



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

210668
(11) (32)

(51) Int. Cl.³
D 21 H 3/66

(22) Přihlášeno 16 08 77
(21) (PV 5375-77)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 08 76
(PA-1257) Maďarská lidová republika
(40) Zveřejněno 29 05 81
(45) Vydáno 15 07 84

(72)
Autor vynálezu

BOZSITS BÉLA dipl. ing., DUNAUJVÁROS, HERNÁDI SÁNDOR dr. dipl. ing., LAKNER KÁLMÁN dipl. ing., BUDAPEŠT, LELE ISTVÁN dipl. ing., BUDAÖRS, LENGYEL PÁL dr. dipl. ing., BUDAPEŠT, MEICHL JÁNOS dipl. ing., STRAUBER KÁROLY dipl. ing., SÜMEGI MIHÁLY dr. dipl. ing., SZALAY ÁRPÁD dipl. ing. a TOMCSÁNYI ELEMÉR dipl. ing., DUNAUJVÁROS (MLR)

(73)
Majitel patentu

PAPIRIPARI VÁLLALAT, BUDAPEŠT (MLR)

(54) Způsob výroby plniva pro papírenský průmysl

1

Vynález se týká způsobu výroby plniva pro papírenský průmysl, při němž se z uhlíčitanu vápenatého, obsahujícího popřípadě nečistoty, vyrábí nanejvýše 75% vodní suspenze.

Pod pojmem plniva se v tomto popise rozumí plniva přidávaná do papírenské hmoty.

Při výrobě papíru je již dlouho známo, že drahé a poměrně nesnadno získatelné vláknité látky se nahrazují plnivem minerálního původu. Obsah plniva se v různých druzích papíru pohybuje mezi 10 a 30 %. Další předností používání plniv ve výrobě papíru je, že jemně rozdělená plniva vyplňují prostory mezi jednotlivými vlákny, čímž se vytváří papír s rovňejším a hladším povrchem a zmenšuje se průsvitnost papíru, což je jedním ze základních požadavků u druhů papíru určených pro tisk a psaní. Naproti tomu nedostatkem v tomto případě je, že zvětšením množství plniva se zhoršuje zaklizení papíru, popřípadě je třeba více pryskyřic k dosažení stejného zaklizení, dále, že se zmenšuje tržná délka papíru.

Plniva se dělí na základě jejich chemického složení na křemičitany, sirany, uhličitany a kysličníky. V papírenském průmyslu se nejvíce používá kaolinu patřícího do skupiny křemičitanů. Hlavním důvodem rozšíření kaolinu je jeho poměrně příznivá cena

2

a 60 až 70% retence. Hodnota retence ukazuje, kolik plniva vmíchaného do papírenské hmoty zůstane v konečném výrobku.

Použití křídý, patřící do skupiny uhličitánů, je omezeno, i přes její v technologickém ohledu příznivé vlastnosti, hodnotou retence, která je ve srovnání s kaolinem asi 50 až 55%. Křída používaná jako plnivo se vyrábí z pozůstatků mikroskopicky jemných řas, které se v přírodě často vyskytují, a to plavením nebo vysrážením z roztoku chloridu vápenatého sodou nebo z roztoku hydroxidu vápenatého kysličníkem uhličitým. Posléze uváděný uhličitán vápenatý je takzvaný precipitovaný nebo srážený.

Kromě velmi špatné retence má přírodní nebo srážený uhličitán vápenatý další technologickou nevýhodu, a to, že je velmi citlivý na siran hlinitý používaný k vysrážení křehovitých látek.

V průběhu chemické regenerace prováděné v továrnách na sulfátovou celulózu vzniká velké množství takzvaného kaustifikovaného vápenatého kalu, znečištěného mimo jiné ionty vápníku, sodíku, hořčíku, hydroxylovými ionty, siřičíkovými a křemičitany ionty a obsahujícího z převážné části uhličitán vápenatý. Tento kal je modrozelelý, má neodstranitelný zápach a zásaditou reakci. Možnosti využití nebo regenerace

kaustifikovaného vápenného kalu jsou malé. Silně znečištěný kaustifikovaný vápenný kal s vysokým obsahem vody se proto ve většině továren na celulózu vyváží na haldu.

