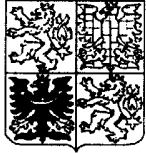


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 686

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1994 - 1938

(22) Přihlášeno: 17.02.1993

(30) Právo přednosti:
18.02.1992 US 1992/837870

(40) Zveřejněno: 12.04.1995
(Věstník č. 4/1995)

(47) Uděleno: 14.11.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17.01.2001
(Věstník č. 1/2001)

(86) PCT číslo: PCT/CA93/00066

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 837870

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:
D 21 C 5/02
D 21 C 9/147

(73) Majitel patentu:

DOMTAR INC., Montreal, CA;

(72) Původce vynálezu:

Nguyen Xuan Truong, Montreal, CA;

(74) Zástupce:

Guttman Michal JUDr. ing., Na křivce 23, Praha 10,
10100;

(54) Název vynálezu:

**Kyslíková delignifikace odpadních celulózo-
papírenských výrobků**

(57) Anotace:

Odpadní celulózové papírové výrobky, například staré obaly z vlnité lepenky, se recyklují využitím kyslíkové delignifikace v přítomnosti alkalického materiálu za vzniku recyklované buničiny s nízkým číslem kappa při udržení odpovídající pevnosti vláknů. Způsob recyklování s výhodou využívá předzpracování kyselinou v kombinaci s kyslíkovou delignifikací a vystavení odpadního výrobku alkalickému materiálu je s výhodou řízeno tak, že v každém stupni delignifikace se na odpadní produkty působí alkalickým materiálem v dávkách, které nejsou větší než 50 % sušiny alkalického materiálu, vztaženo na hmotnost ligninu v odpadním papírovém výrobku.

CZ 287686 B6

Kyslíková delignifikace odpadních celulózo-papírenských výrobků

Oblast techniky

5

Tento vynález se týká postupu a zařízení pro recyklování odpadního celulózového materiálu pro získání bělitelné buničiny z celulózových vláken. Vynález se zvláště týká recyklované odpadní vlnité lepenky.

10

Dosavadní stav techniky

Přepavní obaly z vlnité lepenky se běžně vyrábí z krycího kartónu a z papíru na zvlněnou vrstvu. Na výrobu krycího kartónu se obvykle používá vysoce výtěžková sulfátová buničina z jehličnatého dřeva a pro papír na zvlněnou vrstvu se běžně používá vysoký obsah ligninu. Buničiny pro krycí kartóny obsahují kolem 10 % hmotn. ligninu, což odpovídá hodnotě stupně provaření kappa okolo 70. Buničiny pro zvlněnou vrstvu mají kolem 18 % hmotn. ligninu, což odpovídá hodnotě kappa kolem 120. Obsah ligninu v obalech z vlnité lepenky je proto přibližně 12–14 %, což odpovídá kappa kolem 90 ($\% \text{ ligninu} = \text{kappa} \times 0,15$).

20

Staré obaly z vlnité lepenky (OCC) se tradičně pokládají za odpadní papír, který obvykle skončí na skládce. Stupeň recyklování OCC pro výrobu recyklovaného krycího kartónu a papíru pro zvlněnou vrstvu je v současnosti maximálně kolem 40 %. Je známo, že pevnost starých obalů z vlnité lepenky vzhledem k jejich opotřebení a obsahu recyklované vlákniny je velmi nízká, což odpovídá viskozitě podle Metody TAPPI T–230 kolem 28 až 32 mPa.s. Pro porovnání, viskozity ještě nepoužitých buničin pro krycí kartón a zvlněnou vrstvu jsou až 50–60 mPa.s.

25

Aby se mohl zvýšit podíl OCC, který se může recyklovat a použít při výrobě krycího kartónu vysoké kvality, navrhla se metoda pro delignifikaci OCC kyslíkem za přítomnosti alkálie, kterou popsali A. de Ruvo, P. A. Farnstrand a N. Hagen v článku zveřejněném na TAPPI konferenci o buničině v roce 1985. Podle tohoto článku vede navržená delignifikace OCC kyslíkem k podstatnému snížení viskozity OCC. Pro ilustraci se v této publikaci uvádí, že při snížení kappa OCC z 70 na 28 pomocí delignifikace kyslíkem se viskozita OCC snížila na 265 podle metody SCAN C15:62, což odpovídá hodnotě 3,0 mPa.s podle metody TAPPI T–230.

35

Na ekonomicky výhodné bělení odpadů doposud nepoužité buničiny s vysokým kappa, jako jsou uzliny, nerozvlákněné svazky vláken, odřezky a částečně převařené štěpky navrhuje patent US 4 435 249 jejich delignifikaci kyslíkem za přítomnosti alkalické látky.

40

Cílem bylo snížit jejich kappa z hodnoty kolem 90 na hodnotu kolem 20–30, při které se mohou ekonomicky výhodně bělit při současném dodržení předpisů na ochranu životního prostředí. Navrhlo se bělení těchto buničin s nízkým kappa, aby se podstatně snížil obsah zbytkového lignitu a buničina se zesvětlila. Takováto buničina se potom může použít na výrobu bezdřevných (což znamená bezligninových) tiskařských a psacích papírů.

45

Je známo, že při delignifikaci nebělených buničin kyslíkem s cílem snížení podílu ligninu v nich se současně degraduje celulózový podíl. Tato nežádoucí degradace celulózy také zapříčiňuje pozorovaný pokles viskozity buničiny a obvykle určuje, do jaké nízké hodnoty kappa se může buničina delignifikovat při současném zachování minimální viskozity, respektive pevnosti pro výrobu papíru.

50

Pevnost plně bělených buničin používaných na komerčních papírenských strojích pro výrobu papíru těchto jakostních stupňů je velmi vysoká. Pro tyto buničiny je obvykle minimálním požadavkem hodnota TAPPI viskozity alespoň 10 mPa.s, aby papírenský stroj pracoval s dobrou účinností a vyráběl papír s dostatečnou pevností.

55

Bělení sulfátových buničín z jehličnatého dřeva se obvykle provádí na nebělených buničinách, které mají kappa v rozmezí 30 až 35. Aby se snížily náklady na bělení, navrhuje patent US 4 946 556 použít kyslíkovou delignifikaci na snížení hodnoty kappa nebělených buničín na méně než 10. Podobně na snížení ztrát viskozity spojených s delignifikací se navrhlo řešení, při kterém je nutné víceúrovňové působení kyslíkem spolu s protiproudovým praním buničiny mezi okysličovacími stupni. Zjistilo se také, že na zachování viskozity příznivě působilo přidání komplexotvorného činidla, jako například ethylendiamintetraoctová kyselina – EDTA, do promývací kapaliny nebo také předcházející působení komplexotvorného činidla, jako je diethylentriaminpenta–octová kyselina – DTPA, na buničinu. Mezistupňové promývání buničiny uvedené v US patentu výrazně zvyšuje složitost a náklady na vykonání kyslíkové delignifikace, například více než zdvojnásobuje investiční a provozní náklady.

