

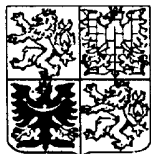
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

283 368

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1709-92**

(22) Přihlášeno: **05. 06. 92**

(30) Právo přednosti:
08. 06. 91 DE 91/4118899

(40) Zveřejněno: **16. 12. 92**
(Věstník č. 12/92)

(47) Uděleno: **06. 02. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
D 21 C 9/10

(73) Majitel patentu:

Degussa Aktiengesellschaft, Frankfurt am
Main, DE;

(72) Původce vynálezu:

Leonhardt Wolfgang dr., Frankfurt (Main),
DE;
Schmidt Kurt ing., Hammersbach, DE;
Süss Hans Ulrich dr., Gondsroth, DE;
Glaum Holger dr., Kahl (Main), DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel JUDr. advokát, Národní 32,
Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob bělení dřevoviny, buničiny,
sběrového papíru a/nebo jejich směsí**

(57) Anotace:

Surovina, která se má bělit, se zpracovává před bělícím krokem při měrné hmotnosti 1,5 až 25 % hmotn. současně s přirozeným nebo syntetickým zeolitem typu A nebo silikátem s vrstevnatou mřížkou v množství 0,5 až 2,5 % hmotn., vztaženo na absolutně suchý vláknitý materiál, které mají větší konstantu tvorby komplexu s ionty těžkých kovů než lignin, a kyselinou citronovou a jejími solemi, jejíž konstanta tvorby komplexu je menší než konstanta tvorby komplexu zeolitu nebo silikátu s vrstevnatou mřížkou a zpracovává se kyselinou citronovou nebo jejími solemi v množství 0,1 až 2,0 % hmotn., vztaženo na absolutně suchý vláknitý materiál.

CZ 283 368 B6

Způsob bělení dřevoviny, buničiny, sběrového papíru a/nebo jejich směsíOblast techniky

5

Vynález se týká způsobu bělení dřevoviny, buničiny, sběrového papíru a/nebo jejich směsí v přítomnosti chelatotvorné látky peroxidem vodíku nebo dithioničitanem.

10 Dosavadní stav techniky

Těžké kovy a jejich soli katalyzují rozklad bělicích chemikálií, jako například peroxidu vodíku a dithioničitanu. Proto aby se snížily ztráty bělicích prostředků na minimum a mohlo se provádět bělení při vysokém obsahu těžkých kovů v běleném materiálu, přidávají se v praxi chelatotvorné látky.

15

V zásadě je nutné přidávat takové chelatotvorné látky, které poskytují co nejstabilnější komplexy a které bělicí prostředek během bělení neatakuje. Obvykle se používají organické sloučeniny, zejména soli nitrilo-tri-octové kyseliny /NTA/. V papírenském a textilním průmyslu se s výhodou používá ethylendiamintetraoctová kyselina /EDTA/ a ethylentriaminpentaoctová kyselina /DTPA/ s ohledem na vynikající stálost komplexů. Ionty železa, kobaltu, jakož i manganu, které způsobují obzvláště negativní jevy při bělení katalytickým rozkladem, se zejména dobře vážou DTPA s více aktivními místy.

20

25

Slabší chelatotvorné látky, jako například kyselina citronová, kyselina vinná, kyseliny cukrové, polymerní deriváty kyseliny akrylové nebo i nízkomolekulární polyoxykarboxylové kyseliny netvoří obecně žádné příliš stálé komplexy. Aby se uchovala dostatečná ochrana bělicího prostředku před rozkladem těžkým kovem, musí se proto přidávat v extrémně velkých množstvích. Jejich použití není podle stavu techniky proto žádným ekonomicky přijatelným

30

zařízením, ačkoliv se v konvenčních zařízeních pro čištění odpadních vod mohou prakticky kvantitativně aerobně nebo anaerobně odbourávat.

Výše popsané sloučeniny EDTA a DTPA mají ale stejně tak jako jejich analogy s kyselinou fosfonovou / například diethylentriaminpentamethylenfosfonát / ten nedostatek, že se biologicky

35

těžko odbourávají. V zásadě nelze tedy proto vyloučit akumulaci v životním prostředí spolu s nebezpečím remobilizace vyloučených těžkých kovů, například ze sedimentů v tekoucích vodstvěch.

