

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 232

(13) Druh dokumentu:

B6

(51) Int. Cl.:

D 21 H 17/69

C 04 B 33/04

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

- (21) Číslo přihlášky: 1998-2857
(22) Přihlášeno: 10.03.1997
(30) Právo přednosti: 08.03.1996 GB 1996/9604927
(40) Zveřejněno: 17.03.1999
(Věstník č: 03/1999)
(47) Uděleno: 13.01.04
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 17.03.2004
(Věstník č: 3/2004)
(86) PCT číslo: PCT/GB1997/000648
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 1997/033040

(73) Majitel patentu:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS WATER
TREATMENTS LIMITED, Bradford, GB

(72) Původce:

Allen Adrian Swinburn, Skipton, GB
Stockwell John Oliver, Hightown, GB
Black Ian James, Wibsey, Bradford, GB

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jívanská 1, Praha 4,
14000

(54) Název vynálezu:

**Aktivace bobtnavých jíílů a způsoby použití
aktivovaných jíílů**

(57) Anotace:

Suchý jílový prostředek pro výrobu papíru, který je tvořen směsí bentonitu a aktivačním množstvím soli alkalického kovu nebo amonné soli maskovacího činidla. Maskovací činidlo je vybráno ze skupiny, která zahrnuje fosforitany, hydroxykarboxylové kyseliny, aminokarboxylové kyseliny a di- nebo trikarboxylové kyseliny.

CZ 293232 B6

Aktivace bobtnavých jílu a způsoby použití aktivovaných jílu

Oblast techniky

5

Vynález se týká aktivace bentonitu a použití aktivovaného bentonitu při výrobě papíru.

Dosavadní stav techniky

10

Bentonit se obvykle získává nejprve jako sloučenina kovů alkalických zemin, např. jako vápenatá nebo hořečnatá forma bentonitu. Aby uspokojivě fungoval např. při výrobě papíru, je nutné jej aktivovat iontovou výměnou, při níž je vápenatý a/nebo hořečnatý ion nahrazen iontem sodným nebo jiného alkalického kovu nebo iontem amonným.

15

Běžný způsob provedení spočívá ve smíšení bentonitového jílu obsahujícího kovy alkalických zemin s vodným aktivačním roztokem obsahujícím amonnou sloučeninu nebo sloučeninu alkalického kovu. Jíl lze připravit např. jako práškovou směs jílu obsahujícího kovy alkalických zemin a sloučeniny amonné nebo sloučeniny alkalického kovu a tuto směs lze vmíchat do vody a ponechat v klidu po dobu postačující k proběhnutí iontové výměny. Potom je zředěná směs vhodná k použití. Alternativně lze s mícháním přidat do vodného aktivačního roztoku bentonit z lomu obsahující kovy alkalických zemin.

20

V praxi se jako aktivační sloučeniny obvykle používá uhličitán sodný nebo hydrogenuhličitán sodný v množství 5 až 10 hmotn. % v závislosti na hmotnosti jílu. Aktivace je prováděna při přirozeném pH disperze, a to v oblasti pH 10.

25

Další elektrolyty, jež se přidávají k podporování disperze, jsou popsány v JP-A-06445754, dále pak v US 4 613 542 a 4 624 982, kde je zahrnut i polyakrylát sodný. Koncentráty bentonitu s různými sloučeninami alkalických kovů jsou též popsány v EP 485 124 a v US 5 266 538 a 5 391 228. Bentonit, který je zaváděn do těchto koncentrovaných suspenzí, může být nejprve ve formě sodného bentonitu, ale v EP 485 124 a v US 5 391 228 je též zmíněna příprava suspenzí smíšením vápenatého bentonitu a aktivátoru uhličitánu sodného s vodou a chloridem sodným. V EP 373306 a v US 5 015 334 jsou též popsány způsoby výroby papíru, kde se používá bentonit s aniontovým organickým polymerem.

35

Jeden z problémů se známými aktivovanými bentonity (např. s komerčně dostupnými aktivovanými bentonitovými prachy) spočívá v tom, že uhličitán sodný nebo jiný aktivátor obsažený v bentonitovém prachu způsobuje, že bentonit poskytuje při smíšení s vodou poměrně vysoké pH, např. pH vyšší než 9 a často pH v oblasti 10. Je tudíž nutné manipulovat s bentonitem s pozorností příslušející materiálům vytvářejícím pH v oblasti 10.

40

Dalším problémem je, že obvyklý aktivátor uhličitán sodný prochází během aktivačního procesu iontovou výměnou za vzniku uhličitánu vápenatého, což má za následek vznik a vylučování anorganického kotelního kamene z vodných prostředků těchto aktivovaných bentonitů. To je problematické zvláště v případě, že voda, v níž je bentonit rozpuštěn, je přirozeně poměrně tvrdá.