Podstata vynálezu

Podstata tohoto vynálezu spočívá ve zjištění, že ztráta pevnosti po dobu delignifikace kyslíkem odpadního celulózového materiálu s vysokým kappa je způsobena dvěma faktory, jmenovitě znečištěním celulózového odpadního materiálu během jeho zpracování a vysokou koncentrací hydroxidu sodného ve varném louhu, která se vyžaduje pro rozpuštění podstatného množství oxidovaného ligninu přítomného v odpadu.

Předmětem vynálezu je způsob recyklování odpadního celulózového materiálu za současného minimalizování ztrát viskozity, které jsou s tím spojené. K takovýmto odpadním materiálům patří lepenka, zvláště vlnitá lepenka.

Vynález se dále týká recyklované lepenky, zvláště recyklované vlnité lepenky, krycího kartónu a starých obalů z vlnité lepenky.

Vynález se dále týká recyklované buničiny a způsobu její výroby z odpadních celulózopapírenských výrobků a z buničinných odpadů. Tato recyklovaná buničina má nižší hodnotu kappa než sběrový papír a může se využít částečně nebo jako jediný zdroj buničiny při produkci papírenských výrobků.

Vynález se dále týká postupu výroby recyklované buničiny s nízkým číslem kappa a s vysokou viskozitou, která je vhodná na bělení a na produkci výrobků z bílého papíru.

Podle jednoho aspektu vynálezu se zde uvádí postup pro recyklování výrobků z odpadního celulózového papíru, který zahrnuje předzpracování odpadních celulózopapírenských výrobků s prvním číslem kappa vodným roztokem kyseliny, která nemá nežádoucí účinky na celulózu a následnou kyslíkovou delignifikaci takto zpracovaného odpadního produktu za přítomnosti alkalického materiálu, přičemž vznikne celulózová vláknitá buničina s viskozitou nejméně 10 mPa.s a s druhým číslem kappa, které je nižší než shora uvedené první číslo kappa.

Podle dalšího aspektu vynálezu se zde uvádí způsob recyklování odpadního celulózového papíru, který zahrnuje kyslíkovou delignifikaci odpadního celulózového papíru s prvním číslem kappa ve vodném prostředí za přítomnosti alkalického materiálu a stanovují se podmínky pro delignifikaci, při které se na odpadní produkt působí ne více než přibližně 50 % (na hmotnost sušiny) alkalického materiálu, která se vztahují na hmotnost zbytkového ligninu v odpadním celulózovém produktu, což platí pro každé stádium delignifikace.

Podle ještě dalšího aspektu vynálezu se zde uvádí postup pro výrobu produktů z bezdřevného bílého papíru, který zahrnuje (a) bělení celulózové vláknité buničiny, která sestává převážně z recyklovaných vláken ze starých obalů z vlnité lepenky a která má viskozitu alespoň 10 mPa.s a číslo kappa 15–35, (b) zformování výsledné bělené buničiny do výrobků z bílého papíru v papírenském procesu a (c) izolování vyrobených produktů z bílého papíru.

V konkrétním uskutečnění vynálezu se získá celulózová vláknitá buničina, která má viskozitu nejméně 10 mPa.s a číslo kappa 15 až 30, kyslíkovou delignifikací odpadních celulózo-papírenských výrobků, které mají číslo kappa nejméně 70.

- 5 Podle ještě dalšího aspektu vynálezu se získá bělená celulózová vláknitá buničina s viskozitou nejméně 10 mPa.s, která sestává zejména z bělených recyklovaných vláken ze starých obalů z vlnité lepenky a která má takovou kvalitu, že se může použít samotná na výrobu bílého papíru.

i) Předzpracování kyselinou

10

V jednom vhodném uskutečnění vynálezu se na odpadní celulózo-papírenské výrobky působí před kyslíkovou delignifikací vodným roztokem minerální kyseliny, výhodněji kyselinou, která nemá škodlivé účinky na celulózu.

- 15 Je výhodné, když se odpadní celulózo-papírenské výrobky vyperou vodním roztokem kyseliny, přičemž vhodná koncentrace kyseliny je taková, aby pH bylo od 2 do 4.

Vhodnou kyselinou je kyselina sírová v koncentraci 0,5 až 1,5 % hmotn. vztaženo na hmotnost vodného roztoku kyseliny sírové.

20

Mezi další vhodné kyseliny patří kyselina siřičitá, kyselina chlorná, kyselina chlorovodíková a kyselina dusičná.

- 25 Kyselina dusičná je méně vhodná kvůli jejím korozivním vlastnostem. Kyseliny obsahující chlór jsou všeobecně méně výhodné, protože je obecně snaha nezavádět nebo minimalizovat zavádění chlóru do buničiny, a to v jakékoliv jeho formě.

Předzpracování kyselinou je vhodné uskutečnit při teplotě 20 až 60 °C, výhodně kolem 50 °C po dobu 20 až 40 minut, výhodně kolem 30 minut.

30

Je výhodné, když se odpadní celulózo-papírenské výrobky rozvlákní s vodou a vodní roztok kyseliny se přidá k rozvlákněným odpadním papírenským výrobkům.

- 35 Zatím následující krok odstraňující kyselinu je vhodné provést praním nebo odvodněním nebo oběma způsoby. Odstranění kyseliny je vhodné z toho důvodu, aby se neplytvalo s alkalickým materiálem v následujícím kroku kyslíkové delignifikace.

ii) Kyslíková delignifikace

- 40 Podle tohoto vynálezu se odpadní celulózo-papírenský produkt delignifikuje kyslíkem za přítomnosti alkalického materiálu. Mezi výhodné alkalické materiály patří hydroxidy alkalických kovů, zvláště hydroxid sodný. Alkalický materiál slouží na rozpuštění oxidovaných produktů delignifikace, aby se mohly odstranit z výsledné celulózové vláknité buničiny, která je požadovanou recyklovatelnou buničinou.

45

Je vhodné, aby se kyslíková delignifikace prováděla na odpadním celulózo-papírenském produktu, který se rozvláknil ve vodě a který se s výhodou předzpracoval kyselinou jako je uvedeno výše, za čímž následoval krok odstranění kyseliny a také praní a/nebo odvodnění.

- 50 Kyslíkovou delignifikaci je vhodné provádět při teplotě 80 až 120 °C a při takovém tlaku kyslíku, který udržuje vodní prostředí rozvlákněného odpadního produktu nasycené kyslíkem. Všeobecně je vhodný tlak kyslíku 414 kPa až 827 kPa (60 až 120 psig), výhodně kolem 689 kPa (100 psig).