Odklizovací haldy vyžadují však jednak velmi značnou plochu, jednak mají za následek značné znečišťování okolí.

Jiným vedlejším produktem při výrobě celulózy, který znečišťuje okolí, je rovněž zbytek nebo usazenina chlornanu vápenatého používaného při bělení celulózy, jehož množství jakož i ztráty chloru vznikajícího při jeho výrobě nelze technickými opatřeními uskutečňovanými při výrobě papíru buď vůbec zmenšit nebo jen ztžít.

Úkolem vynálezu je především vypracovat postup, při němž se vedlejší produkty papírenského průmyslu zužitkovávají jako plniva.

Při postupu podle vynálezu je tento úkol řešen tak, že se odpadní louh vzniklý při výrobě celulózy ze slámy spálí a kaustifikuje, ze vzniklého vápenného kalu se vyrobí 75% vodní suspenze, načež se pH suspenze upraví stupňovitě organickými a/nebo anorganickými kyselinami na hodnotu mezi pH 5 a 12.

Hodnota pH se nastavuje účelně ve dvou stupních dvěma rozdílnými kyselinami. Hodnota pH suspenze se však může upravit též stejnou kyselinou ve více stupních.

K suspenzi se popřípadě přimíchá kal chlornanu vápenatého, a to s výhodou tak, že se množství vápníku přidaného do suspenze s kaustifikovaným vápenným kalem, tvořícím 100 hmotnostních dílů, doplní nanejvýše 25 hmotnostními díly vápníku obsaženého v kalu chlornanu vápenatého.

Při jiném výhodném provedení způsobu podle vynálezu se před přidáním kyseliny do suspenze přidá nanejvýše 10 % vodního skla.

Způsob podle vynálezu je podrobněji objasněn na dále uvedených příkladech konkrétního provedení.

Příklad 1

Z kaustifikovaného vápenného kalu se připraví suspenze s obsahem sušiny 50 g/l. Hodnota pH suspenze se upraví nejprve pomocí kyseliny chlorovodíkové na 10 a potom pomocí kyseliny fluorovodíkové na 5.

Se suspenzí se přivede do hmoty dřevitého strojně hlazeného tiskacího papíru 20 % upraveného vápenného kalu, vztaženo na vláknitou hmotu.

Papírová hmota se srovná a na laboratorním zařízení se vytvářejí listy papíru. U získaného, příslušně srovnaného papíru získají se tyto hodnoty:

Tržná délka	3200 m
Stupeň bělosti	63 %
Obsah plniva	13,0 %

U srovnávacího vzorku získaného ze stej-

né papírové hmoty s 20 % kaolinu za stejných podmínek má příslušně srovnaný papír tyto hodnoty:

Tržná délka	2920 m
Stupeň bělosti	62 %
Obsah plniva	10,4 %

Příklad 2

Z kaustifikovaného vápenného kalu se připraví suspenze s obsahem sušiny 50 g/l. Hodnota suspenze se v prvním stupni nastaví pomocí kyseliny sulfaminové na 10 a v druhém stupni pomocí kyseliny sírové na 9.

Se suspenzí se přivede do hmoty dřevitého strojově hlazeného tiskacího papíru 20 % upraveného vápenného kalu, vztaženo na hmotu vláken.

