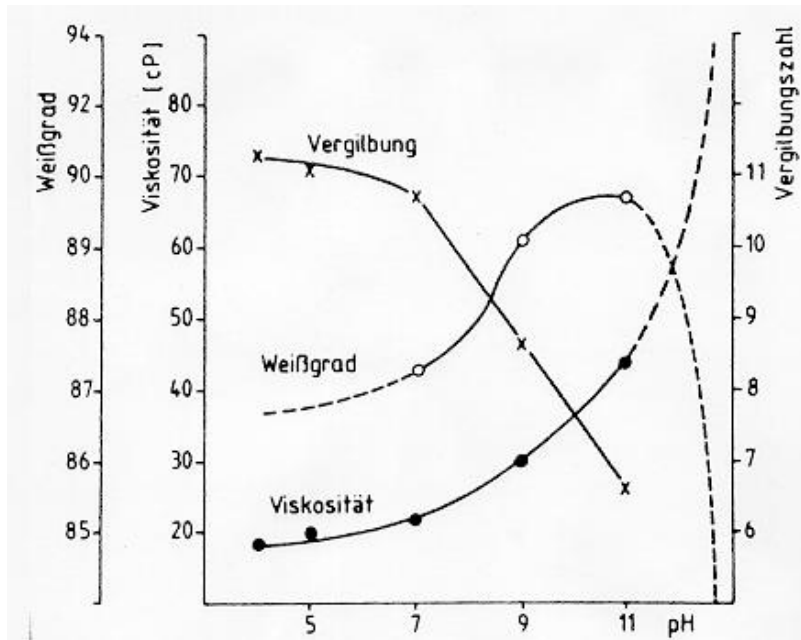


Abbildung 17- 6: Einfluss des pH - Wertes auf verschiedene Zellstoffeigenschaften

17.1.6 Chlordioxidbleiche

ClO_2 ist ein sehr wirksames, lignin-abbauendes Bleichmittel von hoher Selektivität. Das Gas ist toxisch und explosiv und kann nicht über längere Strecken transportiert werden. Aus diesem Grund muss es an Ort und Stelle erzeugt werden. Es ist dann immer noch relativ teuer, aber vor allem lohnt sich die Investition einer eigenen Chlordioxid - Erzeugungsanlage nur für große Bleichkapazitäten. Aus Kostengründen wurde es früher in der Regel erst nach der Vorbleiche und Extraktionsstufe eingesetzt, weil dort der Verbrauch durch Nebenreaktionen weniger stark ins Gewicht fiel. Da heute aus Umweltgründen häufig auf den Einsatz von elementarem Chlor verzichtet wird und außerdem mit der Entwicklung einer leistungsfähigeren Technologie und größeren Produktionskapazitäten ClO_2 kostengünstiger hergestellt werden kann, wird es heute oft schon in der ersten Bleichstufe verwendet.

Die Hauptvorteile des ClO_2 sind seine hohe Wirksamkeit und damit geringer Verbrauch und die Tatsache, dass dadurch kaum chlorierte Lignane gebildet werden. Aus diesem Grund ist es bedeutend umweltfreundlicher als das elementare Chlor. Die wesentlichen Abbaureaktionen am Lignin werden in Abbildung 7 aufgezeigt.

Hier zeigt sich die Besonderheit von Oxidationsmitteln, dass sie Lignin nicht nur oxidativ spalten, sondern auch bestimmte aromatische Strukturen zerstören können.

