

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 990

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **62-96**

(22) Přihlášeno: **08. 01. 96**

(30) Právo přednosti:
06. 01. 95 FR 95/9500093

(40) Zveřejněno: **17. 07. 96**
(Věstník č. 7/96)

(47) Uděleno: **23. 02. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14. 04. 99**
(Věstník č. 4/99)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

D 21 H 17/02

D 21 C 9/16

(73) Majitel patentu:

ELF ATOCHEM S. A., Puteaux, FR;

(72) Původce vynálezu:

Devic Michel, Sainte Foy Les Lyon, FR;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob bělení rostlinného materiálu
ve formě mikronizovaného prášku**

(57) Anotace:

Postup bělení rostlinného materiálu ve formě mikronizovaného prášku, při kterém se (a) se mikronizovaný prášek, popřípadě zpracovaný sušením, uvede na teplotu t_a 20 až 100 °C, (b) tento prášek se impregnuje, současně nebo postupně, dvěma oddělenými roztoky A a B, každým v množství vzhledem k množství impregnovaného prášku takovém, že jednak se tyto dva roztoky zcela práškem absorbují, přičemž tento zůstává ve stavu pevného prášku, majícího obsah vody 10 % až 50 % hmotnostních vztaženo na jeho celkovou hmotnost, a jednak takovým způsobem, aby byl tento prášek při teplotě t_b 40 až 100 °C, kde A tvoří vodný roztok peroxidu vodíku obsahující 50 až 500 gramů H_2O_2 na litr roztoku a B tvoří bazický vodný roztok, obsahující alkalické činidlo, umožňující dosáhnout hodnoty pH větší než 7 u roztoku B; a (c) takto impregnovaný prášek se udržuje na teplotě t_c v rozmezí od 40 do 100 °C po časový interval, při kterém se spotřebuje alespoň 75 % množství užitého peroxidu vodíku.

CZ 284 990 B6

Způsob bělení rostlinného materiálu ve formě mikronizovaného práškuOblast techniky

5

Vynález se týká způsobu bělení rostlinného materiálu ve formě mikronizovaného prášku peroxidem vodíku za přítomnosti bazické látky.

10

Dosavadní stav techniky

Patent EP 0433413B1 popisuje porézní amikronizovanou rostlinnou surovinu, která má zbytkový obsah vlhkosti menší než 20 % hmotnostních a výhodně menší než 15 % hmotnostních;

15

– d_{95} velikost částic menší než 200 mikrometrů (to znamená že alespoň 95 % hmotnostních částic uvedené rostlinné suroviny prochází sítím se čtvercovými oky s otvory 200 x 200 mikrometrů),

– fyzikální měrný povrch menší než 2 m²/g,

– vodou pokrývaný měrný povrch menší než 2 m²/g,

20

– hustotu menší než 500 kg/m³ a výhodně menší než rovnou 300 kg/m³,

a navíc charakterizovanou tím, že tato vsádka byla získána mletím/mikronizací při teplotě menší než 150 °C a výhodně při teplotě menší nebo rovné 100 °C.

25

Pro získání této mikronizované rostlinné vsádky jsou vhodné všechny rostlinné zdroje, zejména druhy měkkého dřeva, jako je jedle, smrk nebo jedle smolná, tvrdého dřeva jako je hruška, habr nebo kaštan a jiné materiály. Z podstatných ekonomických důvodů se jako rostlinný zdroj používá zejména rostlinné odpady a zejména dřevné odpady. Dřevné odpady mohou například pocházet z otesávání klád, z průmyslového opracovávání dřeva nebo meziproduktů konverze dřeva, nebo z průmyslového řezání, hoblování nebo dýhování. Dřevné odpady mohou také pocházet z odvětví průmyslu, ve kterých se dřevěné výrobky používají nebo zpracovávají, zejména z lehkých nebo těžkých dřevěných obalů. Dřevné odpady mohou také pocházet z továren na výrobu chemických buničín.

30

35

Těmito rostlinnými zdroji mohou také být rostlinné odpady získané při sklizni obilovin jako jsou zejména kukuřičné klasy.

Tato mikronizovaná rostlinná surovina může být podrobena běžnému zpracování bělením, které je běžné v oblasti průmyslu papíru, za účelem získání bělosti v oblasti mezi 60 a 90 stupni bělosti (měřeno podle francouzské normy Q030339), kde uvedený stupeň bělosti je vyjádřen jako procenta vzhledem ke kontrolnímu standardu mající hodnotu 100 %.

40

Výše uvedený patent popisuje bělenou rostlinnou surovinu vyrobenou ze dřevných odpadů z přímořského smrku z Landes, mající následující charakteristiky:

45

– $d_{95} < 150$ mikrometrů,

– fyzikální měrný povrch = 0,65 m²/g

– vodou pokrývaný měrný povrch = 0,52 m²/g

– bělost = 70 %.