Papírová hmota se srovná a na laboratorním zařízení se připraví listy papíru. U takto získaného, příslušně srovnaného papíru se získají tyto hodnoty:

Tržná délka	3150 m
Stupeň bělosti	63 %
Obsah plniva	10,6 %

U srovnávacího vzorku připraveného ze stejné papírové hmoty s 20 % kaolinu za stejných podmínek má příslušně srovnaný papír tyto hodnoty:

Tržná délka	2900 m
Stupeň bělosti	62 %
Obsah plniva	10,6 %

Příklad 3

Z kaustifikovaného vápenného kalu se připraví suspenze s obsahem sušiny 200 g/l, načež se k ní přidá tolik chlornanového kalu, že na 100 hmotnostních dílů vápníku, přidaného v podobě kaustikovaného vápenného kalu do suspenze, připadá 1 hmotnostní díl vápníku přidaného s chlornanovým kalem. Hodnota pH suspenze se nastaví po míchání trvajícím 15 minut v prvním stupni pomocí kyseliny octové na 9,5 a ve druhém stupni pomocí kyseliny fosforečné na 8.

Se suspenzí se přivede do hmoty polodřevitého kancelářského papíru 20 % vápenného kalu, vztaženo na hmotu vláken.

Papírová hmota se srovná a na laboratorním zařízení se vyrobí listy papíru. U získaného, příslušně srovnaného papíru získají se tyto hodnoty:

Průměrná tržná rána	3710 m
Stupeň bělosti	72 %
Obsah plniva	11,9 %

U srovnávacího vzorku připraveného ze stejné papírové hmoty s 20 % kaolinu za

stejných podmínek má příslušně srovnaný papír tyto hodnoty:

Průměrná tržná délka	3440 m
Stupeň bělosti	73 %
Obsah plniva	10,7 %

Příklad 4

Z kaustifikovaného vápenného kalu se připraví suspenze s obsahem sušiny 350 g/l. Potom se k ní přidá tolik chlornanového kalu, že na 100 hmotnostních dílů vápníku, přidaného s kaustifikovaným vápenným kalem do suspenze, připadá 25 hmotnostních dílů vápníku přidaného s chlornanovým kalem. Po 30minutovém míchání se hodnota pH suspenze nastaví v prvním stupni pomocí kyseliny sírové na 12,5 a potom ve druhém stupni pomocí kyseliny fosforečné na 12.

Se suspenzí se do hmoty nedřevitého strojově hlazeného papíru pro knižní tisk přivede 25 % upraveného vápenného kalu, vztaženo na vláknitou hmotu. Papírenská hmota se srovná a na papírenském stroji širokém 420 cm se při rychlosti 320 m/min. vyrobí listy.

U vyrobeného, příslušně srovnaného papíru se získají tyto hodnoty:

Průměrná tržná délka	3210 m
Stupeň bělosti	82 %
Obsah plniva	17,8 %

U srovnávacího vzorku připraveného ze stejné papírové hmoty s 25 % kaolinu za stejných podmínek má příslušně srovnaný papír tyto hodnoty:

Průměrná tržná délka	2960 m
Stupeň bělosti	82 %
Obsah plniva	15,6 %

Příklad 5

Z kaustifikovaného vápenného kalu se připraví suspenze s obsahem sušiny 350 g/l. Potom se k ní přidá tolik chlornanového kalu, že na 100 hmotnostních dílů vápníku, přidaného s kaustifikovaným vápenným kalem do suspenze, připadá 10 hmotnostních dílů vápníku přidaného s chlornanovým kalem. Hodnota pH suspenze se po 25 minutovém míchání upraví v prvním stupni kyselinou sírovou na 8,5 a potom ve druhém stupni kyselinou fosforečnou na 7.

Se suspenzí se do hmoty bezdřevého bankovního papíru přivede 25 % upraveného vápníku, vztaženo na vláknitou hmotu. Papírová hmota se srovná a na papírenském stroji s pracovní šířkou se při rychlosti 320 m/min. vyrobí listy papíru.

U vyrobeného, příslušně srovnaného papíru se získají tyto hodnoty:

Průměrná tržná délka	2950 m
Stupeň bělosti	81 %
Obsah plniva	19,6 %

U srovnávacího vzorku připraveného ze stejné papírenské hmoty za stejných podmínek má příslušně srovnaný papír tyto hodnoty:

Průměrná tržná délka	2700 m
Stupeň bělosti	80 %
Obsah plniva	15,6 %

Příklad 6

Ze sráženého uhličitanu vápenatého se připraví suspenze s obsahem sušiny 50 g/l a k ní se přidá 1,5 % kyseliny sírové a 0,5 % kyseliny fosforečné, vztaženo na uhličitan vápenatý. 250 hmotnostních dílů suspenze se přimíchá k 1000 hmotnostním dílům bělené sulfátové celulózy.