Kyslíková delignifikace se typicky provádí po dobu 30 až 120 minut v závislosti na teplotě. Všeobecně pokles provozní teploty asi o 10 °C zdvojnásobí čas delignifikace, dokud zvýšení provozní teploty asi o 10 °C sníží požadovaný čas pro delignifikaci na polovinu.

- 5 Pod kyslíkovou delignifikací se normálně rozumí jediná delignifikace odpadního celulózo-papírenského produktu v procesu recyklace podle tohoto vynálezu.

10 Alkalická kyslíková delignifikace podle tohoto vynálezu, zvláště při zvýšené teplotě, je také účinná při rozpouštění a odstraňování lepivých částí, lepidel a tavitelných materiálů, které jsou nečistotami ve starých obalech z vlnité lepenky, takže se vyrobí čistá buničina.

15 Alkalický materiál se využívá v kyslíkové delignifikaci v takovém množství, že na odpadní celulózový papír obsahující lignin se působí ne více než 50 % hmotn. (na hmotnost sušiny) alkalického materiálu vzhledem na hmotnost zbytkového ligninu v odpadním produktu. Působení vyšších koncentrací alkalického materiálu na odpadní produkt způsobuje značnou ztrátu pevnosti vláken získané buničiny.

Na výrobu papírenských výrobků vyhovující pevnosti musí mít recyklovaná buničina viskozitu nejméně 10 mPa.s při měření podle TAPPI T-230.

20 Podle tohoto vynálezu se zjistilo, že ztrátě viskozity nebo pevnosti v průběhu kyslíkové delignifikace se dá vyhnout nebo je možno minimalizovat řazením působení alkalického materiálu na odpadní produkt tak, aby se na odpadní produkt působilo v libovolném stádiu delignifikace ne více než 50 % hmotn. (na hmotnost sušiny) alkalického materiálu vzhledem na hmotnost zbytkového ligninu v odpadním produktu.

30 Řízení působení alkalického materiálu na odpadní produkt je možné dosáhnout zaváděním alkalického materiálu do odpadního produktu obsahujícího lignin po dobu kyslíkové delignifikace postupem v dávkách, přičemž velikost dávky nepřesahuje přibližně 50 % hmotn. (na hmotnost sušiny) ze základu, kterým je hmotnost sušiny ligninu obsaženého v odpadním produktu.

35 Toto je možné konkrétně dosáhnout zařazením množství oddělených kyslíkových reaktorů a zaváděním produktu obsahujícího lignin postupně z prvního kyslíkového reaktoru do druhého reaktoru, který je zařazený za prvním reaktorem. Tímto způsobem produkt obsahující lignin přechází postupně přes větší množství kyslíkových reaktorů a v každém reaktoru je vystavený účinkem kyslíkové delignifikace za přítomnosti nízké koncentrace alkalického materiálu.

40 Oddělené nižší dávky nebo podíly alkalického materiálu se zavádějí do každého reaktoru, přičemž velikost každé dávky není větší než 50 % suché hmotnosti alkalického materiálu ze základu, kterým je hmotnost zbytkového ligninu v produktu obsahujícím lignin.

45 Je vhodné, aby průtok produktu obsahujícího lignin přes reaktory byl takový, že alkalický materiál v prvním reaktoru se v podstatě úplně spotřebuje předtím, než zpracováváný produkt obsahující lignin proteče do následujícího reaktoru na další delignifikaci.

Je vhodné, když se kyslík a alkalický materiál přidávají na vstupu do každého reaktoru.

50 Když se alkalický materiál úplně nespotebje, vyžaduje se přiměřené snížení dávky alkalického materiálu do následujícího reaktoru, aby se na produkt obsahující lignin v tomto následujícím reaktoru nepůsobilo více než 50 % (na hmotnost sušiny) alkalického materiálu. Je třeba si uvědomit, že toto představuje méně účinný způsob provozu.

55 Kyslíková delignifikace se tedy vykoná na větším množství kyslíkových reaktorů uspořádaných za sebou, přičemž nejsou potřebné prací mezistupně.

iii) Odpadní celulózo-papírenský produkt

Vynález se týká recyklování odpadních celulózo-papírenských výrobků s relativně vysokým obsahem ligninu, konkrétně s číslem kappa nejméně 70, výhodněji od 80 do 180. Podle tohoto vynálezu se „odpadním celulózo-papírenským produktem“ myslí průmyslově vyrobené papírenské výrobky, které už spotřebitelé použili a působil tedy na ně proces stárnutí. Mohou se také označovat jako postspotřebitelské papírenské výrobky, protože je spotřebitel používal a buď uplynula doba jejich životnosti, nebo splnily účel, pro který byly určeny. Příkladem jsou obaly z papírové lepenky, které se používají na balení spotřebních výrobků a které spotřebitel po zakoupení výrobku obvykle odhodí. V době, po odhození obalu, se s ním rozličně zachází a manipuluje, přitom zároveň stárne, a to vše přispívá ke snižování obsahu celulózových vláken do té míry, že podle vžitých názorů je nevhodné takovýto produkt recyklovat pro výrobu kvalitních papírenských výrobků. Je běžné, že recyklovaná buničina z takové odhozené lepenky se používá pro podřadné papírenské výrobky nízké kvality nebo jako minoritní složky míchané s dosud nepoužitou buničinou, aby se snížily náklady na jiné papírenské výrobky.

Staré obaly z vlnité lepenky (OCC) jsou zvláště užitečné jako odpadní produkt v tomto vynálezu.

Je tomu třeba rozumět tak, že i když vynález se týká jmenovitě zpracování odpadu s hodnotou kappa nejméně 70, vztahuje se i na směs odpadu s hodnotou kappa nejméně 70 a odpadu s nižší hodnotou kappa, takže průměrné kappa bude menší než 70.

iv) Konečné zpracování

Celulózová buničina nebo recyklovaná buničina, která vznikne po kyslíkové delignifikaci, se získá jako hnědá látka, ze které vypráním vodou vznikne recyklovaná hnědá buničina a hnědý prací louh nebo slabý černý louh, který obsahuje anorganické sloučeniny a hořlavé organické látky, které vznikly po dobu delignifikace. Z hnědého pracího louhu se může připravit koncentrát.

Spalování organických příměsí poskytuje tepelnou energii, která se může využít ve výrobě jako část tepla potřebného na zvýšení teploty při předzpracování kyselinou nebo při kyslíkové delignifikaci. Vedlejší produkt uhličitán sodný obvykle vzniká jako roztavená hmota při spalování koncentráту, se může rozpustit ve vodě a nechat zreagovat s páleným vápnem, čímž z uhličitánu sodného vznikne hydroxid sodný, a vysrážením uhličitánu vápenatého zůstane louh, obsahující hydroxid sodný, který je možno recyklovat do stupně kyslíkové delignifikace.