45

Další problém se známými aktivovanými bentonitovými prachy spočívá v tom, že je někdy dosti obtížné připravit stabilní vodnou disperzi prachů. Opět bylo zjištěno, že potíže s přípravou stabilní disperze vzrůstají s rostoucí tvrdostí vody. Z toho vyplývá, že při použití poměrně tvrdé vody, např. vody tvrdosti přes 10 °amer. (648 mg CaCO₃ v 3,783 dm³ vody) a obecně v rozmezí 15 °amer. (972 mg CaCO₃ v 3,783 dm³ vody) až 50 °amer. (3240 mg CaCO₃ v 3,783 dm³ vody) mohou vzniknout různé problémy.

50

Dále pak účinnost bentonitu, zvláště při použití při výrobě papíru, je často nižší při nižších hodnotách pH než při vyšších a zvláště bentonit aktivovaný obvyklým způsobem je spíše méně účinný při kyselých způsobech výroby papíru (např. když má celulósová suspenze pH nižší než 6,5 a často v rozmezí 4,2 až 5,5) než při způsobech, kdy má suspenze vyšší hodnoty pH.

5

Podstata vynálezu

Nyní byla objevena nová řada aktivátorů, které vykazují lepší účinnost.

10

Podle prvního aspektu vynálezu se připraví suchý jílový prostředek tvořený směsí bentonitového bobtnavého jílu obsahujícího kovy alkalických zemin a aktivací množství soli alkalického kovu nebo amonné soli maskovacího činidla vybraného ze skupiny obsahující fosforitany, hydroxykarboxylové kyseliny, aminokarboxylové kyseliny a polykarboxylové kyseliny.

15

Podle druhého aspektu vynálezu byl vynalezen způsob aktivace bentonitového bobtnavého jílu obsahujícího kovy alkalických zemin na bentonitový bobtnavý jíl obsahující alkalické kovy, který zahrnuje smíšení bobtnavého jílu obsahujícího kovy alkalických zemin s vodným aktivacím roztokem obsahujícím sůl alkalického kovu nebo amonnou sůl maskovacího činidla vybraného ze skupiny obsahující fosforitany, hydroxykarboxylové kyseliny, aminokarboxylové kyseliny a di-, tri- (nebo vyšší) karboxylové kyseliny.

20

V obou aspektech vynálezu je maskovací činidlo s výhodou sodná sůl.

25

V obou aspektech vynálezu je maskovací činidlo s výhodou citrát sodný.

Výsledné aktivované bentonity mají několik výhod. Snáze se s nimi manipuluje, neboť jsou méně alkalické. Mají vyšší účinnost než tytéž bentonity vystavené běžné aktivaci uhličitanem sodným při pH v oblasti 10. Lze je účinněji využít ve způsobech výroby papíru, kde jsou bentonity aktivované běžným způsobem méně účinné z důvodu pH nebo přítomnosti solí způsobujících tvrdost vody. Běžné bentonity jsou spíše méně účinné, když má celulósová suspenze pH nižší než 6,5, např. v rozmezí 4,2 až 5,5, ale aktivované bentonity připravené podle vynálezu mají v takových suspenzích velice dobrou účinnost bez jakékoli významnější ztráty aktivity.

30

Běžné aktivované bentonity mají často horší účinnost, když je celulósová suspenze připravena za použití poměrně tvrdé vody, např. tvrdosti vyšší než 10 °amer. (648 mg CaCO₃ v 3,783 dm³ vody), typické jsou hodnoty v oblasti 15 °amer. (972 mg CaCO₃ v 3,783 dm³ vody) až 50 °amer. (3240 mg CaCO₃ v 3,783 dm³ vody). Při použití aktivovaných bentonitů připravených podle vynálezu je i v tak tvrdé vodě dosaženo vyšší účinnosti. Toto zlepšení dokládá i zvýšená rychlost odvodňování nebo snížené usazování kotelního kamene, popř. oba tyto jevy.

40

Aktivací proces lze provést tak, že se do vody odděleně přidá bobtnavý jíl a maskovací činidlo, např. přidáním bobtnavého jílu k roztoku aktivátoru nebo přidáním aktivátoru k disperzi bobtnavého jílu. V každé z těchto alternativ se bobtnavý jíl přidává jako prášek, nebo jako suspenze.

45

S výhodou se způsob provádí smíšením směsi bobtnavého jílu a aktivátoru s vhodným množstvím vody. Směs je s výhodou prášek, může to ale být i kapalný prostředek obsahující bentonit a aktivátor.