Papírová hmota se srovná a na stroji Rapid-Köthen se vyrobí listy papíru.

Získaný, příslušně srovnaný papír má tyto hodnoty:

Tržná délka	6000 m
Obsah plniva	14 %

Příklad 7

Do suspenze získané podle příkladu 6 se před přidáním kyseliny přidá 5 % vodního skla, vztaženo na množství uhličitanu vápenatého. V dalším se postupuje opět podle příkladu 6 a získaný, příslušně srovnaný papír má tyto hodnoty:

Tržná délka	5600 m
Obsah plniva	16,6 %

Příklad 8

K druhům papíru připraveným podle příkladu 6 a 7 se pro srovnání připraví ze sráženého uhličitanu vápenatého suspenze s obsahem sušiny 50 g/l a z toho množství 250 hmot. dílů se přidá k množství 1000 hmot. dílů bělené sulfátové celulózy.

Papírenská hmota se srovná a na stroji Rapid-Köthen se vyrobí listy papíru. Získaný, příslušně srovnaný papír má tyto hodnoty:

Tržná délka	4660 m
Obsah plniva	12,0 %

Příklad 9

K druhům papíru vyrobeným podle příkladu 6 a 7 se pro srovnání přidá místo sráženého uhličitanu vápenatého stejné množství kaolinu. Z hmoty byl podle příkladu 8 vyroben papír, který má tyto hodnoty:

Tržná délka	4860 m
Obsah plniva	13,2 %

Na základě uvedených příkladů lze jednoznačně konstatovat, že citlivost kaustifikovaného vápenného kalu, popřípadě uhličitane vápenatého, upraveného způsobem podle vynálezu, proti síranu hlinitému je ve srovnání k neupravenému nebo sráženému uhličitanu vápenatému překvapivě menší. Vzhledem k tomu dosahuje hodnota jeho retence hodnoty retence kaolinu ba ji dokonce převyšuje.

Jinou významnou předností způsobu podle vynálezu je to, že se zvýšením množství

plniva se stupeň srovnání (stupeň klíživosti) a tržná délka hotového výrobku vůbec nezmenšuje anebo jen málo.

Stejně překvapivou je též ta skutečnost, že se způsobem podle vynálezu získá z kaustifikovaného vápenného kalu, který je ve výchozím stavu zbarvený a nečistý podle podmínek původu, bílý produkt, který je dosažitelný jen při použití vysoce kvalitního kaolinu odpovídajícího normě pokud jde o stupeň znečištění.

Z hlediska ochrany okolního prostředí je předmět vynálezu zvláště důležitý, neboť ve výrobě papíru lze zužitkovat veškerý kaustifikovaný vápenný kal.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby plniva pro papírenský průmysl, vyznačující se tím, že se odpadní louh vzniklý při výrobě celulózy ze slámy spálí a kaustifikuje, že vzniklého vápenného kalu se vyrobí 75%-ní vodná suspenze, načež se pH suspenze upraví stupňovitě organickými a/nebo anorganickými kyselinami na hodnotu mezi 5 a 12.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se hodnota pH suspenze upraví ve dvou stupních dvěma rozdílnými kyselinami.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se hodnota pH suspenze upraví stejnou kyselinou ve více stupních.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k suspenzi přidává kal chlornanu vápenatého.

5. Způsob podle bodů 1 a 4, vyznačující se tím, že se množství vápníku přidaného do suspenze s kaustifikovaným vápenným kalem, tvořícím 100 hmotnostních dílů, doplní nanejvýše 25 hmotnostními díly vápníku obsaženého v kalu chlornanu vápenatého.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k suspenzi před přidáním kyseliny přidá nanejvýše 10 % vodního skla.