Recyklovaná buničina se může použít přímo jako jediná složka nového vyrobeného papírenského výrobku nebo se může přimíchat do dosud nepoužité buničiny. Recyklovaná buničina se může vybělit, když se požadují výrobky z bílého papíru.

v) Recyklovaná buničina

Recyklovaná buničina v tomto vynálezu má běžné číslo kappa 15 až 35, obvykle 20 až 30, a má viskozitu nejméně 10 mPa.s a výhodně 10 mPa.s až 15 mPa.s.

Celulózová vláknitá buničina má konkrétně podle normy ISO bělost nejméně 30 a papír z ní má pevnost vlákna (tržnou délku) nejméně 11 km.

Zvláštní předností tohoto vynálezu je, že mimořádné charakteristiky v normě ISO bělosti a pevnosti vláken se dosáhly zároveň s vysokou viskozitou a s nízkým kappa.

Je překvapující, že recyklovaná buničina s tímto charakterem by se mohla získat použitím kyslíkové delignifikace odpadního celulózo-papírenského produktu jako je OCC, protože za prvé je známé, že první kyslíková delignifikace silně snižuje viskozitu a tím pevnost celulózové vláknité buničiny, a za druhé OCC se všeobecně pokládají za nevhodné pro výrobu kvalitní

buničiny kvůli stárnutí papírenských výrobků, protože se všeobecně uznává, že toto stárnutí snižuje obsah vláken, což má vliv zvláště na pevnostní charakteristiky.

5 Vysoká bělost buničiny, běžně nejméně 30 znamená, že je potřeba méně bělicího činidla v následných operacích zaměřených na zvýšení bělosti výrobků z bílého papíru vyrobeného z recyklované buničiny.

10 Mimořádné fyzikální vlastnosti recyklované buničiny podle tohoto vynálezu jsou takové, že tato recyklovaná buničina se může použít jako jediná složka nového vyrobeného papírenského výrobku.

Přehled obrázků na výkrese

15 Obr. 1 schématicky znázorňuje recyklovací zařízení a způsob recyklování praného celulózo-papírenského produktu podle tohoto vynálezu.

20 Obr. 2 znázorňuje změny viskozity recyklované buničiny v závislosti na čísle kapa pro rozličné postupy kyslíkové delignifikace, včetně postupu podle tohoto vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

25 Jak je znázorněno na obr. 1, recyklovací zařízení 10 sestává z rozvlákňovače 12, okyselovací nádrže 14 a kyslíkových reaktorů 16, 18 a 20.

Recyklovací zařízení 10 dále sestává z třídící a čistící nádrže 22, zahušťovače 24 a pračky 26.

30 Rozvlákňovač 12 sestává ze vstupního potrubí 28 pro odpadní celulózo-papírenské produkty, vodního vstupního potrubí 30 pro přídavnou vodu, vstupního potrubí 32 pro recyklovanou vodu a výstupního potrubí 34 pro nečistoty. Potrubí 36 spojují rozvlákňovač 12 s okyselovací nádrží 14 a vstupní potrubí pro kyselinu 37 vede do okyselovací nádrže 14.

35 Potrubí 38 spojuje okyselovací nádrž 14 s třídící a čistící nádrží 22 a potrubí 40 spojuje třídící a čistící nádrž 22 se zahušťovačem 24.

Třídící a čistící nádrž 22 má výstupní potrubí pro nečistoty 41, zahušťovač 24, má potrubí na zředovací vodu 42 a kanalizační potrubí 46.

40 Potrubí pro recyklovanou vodu 32 spojuje zahušťovač 24 s rozvlákňovačem 12 a odvětné potrubí 44 spojuje potrubí pro recyklovanou vodu 32 s potrubím 38.

45 Potrubí 48 spojuje zahušťovač 24 s prvním kyslíkovým reaktorem 16, potrubí 50 spojuje první kyslíkový reaktor 16 se středním kyslíkovým reaktorem 18 a potrubí 52 spojuje střední kyslíkový reaktor s posledním kyslíkovým reaktorem 20. Kyslíkové potrubí 54 má kyslíkové větve 56, 58 a 60, které jsou připojeny na potrubí 48, 50 respektive 52. Potrubí 62 spojuje poslední kyslíkový reaktor 20 s pračkou 26.

50 Pračka 26 sestává ze sprchového vodního potrubí 64, potrubí pro prací louh na hnědou látku 66 a potrubí pro produkt 68. Kaustické potrubí 70 má kaustické větve 72, 74 a 76, které jsou připojeny na potrubí 48, 50 respektive 52.

55 Dále se popisuje konkrétní postup podle tohoto vynálezu, jak je uveden na obr. 1: Odpadní celulózo-papírenský produkt se zavede přes přívodní vstupní potrubí 28 do rozvlákňovače 12. V rozvlákňovači 12 se odpadní produkt rozvlákne s vodou vpuštěnou přes vstupní potrubí 30

a přes potrubí 32 pro recyklovanou vodu. Nečistoty, které se usazují v rozvlákňovači 12, se odstraní přes výstupní potrubí 34 pro nečistoty.

5 Rozvlákněná buničina ve vodě se zavádí potrubím 36 z rozvlákňovače 12 do okyselovací nádrže 14, ve které se buničina okyselí na pH kolem 2 až 4 kyselinou sírovou vpuštěnou vstupním potrubím pro kyselinu 37. Je vhodné, když se okysličování provádí při teplotě kolem 50 °C po dobu přibližně 30 minut.

10 Takto zpracovaná buničina se vede z okyselovací nádrže 14 do třídící a čisticí nádrže 22, kde probíhá třídění a čištění buničiny a nečistoty se odstraňují přes výstupní potrubí pro nečistoty 41. Takto vytříděná a vyčištěná buničina se zavádí potrubím 40 do zahušťovače 24, kde se pere vodou přiváděnou potrubím 42 pro zředovací vodu. Část vody v zahušťovači 24 s usazenými nečistotami se odstraní přes kanalizační potrubí 46 a část zředovací vody v zahušťovači 24 se recykluje potrubím 32 pro recyklovanou vodu do rozvlákňovače 12 a přes odvětvené potrubí 44 do potrubí 38.

20 Takto připravená buničina je nyní vhodná pro kyslíkovou delignifikaci a vede se postupně přes kyslíkové reaktory 16, 18 a 20 s využitím potrubí 48, 50 a 52. Plynný kyslík se vpuští přes kyslíkové potrubí 54 a napájí kyslíkové větve 56, 58 a 60, které napájení potrubí 48, 50 a 52 před vstupem do reaktorů 16, 18 resp. 20. Kyslík je vhodné přivádět tak, aby kyslíkové reaktory 16, 18 a 20 byly saturované kyslíkem. Je vhodné udržovat reaktory při teplotě 80 až 120 °C, přičemž se buničina zadrží v každém reaktoru po dobu 30 až 120 minut, během které probíhá delignifikace odpadního produktu.