50

Množství vody přítomné během aktivace je obecně takové, aby se koncentrace bobtnavého jílu během aktivace pohybovala mezi 2 a 8 hmotn. %, nebo i přesahovala 10 hmotn. %. Obvykle je to alespoň 3 hmotn. % a často to není více než 5 až 6 hmotn. %, přičemž je výhodná koncentrace 4 až 5 hmotn. %. Tato množství jsou typická pro způsoby aktivace uhličitanem sodným a je výhodné, že je lze použít i ve způsobu podle vynálezu.

55

Další výhoda aktivátorů používaných ve způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že umožňují dobrou aktivaci při mnohem větším rozsahu koncentrací. Tak dobrou aktivaci lze dosáhnout při koncentracích jílu v rozmezí 8 až 14 hmotn. % nebo 15 hmotn. %. Přestože se jíl během tohoto procesu aktivuje a tím se potenciálně stává velmi viskózní, výhoda aktivátorů podle vynálezu spočívá v tom, že výsledné prostředky mají stále přiměřeně nízkou viskozitu a dobré tokové vlastnosti, takže s nimi lze snadno manipulovat.

Aktivaci lze též provést při ještě vyšších koncentracích jílu, např. v rozmezí 15 až 40 hmotn. %. V naší přihlášce současně ohlášené WO 97 33041 s prioritou GB 1996 000 4950 jsou popsány koncentráty s koncentrací jílu mezi 15 a 40 hmotn. % a obsahující aktivační množství citrátu sodného.

Maskovací činidlo pracuje na principu vytěsnění iontů kovů alkalických zemin a navázání vápenatých nebo hořečnatých iontů v takové podobě, že se nemohou opět navázat v bentonitu. Maskovací činidlo je obvykle ve formě sodné soli, což je kation výhodný pro vnesení iontovou výměnou do bentonitu. Pokud je to žádoucí, lze použít i jiné aktivační kationty jako draslík nebo kation amonný.

Vhodné fosforitany, jež lze použít, jsou jakékoli fosforitany známé jako maskovací činidla pro ionty kovů alkalických zemin, jako např. materiály prodávané pod obchodním názvem Dequest.

Vhodné hydroxykarboxylové kyseliny, které lze použít, zahrnují materiály jako glukonát nebo tartarát sodný, výhodným materiálem je citrát sodný. Místo soli rozpustné ve vodě lze použít i volnou kyselinu.

Vhodné aminokarboxylové kyseliny zahrnují materiály jako DTPA, NTA, EDDHA a EDTA.

Di-, tri- (nebo vyšší) karboxylové kyseliny, které lze použít, zahrnují kyselinu malonovou, kyselinu jantarovou, kyselinu glutarovou, kyselinu adipovou a kyselinu šťavelovou, obvykle v podobě sodných solí. Kyseliny (a všechna maskovací činidla) jsou s výhodou látky s nízkou molekulovou hmotností, např. s molekulovou hmotností nižší než 500 a obvykle monomerní. Použití polyakrylátu sodného s vysokou molekulovou hmotností v suspenzích je známo již v EP 485124, v 4613542 a 4624982, není ale přínosné ve způsobu podle vynálezu.

Maskovací činidlo je nutno použít v množství dostatečném k aktivaci definovaného systému, jež je stanoveno rutinní experimentací. Ohledně hmotnostního základu je obecně založeno v rozmezí 1 až 20 hmotn. % na suché hmotnosti bentonitu, s ještě větší výhodou v rozmezí 3 až 15 hmotn. %.

Všechna tato množství předpokládají, že maskovací činidlo je jediným významným aktivačním materiálem v prostředku. Lze používat směsi jednoho nebo více maskovacích činidel a směsi jednoho nebo více maskovacích činidel s dalšími užitečnými aktivátory jako uhličitán sodný, pokud je to žádoucí. Jestliže je přítomen uhličitán sodný, může být sníženo požadované množství maskovacího činidla. Množství maskovacího činidla je třeba výrazně zvýšit, pokud jsou přítomny v jakémkoli významném množství nežádoucí složky jako chlorid sodný. Je tedy výhodné nepřidávat záměrně jednoduché elektrolyty jako chlorid sodný, síran nebo dusičnan.

Stejně jako bentonit lze použít kterýkoli z aniontových bobtnavých jílu obvykle označovaných jako jíly bentonitového typu nebo jako bentonity. Jsou to obecně smektity nebo výhodně montmorilonity. Vhodné smektitové nebo montmorilonitové jíly zahrnují wyominský bentonit, valchařskou hlinku a různé jíly včetně jílu známých pod chemickými názvy hektorit a bentonit. Jíly obsahují kovy alkalických zemin, obvykle vápník, nebo vápník a hořčík.