Z DE-OS 37 39 655 je znám alkalický bělicí prostředek, obsahující peroxid, který jako přísadu obsahuje silikátový iontoměnič, modifikovaný uhličitanem alkalického kovu nebo hydrogen-

40

uhličitanem alkalického kovu. Tím se má vyřešit úloha dosáhnout bělení s peroxidem vodíku bez přísady, popřípadě jen s malými přísadami hydroxidu alkalického kovu, jakož i bez přísady, popřípadě jen s malými přísadami vodního skla a bez přísady, popřípadě jen s malými množstvími komplexotvorných látek.

45

Úlohou vynálezu naproti tomu je vyvinut způsob bělení, který za použití snadno odbouratelných komplexotvorných látek lze provádět ekonomicky a vede k dobrým výsledkům bělení.

50

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob bělení dřevoviny, buničiny, sběrového papíru a/nebo jejich směsí v přítomnosti chelatotvorné látky, který spočívá v tom, že se surovina, která se má bělit, zpracovává před bělicím krokem při měrné hmotnosti 1,5 až 25 % hmotn. současně s přirozeným

nebo syntetickým zeolitem typu A, nebo silikátem s vrstevnatou mřížkou v množství 0,5 až 2,5 % hmotn., vztaženo na absolutně suchý vláknitý materiál, které mají větší konstantu tvorby komplexu s ionty těžkých kovů než lignin, a kyselinou citronovou a jejími solemi, jejíž konstanta tvorby komplexu je menší než konstanta tvorby komplexu zeolitu nebo silikátu s vrstevnatou mřížkou a zpracovává se kyselinou citronovou nebo jejími solemi v množství 0,1 až 2,0 % hmotn., vztaženo na absolutně suchý vláknitý materiál.

V alternativním provedení způsobu se jako zeolit použije 0,5 až 2,5 % hmotn. zeolitu typu X, Y nebo P.

O sobě známý způsob předběžného zpracování probíhá obecně při slabě kyselých až alkalických hodnotách pH, zejména při pH 6,0 až 8,0, při konzistenci 1,5 až 25 %, zejména pak 2 až 10 % absolutně suché, při teplotě 20 až 100 °C, zejména pak 50 až 80 °C.

K bělení peroxidem se mohou připojovat další obvyklé stupně praní a bělení za proměnných podmínek.

Pro stupeň předběžného zpracování platí obecně údaje, uvedené co se týká hodnoty pH a teploty.

Obsah těžkých kovů bělicí lázně je normálně ve vodné fázi velmi malý. To lze v první řadě odvodit z toho, že těžké kovy jsou za alkalických podmínek jen velmi málo rozpustné. Velká část těžkých kovů je vázána komplexně ve vláknech dřevoviny. Ionty železa se například fixují fenolovými skupinami ligninu.

Zeolity a/nebo vrstevnaté silikáty, vhodné jako kationtoměniče, musí proto mít větší konstantu tvorby komplexu s těžkým kovem než lignin.

Zeolitová složka má obecně vzorec $\text{Na}_2\text{O}/x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/y \cdot \text{SiO}_2/w\text{H}_2\text{O}$, kde x je rovno 1, y je 0,8 až 1,2, s výhodou asi 1, kde z znamená 1,5 až 3,5, s výhodou 2 až 3 nebo asi 2, a W je 0 až 8, s výhodou 2,5 až 6. Takové zeolity jsou kationtoměniče a disponují výměnnou kapacitou pro ionty vápníku asi 200 až 400 nebo více mg ekvivalentní tvrdosti uhličitanu vápenatého pro 1 g. S výhodou jsou až z 5 až 30 % hydratovány, především až k obsahu vlhkosti 10 až 25 %, například asi 20 %. Zeolit A je výhodný. Rovně výhodné jsou zeolity X, Y a P. Rovněž je ale výhodný zeolit 4A. Velikosti částic zeolitu nebo zeolitů jsou nejčastěji 0,194 až 0,037 mm, což odpovídá 100 až 400 okům síta, s výhodou 0,105 nebo 0,074 až 0,044 mm, což odpovídá 140 nebo 200 až 325 okům, ale jejich nejmenší velikosti jsou v oblasti submikronů.

Velikost částic se s výhodou pohybuje v oblasti, která je ve srovnání s rozměry vláken buničiny, která se má bělit, téměř o jeden řád menší.

Silikátové iontoměniče se před svým použitím nezpracovávají předem uhličitanem a používají se v množství 0,5 až 2,5, zejména pak 1,0 až 1,5 % hmotn., vztaženo na vláknitý materiál /absolutně suchý/.