25 Žíravý louh, to jest hydroxid sodný se vpuští potrubím 70 do kaustických větví 72, 74 a 76, které jsou připojené na potrubí 48, 50 resp. 52 těsně nad přívody kyslíku do těchto potrubí potrubími 56, 58 resp. 60. V pouštění hydroxidu sodného se řídí tak, že množství hydroxidu v každém z kyslíkových reaktorů 16, 18 a 20 není větší než 50 % (na hmotnost sušiny) z hmotnosti zbytkového ligninu v odpadním papírenském produktu.

30 Delignifikovaná buničina se vede z kyslíkového reaktoru 20 do pračky 26, kde se pere vodou ze sprchového vodního potrubí 64. Hnědý prací louh se odvede potrubím 66 a delignifikovaná buničina se odvede potrubím pro produkt 68. Delignifikovaná celulóza se může v tomto stavu použít v papírenské výrobě nebo se může nejdříve vybělit na bělicí lince.

35 Hnědý prací louh odvedený potrubím 66 se může využít na výrobu tepelné energie pro recyklovací zařízení 10 spalováním hořlavých organických složek louhu a hydroxid sodný z tohoto louhu se může regenerovat a vést do kaustického potrubí 70.

40

Příklady provedení

45 Následující příklady slouží na ilustraci jednotlivých aspektů vynálezu a vylepšení oproti dosavadnímu stavu techniky, v těchto příkladech se výtěžky a vsázky vyjadřují v hmotnostních % vztažených na sušinu buničiny.

Příklad 1

50 Komerční odpad vlnité lepenky se rozvláknil s vodou a přidalo se 1 % kyseliny sírové vztaženo na suchý odpadní materiál. Původní odpad měl kappa 82,8 a viskozitu podle normy TAPPI 26,7 mPa.s. Rozvlákněný s kyselinou vypraný odpad s 5% hustotou se udržoval při 50 °C po dobu 30 minut, potom se vypral s vodou a odvodnil do asi 10% hustoty. Takto zpracovaný odpad se vařil s 5 % hydroxidu sodného (NaOH) a 0,5 síranu hořečnatého (MgSO₄) při 100 °C a při tlaku 689 kPa (100 psig) plynného kyslíku po dobu asi 25 minut, dokud pH směsi nekleslo asi na

55

10,5, což znamenalo, že všechny NaOH se spotřeboval. NaOH se znovu přidalo v dávce 4 % a delignifikace kyslíkem pokračovala, dokud se přidávaný NaOH v podstatě spotřebovával. Přidaly se znovu 3 % NaOH a krok kyslíkové delignifikace se zopakoval až do spotřebování dávky NaOH. Na celý proces se použilo celkem 12 % NaOH. Kombinací těchto kroků zpracování
 5 odpadu se získal buničínový produkt s výtěžkem 82 % z původního množství odpadu. Recyklovaný produkt měl hodnotu kappa 25,3, viskozitu 12,2 mPa.s, bělost podle normy ISO 39,6 a pevnost vlákna (tržnou délku) 12 km.

10 Příklad 2

Komerční odpad se zpracoval postupem uvedený v příkladu 1, ale místo dávek NaOH 5 %, 4 % a 3 % se použilo pět stejných dávek 2 % NaOH. Recyklovaný produkt buničiny měl kappa 32,4, viskozitu podle normy TAPPI 14,4 mPa.s, bělost podle normy ISO 33,9 a pevnost vlákna 12 km.

15

Příklad 3

Komerční odpad jako v příkladu 1 se rozvláknil s vodou na hustotu asi 10 %. Rozvlákněný odpad se vařil s 2 % NaOH a 0,5 % MgSO₄ při 100 °C a při tlaku plynného kyslíku 689 kPa (100 psig) 15 minut, dokud se všechny NaOH nespoteboval. Přidaly se znovu 2 % NaOH a provedla se kyslíková delignifikace, až se spotřeboval celý nový přídavek NaOH. Kroky, ve kterých se přidaly 2 % NaOH a proběhl kyslíkový delignifikační proces, se opakovaly, až se spotřebovalo celkově 10 % NaOH. Výtěžek z původního množství odpadu byl 84 % a konečný recyklovaný
 20 produkt buničiny měl kappa 32,4, viskozitu 10,6 mPa.s, bělost podle normy ISO 32,1 a pevnost vlákna 11,6 km.

25

Příklad 4

30

Komerční odpad se rozvláknil a vypral kyselinou jako v příkladu 1. Odpad se vařil s 12 % NaOH a 0,5 % MgSO₄ asi 120 minut při 100 °C a při tlaku 689 kPa (100 psig) plynného kyslíku. Odpad se vařil do té doby, než se všechny NaOH nespoteboval anebo než pH nekleslo asi na 10,5. Výsledný buničínový produkt měl kappa 27, viskozitu podle normy TAPPI 10,4 mPa.s, bělost podle normy ISO 39,7 a pevnost vlákna 11,5 km.

35

Srovnávací příklad 5

Rozvlákněný komerční odpad jako v příkladu 2 se vyluhoval 8 % NaOH a 0,5 % MgSO₄ a delignifikoval se při 689 kPa (100 psig) plynného kyslíku při 100 °C, než se všechny NaOH nespoteboval. Výtěžek z původního množství odpadu byl 85 % a buničínový produkt měl kappa 37,7 viskozitu podle normy TAPPI 8,7 mPa.s, bělost podle normy ISO 27,8 a pevnost vlákna 10,5 km.

45

Srovnávací příklad 6

Komerční odpad se zpracoval jako v příkladu 4 s dávkou 12 % NaOH, ale bez předzpracování kyselinou. Produkt buničiny měl kappa 24, viskozitu podle normy TAPPI 5,2 mPa.s, bělost podle normy ISO 35,6 a pevnost vlákna 7,5 km.

50

55

Srovnávací příklad 7

5 Rozvlákněný komerční odpad jako v příkladu 2 se zpracoval s 0,5% DTPA, jako se uvádí v US patentu 4,946,556. Odpad zpracovaný s DTPA se potom vařil s 12 % NaOH a 0,5 % MgSO₄ a delignifikoval se při 689 kPa (100 psig) kyslíku 120 minut. Produkt buničiny měl kappa 23,9, viskozitu podle normy TAPPI 5,9 mPa.s, bělost podle normy ISO 36,2 a pevnost vlákna 7,8 km.