Použití bentonitu ve způsobech výroby papíru pro různé účely je velice dobře známo a vynález lze aplikovat na všechny z nich. Bentonit lze např. použít jako dispergátor dehtu.

Jeden ze způsobů výroby papíru, na nějž lze vynález aplikovat, je způsob, při němž se bentonit přidává do celulózové suspenze, a to typickém v množství 0,02 až 2 hmotn. % suché hmotnosti a následně se přidává polymer pro podporu retence se střední nebo vysokou molekulovou hmotností (tj. nad 500 000), a to obecně po posledním kroku rozmělnování (např. právě před nátokovou skříní bezprostředně před odvodněním).

Polymer s vysokou molekulovou hmotností je neiontový, aniontový nebo kationtový. Celulózová suspenze je připravena z poměrně čisté papíroviny nebo z papíroviny s dosti značnou potřebou kationtů.

Zvláště významné způsoby tohoto typu jsou takové, kde má papírovina dosti značnou potřebu kationtů, polymer je převážně neiontový nebo aniontový a papírový produkt je s výhodou novinový papír nebo materiál na zvlněnou vrstvu. Způsoby tohoto typu, kde je celkový obsah plniva poměrně nízký, jsou popsány v US 4 305 781 a EP-A-17353, kde lze nalézt další detaily týkající se vhodných neiontových nebo málo iontových polymerů a vhodných celulózových suspenzí. Tyto materiály jsou zde tímto začleněny jako odkaz. Lze použít i více aniontové nebo kationtové polymery. Tyto způsoby jsou zvláště významné, když celulózová suspenze obsahuje neinkoustový odpad. Vhodné polymery a plniva (pokud se do papíroviny přidávají) jsou též popsány v E-A-608989 a v AU-A-63977/86.

Vynález je zvláště významný v případě aplikace na mikročásticové retenční způsoby, kde je polymerní prostředek pro podporu retence přidán do vodné suspenze, suspenze je rozmělněna a pak se přidá bentonit, což se často děje po posledním kroku rozmělnování, např. právě před nátokovou skříní před odvodněním. Polymer je neiontový nebo aniontový, často však i kationtový.

Kationtový polymer je přírodní materiál, např. kationtový škrob, je to ale s výhodou převážně lineární syntetický kationtový polymer s molekulovou hmotností větší než 500 000. Množství kationtového polymeru přítomného v disperzi během rozmělnování by mělo být dostatečné k tomu, aby se přidáním tohoto polymeru tvořily vločky a aby byly vločky rozmělnováním odbourány za vzniku mikrovloček, které sice již odolávají dalšímu odbourávání rozmělnováním, ale postačují pro interakci s bentonitem za dosažení lepší retence a/nebo uspořádání, než lze dosáhnout pouhým přidáním polymeru po posledním kroku rozmělnování.

Rozmělnování lze realizovat pouhým turbulentním tokem potrubím nebo tokem odstředivým třídícím (centriscreenem), čerpadlem nebo jiným rozmělnovacím zařízením.

Výhodné způsoby zahrnují způsoby komercializované přihlašovatelem pod obchodním názvem Hydrocol. Tyto výhodné způsoby jsou popsány např. v patentech US 4 753 710, US 4 913 775 a US 4 969 976, jež jsou zde tímto začleněny jako odkaz. Optimální množství polymeru pro jakýkoli konkrétní proces lze stanovit rutinní experimentací a závisí mezi jiným na tom, zda byly kationtový polymer s nízkou nebo středí molekulovou hmotností a/nebo pryskyřice pevná po vysušení přidány do vodné suspenze v nějaké dřívější fázi.

Bentonit aktivovaný způsobem podle vynálezu lze použít všude tam, kde lze použít běžný bentonit, např. při odvodňování papíroviny, odvodňování papírenského kalu, při způsobech separace tuhé a kapalné fáze, čištění tekutého odpadu, čištění inkoustové odpadní vody a fixace dehtu (ve způsobech výroby papíru). Aktivovaný bentonit lze též použít v jiných průmyslových odvětvích, která bentonit využívají, např. při přípravě bentonitu pro peletizaci železné rudy nebo pro jiné zpracování minerálů.

Následuje několik příkladů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5 hmotnostních dílů vápenatého bentonitu bylo aktivováno v 95 hmotnostních dílech vodného roztoku obsahujícího aktivátor, kdy množství aktivátoru je upřesněno níže. V každém případě je množství aktivátoru vyjádřeno procentuálně v závislosti na suché hmotnosti bentonitu. Byly použity následující produkty.