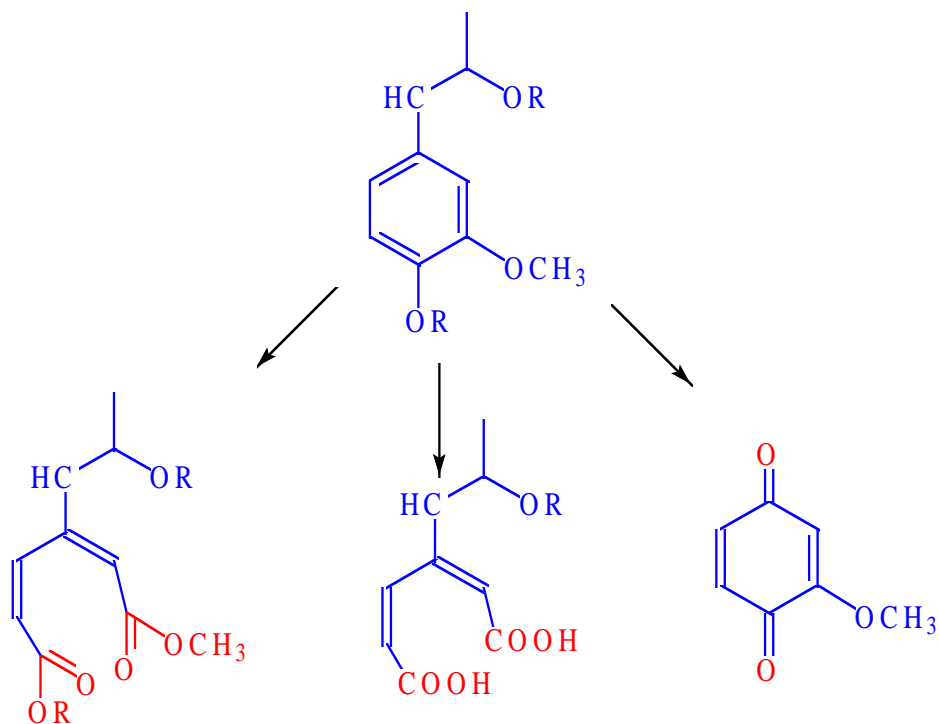


Abbildung 7: Hauptsächlichste Ligninreaktionen des Chlordioxids



**Chlordioxid ist das heute am meisten verwendete chlorhaltige Bleichmittel.
Bei der Chlordioxidbleiche werden praktisch keine chlororganischen Produkte gebildet.**

17.1.7 Chloritbleiche

Chlorite wirken sehr ähnlich wie Chlordioxid. Allerdings sind sie in der Regel noch teurer und werden daher auch nur selten für Spezialzellstoffe verwendet, für die sich eine Chlordioxidanlage nicht lohnt.

Der Hauptnachteil der chlorhaltigen Bleichmittel, liegt darin, dass organische Chlorverbindungen im Zellstoff verbleiben, die selbst toxisch sind und beim Verbrennen die besonders toxischen Dioxine bilden können. Ein wichtiger Wert für die ökologische Güte eines Zellstoffs stellt daher die Menge an organisch gebundenem Chlor (AOX-Wert) dar. Tabelle 17- 5 gibt einige Werte von AOX für Zellstoffe an, die mit verschiedenen Sequenzen zu vergleichbaren Weißgraden gebleicht wurden. Man erkennt, dass der AOX – Wert fast ausschließlich aus der Chlorstufe herrührt.

Tabelle 17- 5: Menge an organisch gebundenem Chlor in verschiedenen gebleichten Zellstoffen

17.1.7.1.1 AOX [kg/t]		
Bleichsequenz	Laubholzzellstoff	Nadelholzzellstoff
CEHDED	4-5	8-10
O(C₈₅/D₁₇)EDED	2,5-5	4-5
O(C₃₀/D₇₀) (EO) DED	1-2	1,5-2,5

3. Schädigung von Zellstoffen bei der oxidativen Bleiche

Die Bleiche beansprucht die Fasern zusätzlich vor allem durch die Wirkung folgender Einflussfaktoren:

Mechanische Beanspruchung → Verlust von Festigkeit durch

- Faserkürzung
- Lockerung der Faserwand-Struktur

Chemische Faktoren durch

- Molekularer Abbau der Cellulose

Arten des chemischen Abbaus

- Hydrolytisch beim Aufschluss
- Oxidativ bei der Bleiche
- Hydrolytisch bei der Bleiche
- Hydrolyse beim Recycling

Verhornung → Verschlechterung der Mahlbarkeit; Brüchigwerden der Fasern → Verlust von Festigkeit durch

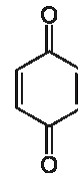
- Scharfe Trocknung
- Intensive Satinage

Alterung. Die Eigenschaften der Fasern verändern sich auch im Laufe der Zeit. Wir unterscheiden verschiedene Arten:

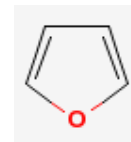
- Thermische Alterung entspricht Langzeit-Dunkellagerung
- Fotochemische Alterung unter Licht-Einfluss (besonders wirksam UV-Anteil)

Mechanismen der Alterung:

- Oxidativ-hydrolytischer Abbau
- Bildung von Chromophoren (Vergilbung und Vergrauung)



- *Oxidation von Restlignin → chinoide Chromophore*
- *Re-oxidation reduzierter Lignane (nach reduzierender Bleiche)*



- *Bildung furanoider Chromophore aus Pentosen*
- *Oxidation von Verunreinigungen (Huminstoffe, Gerbstoffe, Schwermetalle)*