Srovnávací příklad 8

10 Dodržoval se postup z příkladu 7, ale použilo se 0,5 % EDTA místo DPTA. Buničinový produkt měl kappa 24, viskozitu podle normy TAPPI 5,8 mPa.s, bělost podle normy ISO 36,4 a pevnost vlákna 7,6 km.

Srovnávací příklad 9

15 Dodržoval se postup z příkladu 1, ale ihned po přidání kyseliny sírové se přidal oxid chloričitý v množství 1 % a vzniklá směs se udržovala při 25 °C po dobu 20 minut. Dávky hydroxidu sodného byly 6 %, 5 % a 3 %. Produkt buničiny měl kappa 19,7, viskozitu podle normy TAPPI 11,8 mPa.s a bělost podle normy ISO 44,8 %.

Výsledky týkající se kappa, bělosti, viskozity a pevnosti vlákna ve výše uvedených příkladech se získaly za použití následujících standardních zkušebních metod:

25 Kappa podle Metody TAPPI T-236 anebo Metody CPPA G18

Bělost podle Metody TAPPI T-452 anebo metody CPPA E1

30 Viskozita podle Metody TAPPI T-230 anebo Metody CPPA G24

Pevnost vlákna u ručních archů pro fyzikální zkoušky

35 (Tržná délka v tahu při nulové vzdálenosti svorek) z Metody TAPPI T-205 anebo podle Metody CPPA C4.

Na obr. 2 je znázorněna závislost viskozity recyklované buničiny na čísle kappa pro pět pokusů (situací).

40 V kontrolním pokusu se použil hydroxid sodný v množství více než 50 % (na hmotnost sušiny) z hmotnosti ligninu v odpadním papírenském produktu ve styku s tímto odpadním papírenským produktem, který nebyl předzpracovaný kyselinou a nepoužil se žádný krok na omezení působení hydroxidu sodného na odpadní produkt. Jak je vidět, všechny hodnoty viskozity jsou nízké a jsou všechny pod hodnotou 10.

45 Křivka označená „DTPA“ se získala za stejných podmínek jako v kontrolním pokusu, ale s přidáním chelátotvorného činidla DTPA podle patentu US 4 946 556. Je vidět, že viskozity jsou jen nepatrně lepší v porovnání s kontrolní závislostí a jsou stále pod 10.

50 Při křivce označené „ACID“ (kyselinová) se použilo předzpracování kyselinou podle tohoto vynálezu s běžnou kyslíkovou delignifikací a bez zavedení zvláštních podmínek podle tohoto vynálezu. Je vidět, že při těchto podmínkách došlo k značnému zlepšení v porovnání s kontrolní závislostí a křivkou DTPA; viskozita má hodnotu 10 a vyšší.

Křivka označená 5X odpovídá postupu podle tohoto vynálezu s tím, že se nepoužilo předzpracování kyselinou, ale použilo se schéma typu, jak je znázorněno na obr. 1, avšak s pěti samostatnými přísadkami hydroxidu sodného tak, aby jeho působení na odpadní papírenský produkt bylo řízeno ve smyslu tohoto vynálezu. Je vidět, že výsledky jsou porovnatelné s těmi, které se získaly pro samotné předzpracování kyselinou.

Křivky označené A5X a A3X jsou pro preferované postupy podle tohoto vynálezu, které využívají předzpracování kyselinou a řízené působení hydroxidu sodného v pěti nebo ve třech dávkách podle schéma typu, jak je uvedeno na obr. 1 a je vidět, že tyto postupy poskytují nejlepší výsledky ve smyslu vyšší viskozity vzhledem k číslu kappa.

Obr. 2 ukazuje, že vynález přináší výhody buď jen samotným použitím předzpracování kyselinou, nebo řízeným působením hydroxidu sodného, ale dává ještě lepší výsledky, když se použije jak předzpracování kyselinou, tak řízené působení hydroxidem sodným.

V provozu bude postup vyžadovat 7 a 14 % hmotn. kyslíku vztažených na hmotnost odpadního celulózo-papírenského produktu. Aby se dosáhlo podstatného snížení kappa podle tohoto vynálezu, vpouští se kyslík ve větším množství stupňů tak, jak je popsáno, typicky v množství do 5 % hmotn. v každém stupni. Přitom je výhodné, aby se v každém stupni použilo množství kyslíku potřebné na nasycení vodní směsi v podmínkách, při kterých proces probíhá.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob recyklování odpadního celulózo-papírenského produktu, který zahrnuje krok kyslíkové delignifikace v přítomnosti alkalického materiálu za vzniku celulózové buničiny, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že uvedeným odpadním celulózo-papírenským produktem jsou staré obaly z vlnité lepenky, které mají číslo kappa větší než 70 a zahrnuje

a) rozvláknění starých obalů z vlnité lepenky s vodou,

b) podrobení rozvlákněných starých obalů z vlnité lepenky z kroku a) kyslíkové delignifikaci v přítomnosti alkalického materiálu po dobu potřebnou k získání celulózové buničiny z recyklovaných vláken, která má viskozitu nejméně 10 mPa.s a číslo kappa 15 až 35, přičemž uvedená kyslíková delignifikace zahrnuje vystavení rozvlákněných starých obalů z vlnité lepenky ve vodném prostředí plynnému kyslíku v přítomnosti uvedeného alkalického materiálu v několika postupných delignifikačních stupních bez promývacích mezistupňů, přičemž jsou rozvlákněné staré obaly z vlnité lepenky v každém postupném delignifikačním stupni vystaveny uvedenému alkalickému materiálu v dávce ne více než 50 % sušiny alkalického materiálu, vztaženo na hmotnost ligninu ve starých obalech, a přičemž uvedené rozvlákněné staré obaly z vlnité lepenky a vodné prostředí postupně protékají uvedenými stupni kyslíkové delignifikace a v každém stupni mají dobu zdržení umožňující delignifikaci,

c) získání celulózové vláknité buničiny z recyklovaných vláken z kroku b), která má číslo kappa 15 až 35 a viskozitu nejméně 10 mPa.s.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že uvedený alkalický materiál je vodný hydroxid sodný.