Výsledky pokusu ukazují, že předběžné zpracování podle vynálezu vede k lepším výsledkům bělení, než u konvenčního bělení při současném použití DTPA a peroxidu vodíku.

Jestliže se ale v tomto stupni kombinuje silikátový iontoměnič s biologicky odbouratelnou organickou komplexotvornou látkou, ukazuje se další značné zlepšení výsledku bělení.

Vhodné jsou zejména: kyselina citronová, kyselina vinná, kyselina maleinová, kyseliny cukrové, heptaglukonát, nízkomolekulární akrylát nebo obecně známé nízkomolekulární polykarboxylové kyseliny, a to jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

Používají se v množstvích 0,1 až 2,0 % hmotn., s výhodou až 1,0 %, vztaženo na vláknitý materiál /absolutně suchý/. Místo kyselin se mohou používat jejich soli.

- 5 Předpoklad pro použitelnost těchto komplexotvorných látek spočívá v tom, že jejich konstanta tvorby komplexu s těžkými kovy je menší než konstanta právě použitého silikátového iontoměníče.

Předběžné zpracování drtě se provádí obecně během časového rozmezí 15 minut až 24 hodin.

- 10 Následující příklady dokládají pokrokovost způsobu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

- 15 Pro všechny pokusy byly použity konstantní okrajové podmínky a stejná surovina, smrková papírovina /TMP/ se stupněm bělosti 54,2 % ISO.

Podmínky bělení: 70 °C, 3 h prodleva, 20 % konzistence, 2 % H₂O₂, 1,3 % NaOH, vztaženo nyní na absolutně suchou buničinu /jako ve všech příkladech/

20

pH_{počátek}: 10,8
pH_{konec}: 8,2

- 25 1. Konvenční bělení bez předběžné úpravy suroviny

Pro bělení se použije společně s výše uvedenými chemikáliemi 0,3 % DTPA. Přitom se získá vybělená dřevolátka s bělostí 65,3 při zbytkovém obsahu peroxidu 1,14 %.

- 30 2. Předběžné zpracování se zeolitem

Dřevovina /20 % konzistence/ se zpracovává při 70 °C a pH = 7,2 a 1 % zeolitu typu A. Následující bělení se provádí bez dodatečné přísady stabilizátorů. Dřevovina má bělost 66,6 % při zbytkovém obsahu peroxidu 0,24 %.

- 35 3. Předběžné zpracování se zeolitem a citrátem

Za stejných podmínek jako u pokusu 2 se dřevovina zpracuje předběžně rovněž při pH = 7,2 s 1 % zeolitu a 0,2 % citrátu sodného. Následující bělení poskytne dřevolátku s bělostí 70,1 při zbytkovém obsahu peroxidu H₂O₂ 0,88 %.

40

Tyto příklady ukazují, že předběžné zpracování se zeolitem se přísadou slabé komplexotvorné látky zřetelně zlepšuje.

- 45 4. Předběžné zpracování s citrátem

Za stejných podmínek jako u pokusu 2 se předběžně zpracuje dřevovina samotná s 0,5 % citrátu sodného. Bělení poskytne bělost 64,8 % ISO při zbytkovém obsahu peroxidu H₂O₂ 0,11 %.

- 50 5. Předběžné zpracování s citrátem

Pokus za stejných podmínek jako u pokusu 4 s 1,0 % citrátu sodného vede k vláknitému materiálu s bělostí 65,8 % ISO při zbytkovém obsahu peroxidu vodíku H₂O₂ 0,21 %.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob bělení dřevoviny, buničiny, sběrového papíru a/nebo jejich směsí v přítomnosti chelatotvorné látky, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se surovina, která se má bělit, zpracovává před bělicím krokem při měrné hmotnosti 1,5 až 25 % hmotn. současně s přirozeným nebo syntetickým zeolitem typu A nebo silikátem s vrstevnatou mřížkou v množství 0,5 až 2,5 %
10 hmotn., vztaženo na absolutně suchý vláknitý materiál, které mají větší konstantu tvorby komplexu s ionty těžkých kovů než lignin, a kyselinou citronovou a jejími solemi, jejíž konstanta tvorby komplexu je menší než konstanta tvorby komplexu zeolitu nebo silikátu s vrstevnatou mřížkou a zpracovává se kyselinou citronovou nebo jejími solemi v množství 0,1 až 2,0 % hmotn., vztaženo na absolutně suchý vláknitý materiál.

15

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije 0,5 až 2,5 % zeolitu typu X, Y nebo P.

20

Konec dokumentu