10 A – uhličitan sodný -6 %
 C – citrát sodný -17 %
 D – EDTA sodný -21 %.

Příklad 2

Aktivované bentonity připravené v příkladu 1 byly použity při laboratorní simulaci způsobu výroby papíru, jak je popsán v US 4 753 710. V tomto případě byl přidán řídký základní materiál 0,5% běleného kraftového vlákna k 500 g/t kationtového polyakrylamidu s vysokou molekulovou hmotností (vnitřní viskozita 6 dl/g) tvořeného 40 hmotn. % dimethylaminoethylakrylátu kvartovaného methylchloridem a 60 hmotn. % akrylamidu. Celulózová suspenze byla rozměňována po dobu 60 sekund rychlostí 1500 otáček/min. Pak byl přidán v předepsané dávce aktivovaný bentonit, suspenze byla opatrně míchána v nádobě s usměřovačem toku podle Britta, přičemž byly zaznamenávány Schopper-Reiglerovy doby odvodnění pro odtok 700 ml z 1000 ml řídkého základního materiálu. Při tomto testu je nejlepší co nejnižší doba odvodnění a výhodná jsou malá množství bentonitu.

V následující tabulce jsou čísla ve sloupci označeném „Bentonit“ udána v g/t suché hmotnosti a čísla ve sloupcích označených písmeny udávají dobu odvodnění v sekundách za použití předepsaného množství aktivovaného bentonitu udaného v příkladu 1.

Sloupec označený Ca shrnuje výsledky při použití neaktivovaného vápenatého bentonitu.

Tabulka 1

Bentonit	Ca	A	C	D
0	63	63	63	63
500	64	41	37	56
1000	62	25	25	49
2000	61	18	15	36
4000	58	14	11	20

Výše uvedené údaje ukazují, že aktivace citrátem (sloupec C) dává výsledky stejně dobré, nebo lepší než aktivace uhličitanem sodným ohledně doby odvodnění času a že výsledky aktivace za použití EDTA (sloupec D) jsou postačující, ale méně uspokojivé.

Průmyslová využitelnost

Vynález se týká způsobu přípravy aktivovaného bentonitu, který místo uhličitanu sodného využívá maskovacích činidel, jako např. fosforitany, hydroxykarboxylové, aminokarboxylové a polykarboxylové kyseliny, s výhodou pak citrát sodný. Bentonit aktivovaný způsobem podle vynálezu lze použít v různých způsobech výroby papíru, např. při odvodňování papíroviny,

separačních procesech, čištění tekutého odpadu, popř. i v dalších průmyslových odvětvích využívajících aktivovaný bentonit.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

- 10 1. Suchý jílový prostředek tvořený směsí bentonitu obsahujícího kovy alkalických zemin, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje aktivační množství soli alkalického kovu nebo amonné soli maskovacího činidla v rozmezí 1 až 20 hmotn. % celkové suché hmotnosti bentonitu vybraného ze skupiny obsahující fosforitany, hydroxykarboxylové kyseliny, aminokarboxylové kyseliny a di- nebo trikarboxylové kyseliny.
- 15 2. Prostředek podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že příslušná sůl je sůl sodná.
3. Prostředek podle nároku 1 nebo nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že maskovací činidlo je citrát sodný.
- 20 4. Způsob aktivace bentonitu obsahujícího kovy alkalických zemin zahrnují smíšení bentonitu obsahujícího kovy alkalických zemin s vodným aktivačním roztokem, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že tento roztok obsahuje aktivační množství soli alkalického kovu nebo amonné soli maskovacího činidla vybraného ze skupiny obsahující fosforitany, hydroxykarboxylové kyseliny, aminokarboxylové kyseliny a di- nebo dikarboxylové kyseliny.
- 25 5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že maskovací činidlo je ve formě sodné soli.
- 30 6. Způsob podle nároku 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že maskovací činidlo je citrát sodný.
7. Způsob podle některého z nároků 3 až 6, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že je prováděn při koncentraci bentonitu 2 až 14 hmotn. %.
- 35 8. Způsob výroby papíru zahrnují tvorbu celulózové suspenze, přimíšení disperze aktivovaného bentonitu do suspenze, odvodnění suspenze za vzniku vlhkého listu a usušení listu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že disperze aktivovaného bentonitu byla připravena způsobem podle nároku 4, výhodně následovaným zředěním nebo přimíšením prostředku podle nároku 1 do vody.
- 40

45

Konec dokumentu