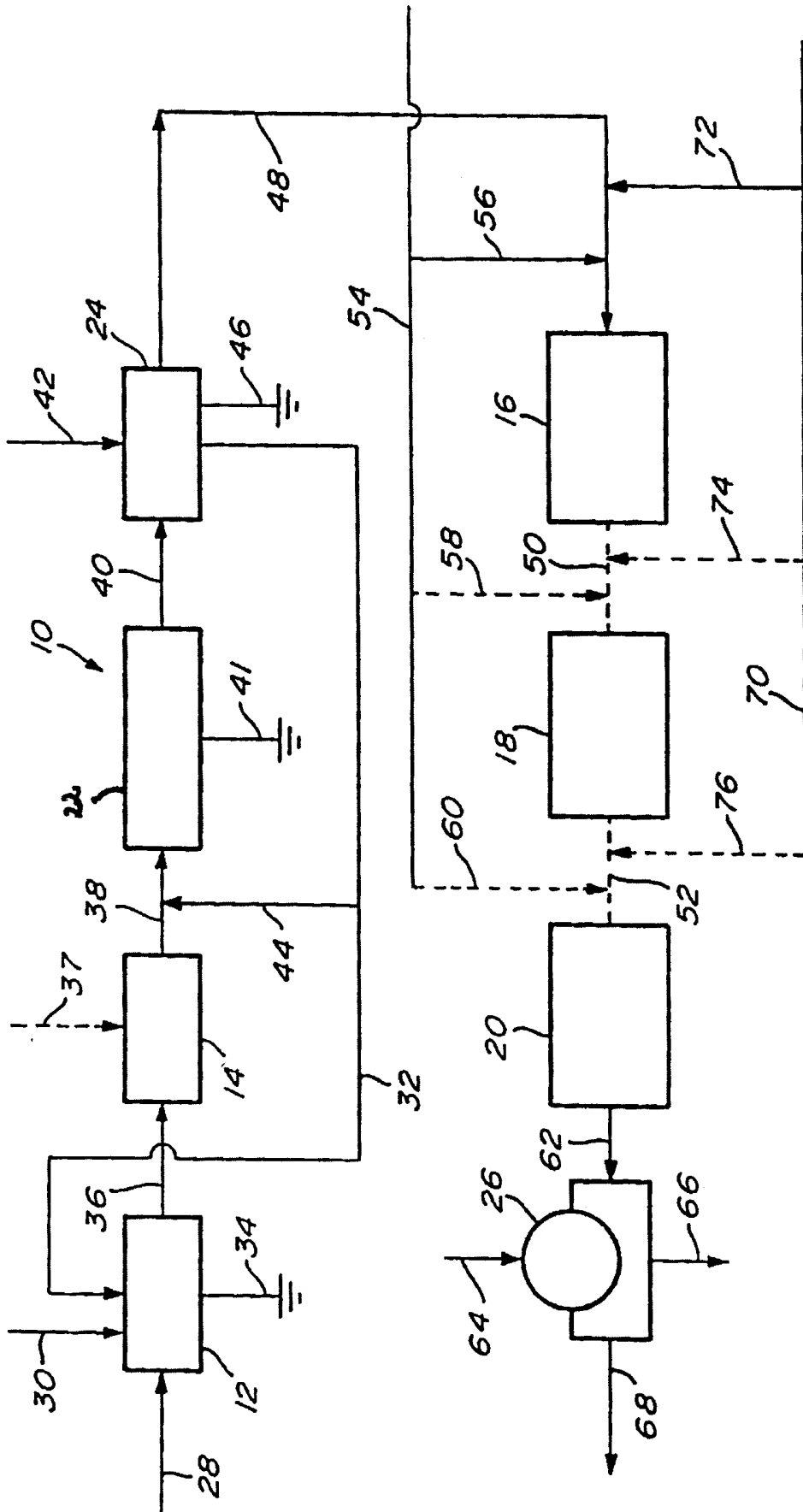
3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedené číslo kappa kroku a) je 80 až 180.
- 5 4. Způsob podle nároků 1, 2 nebo 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se rozvlákněné staré obaly z vlnité lepenky z kroku a) podrobí před krokem b) předzpracování vodnou minerální kyselinou.
- 10 5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedená vodná minerální kyselina je vodná kyselina sírová.
- 15 6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že vodná kyselina sírová obsahuje 0,5 až 1,5 % hm. kyseliny sírové.
17. Způsob podle nároků 4, 5 nebo 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedené předzpracování se provádí při teplotě 20 až 60 °C a uvedená zředěná minerální kyselina je schopná vytvořit přítom pH 2 až 4 a uvedená kyslíková delignifikace se provádí při teplotě 80 až 120 °C a při tlaku kyslíku 414 až 827 kPa.
- 20 8. Způsob podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že doba předzpracování je 20 až 40 minut.
- 25 9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že doba kyslíkové delignifikace v kroku b) je 30 až 120 minut.
- 30 10. Způsob podle nároků 4, 5, 7, 8 nebo 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že před kyslíkovou delignifikací v kroku b) zahrnuje praní předzpracovaných rozvlákněných starých obalů z vlnité lepenky k odstranění kyseliny.
- 35 11. Způsob podle nároků 1, 2, 3, 4, 5 nebo 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedená kyslíková delignifikace se provádí při teplotě 80 až 120 °C a při tlaku kyslíku 414 až 827 kPa.
- 40 12. Způsob podle nároku 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že doba kyslíkové delignifikace v kroku b) je 30 až 120 minut.
- 45 13. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedená celulózová vláknitá buničina z kroku c) má bělost ISO nejméně 30 a pevnost vlákna nejméně 11 km.
- 50 14. Způsob podle nároku 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že buničina z kroku c) má viskozitu 10 až 15 mPa.s a číslo kappa 20 až 30.
- 55 15. Způsob podle kteréhokoli z nároku 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kyslíková delignifikace se provádí v několika stupních s celkovým obsahem kyslíku 7 až 14 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost odpadu, a obsahem kyslíku v každém stupni až 5 % hmotnostních.
16. Způsob výroby produktů z bezdřevného bílého papíru bělením celulózové vláknité buničiny, formováním výrobků z bílého papíru ze získané bělené buničiny v papírenském procesu a izolováním vyrobených produktů z bílého papíru, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije celulózová vláknitá buničina zahrnující složku kyslíkem delignifikované celulózové vláknité buničiny získanou způsobem podle nároku 1 až 15, která je vhodná jako jediná buničinová složka při výrobě produktů z bílého papíru.
17. Způsob podle nároku 16, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedená složka kyslíkem delignifikované celulózové vláknité buničiny má viskozitu 10 až 15 mPa.s.

- 5 18. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že uvedená složka kyslíkem delignifikované celulóзовé vláknité buničiny má číslo kappa 20 až 30.
19. Způsob podle nároků 16, 17 nebo 18, **vyznačující se tím**, že staré obaly z vlnité lepenky mají číslo kappa 80 až 180.
- 10 20. Způsob podle nároků 16, 17, 18 nebo 19, **vyznačující se tím**, že uvedená složka kyslíkem delignifikované celulóзовé vláknité buničiny má bělost ISO nejméně 30 a pevnost vláknů nejméně 11 km.
- 15 21. Způsob podle nároků 16, 17, 18, 19 nebo 20, **vyznačující se tím**, že uvedená složka kyslíkem delignifikované celulóзовé vláknité buničiny je jediná buničinná složka uvedené celulóзовé vláknité buničiny.
- 20 22. Způsob podle nároků 16, 17, 18, 19 nebo 20, **vyznačující se tím**, že uvedená celulóзовá vláknitá buničina zahrnuje uvedenou složku kyslíkem delignifikované celulóзовé vláknité buničiny s přimísenou dosud nepoužitou buničinou.
- 25 23. Výrobek z bezdřevného bílého papíru obsahující bělenou celulóзовou vláknitou buničinu, **vyznačující se tím**, že je získán s použitím buničiny zahrnující složku bělené kyslíkem delignifikované celulóзовé vláknité buničiny získanou způsobem podle nároků 1 až 15, přičemž se z uvedené složky jako jediné buničinné složky získá papír mající pevnost vláknů nejméně 11 km, přičemž uvedená složka bělené buničiny má viskozitu nejméně 10 mPa.s a kvalitu takovou, že tato buničinná složka může být použita jako jediná buničinná složka při výrobě bílého papíru, přičemž tato bělená buničina zahrnuje bělená kyslíkem delignifikovaná recyklovaná vlákna a bělená buničina z kyslíkem delignifikovaných recyklovaných vláken má v neběleném stavu číslo kappa 15 až 35.
- 30 24. Papírenský výrobek podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že uvedená nebělená buničina je kyslíkem delignifikovaná buničina ze starých obalů z vlnité lepenky s číslem kappa 80 až 180.
- 35 25. Papírenský výrobek podle nároků 23 nebo 24, **vyznačující se tím**, že zahrnuje uvedenou složku bělené kyslíkem delignifikované celulóзовé vláknité buničiny jako jedinou buničinnou složku uvedené bělené celulóзовé vláknité buničiny.
- 40 26. Papírenský výrobek podle nároků 23, 24 nebo 25, **vyznačující se tím**, že uvedená bělená celulóзовá vláknitá buničina je směsí uvedené složky kyslíkem delignifikované celulóзовé vláknité buničiny s bělenou dosud nepoužitou buničinou.
- 45 27. Bělená celulóзовá vláknitá buničina, která má viskozitu nejméně 10 mPa.s, **vyznačující se tím**, že sestává v podstatě z bělených recyklovaných vláken ze starých obalů z vlnité lepenky s číslem kappa větším než 70, a získá se způsobem podle nároků 1 až 15, přičemž tato buničina má kvalitu takovou, že může být použita jako jediná buničina při výrobě bílého papíru.
- 50 28. Bělená buničina podle nároku 27, **vyznačující se tím**, že odpovídající nebělená buničina má bělost ISO nejméně 30 a uvedená bělená buničina má pevnost vláknů nejméně 11 km.
- 55 29. Bělená buničina podle nároku 28, **vyznačující se tím**, že uvedená nebělená buničina má číslo kappa 15 až 35.

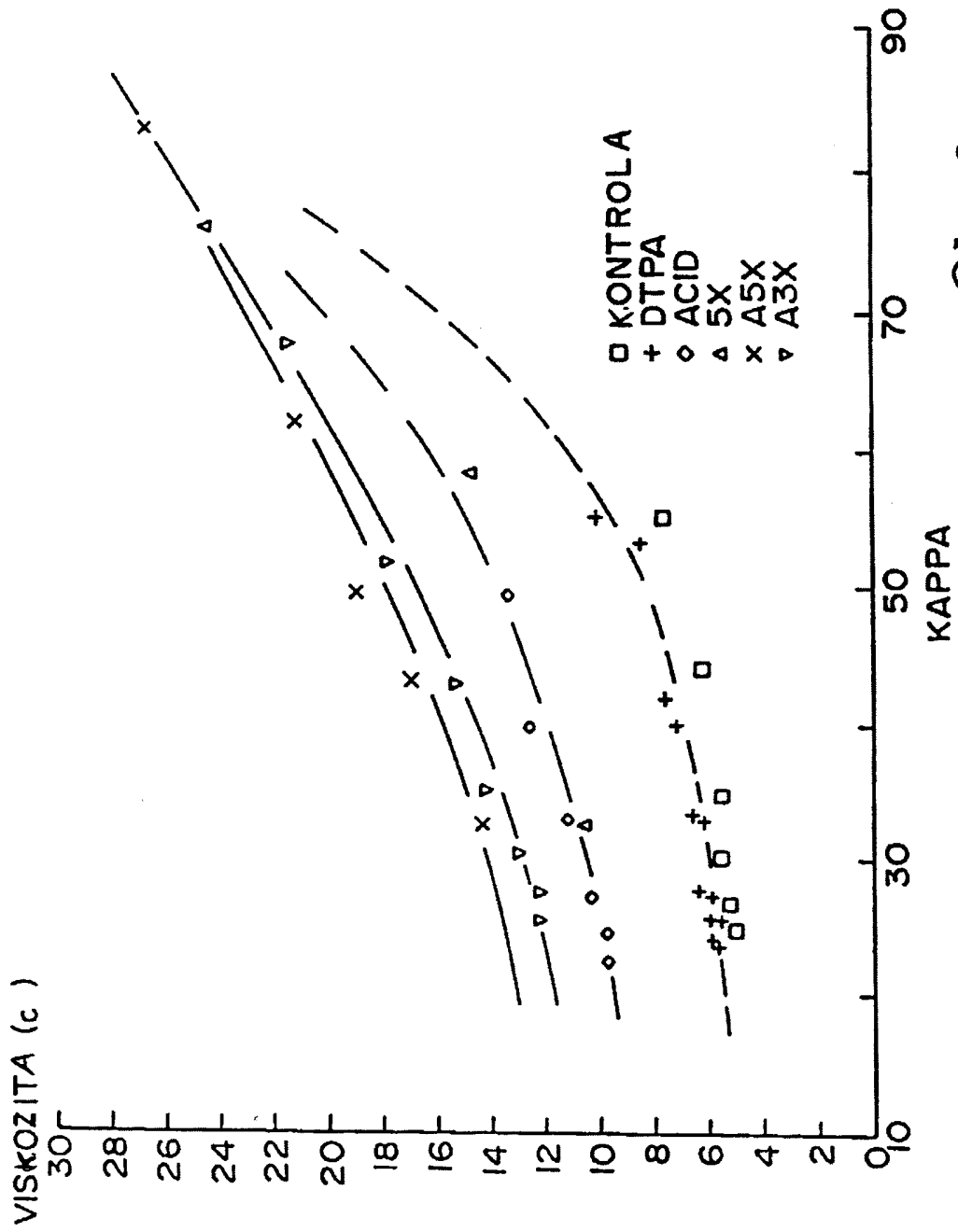
5 30. Bělená buničina podle nároků 28 nebo 29, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedená
nebělená buničina je kyslíkem delignifikovaná buničina ze starých obalů z vlnité lepenky
s číslem kappa 80 až 180.

10

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2

Konec dokumentu