50

Tato bělost se získá bělením pomocí peroxidu vodíku o koncentraci 4 % hmotnostní, hydroxidu sodného o koncentraci 2 % hmotnostní, silikátu o koncentraci 3 % hmotnostní a DTPA (diethylenetriaminpentaacetát sodný) o koncentraci 0,25 % hmotnostního. Toto bělení se provádí

za použití jediného vodného roztoku, obsahujícího zředěnou směs peroxidu vodíku, hydroxidu sodného, silikátu a DTPA a zahrnuje promytí rostlinné suroviny vodou.

5 Tyto nebělené nebo bělené rostlinné vsádky mohou být použity jak pro výrobu buničin, papírů, lepenek a netkaných textilií tak i při výrobě plastů, kompozitů, barev, potahů a konstrukčních materiálů.

Navíc patent EP 0419385 B1 popisuje postup výroby bělené a sušené rostlinné buničiny, ve kterém se bělení provádí použitím peroxidu vodíku a sušení odpařením vody z buničiny za použití suché plyné atmosféry cirkulující v kontaktu s buničinou, bělení se provádí současně se sušením. Tento postup využívá jediný bělicí roztok nebo kapalinu, obsahující peroxid vodíku a popřípadě produkty jako jsou alkalická činidla, komplexační činidla a stabilizační produkty pro peroxid vodíku. Tato kapalina se smísí s rostlinnou drtí tak, že počáteční konzistence takto získané směsi je rovná alespoň 10 % hmotnostním a výhodně je mezi přibližně 20 % a 35 % hmotnostními, kde konzistence buničiny je vyjádřena jako obsah její sušiny vyjádřený jako procenta hmotnostní k jejímu celkovému obsahu.

Rostlinné drtě použité v tomto procesu se vyznačují vysokým obsahem dietních vláken. Mezi tyto materiály patří drtě řep, citrusových plodů, ovoce, olejových rostlin, obilnin nebo zeleniny, přičemž předtím z nich byl extrahován nebo oddělen produkt, který normálně zvyšuje jejich hodnotu, jako je cukr, ovocná šťáva, pektin, olej, škrob, mouka nebo v případě potřeby zrno. Výroba drtě cukrové řepy je popsána, například, v dokumentu „Sucrerie Francaise (Fresch Sugar Refinery)“, říjen 1985; 439–454. Sušina z těchto drtí není v mikronizovaném stavu několika set mikrometrů.

25 Běžné bělení v papírenském průmyslu, jak je doporučováno ve výše uvedeném patentu EP 0433413 B1 pro vysoký výtěžek papíroviny, je obtížné aplikovat na mikronizované rostlinné materiály.

30 Ve skutečnosti tento typ bělení, který se používá pro materiály o průměrné konzistenci obvykle v rozmezí od 10 do 20 % hmotnostních a až 30 % hmotnostních v extrémních případech, je následován neutralizací kyselinou a promytím vodou. Tato zpracování jsou míněna pro odstranění přebytku alkalického činidla před bělením a tak pro vyloučení nevratné barevné reverze anulující přínos bělení.

35 Takový typ konvenčního bělení v papírenském průmyslu je popsán v publikaci: W. G. Strunk „Pulp and Paper Manufacture, Peroxide Bleaching“, 3. vydání, díl 2, kapitola XX, str. 238–251.

40 Při provádění těchto běžných postupů bělení je nezbytné nutné ředění dřevné drtě vodou během bělení v bazickém médiu a pak během neutralizace a praní. Tyto neutralizační a promývací operace, které využívají filtrace a/nebo stlačování aplikované na mikronizovaný materiál jsou obtížné a nákladné kvůli jemnosti mikronizovaných částic s velikostí částic d_{95} menší než 300 mikrometrů.

45 Kromě toho průmyslové technické prostředky pro filtraci a/nebo lisování neumožňují použít konzistenci vyšší než 20 až 30 % hmotnostních. Množství vody, které je odstraňováno sušením je velmi velké a vede k vysoké spotřebě energie.

50 Navíc mají vodné odpady velký objem a jsou velmi zatížené organickými látkami. Tyto odpady způsobují vysoké náklady na čištění před vypuštěním do odpadu.

Cílem předloženého vynálezu je nalézt způsob bělení mikronizovaného rostlinného materiálu, který nebude vykazovat nevýhody běžných postupů bělení popsaných výše.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu bělení rostlinného materiálu ve formě mikronizovaného prášku, peroxidem vodíku za přítomnosti bazické látky, jehož podstata spočívá v tom, že

5

(a) se mikronizovaný prášek, popřípadě zpracovaný sušením tak, že jeho obsah vody je menší než 30 % hmotnostních, vztaženo na jeho celkovou hmotnost, uvede na teplotu t_a 20 až 100 °C,

(b) tento prášek se impregnuje, současně nebo postupně, dvěma oddělenými roztoky A a B, přičemž je možno použít roztok A před roztokem B nebo opačně, každým v množství vzhledem k množství impregnovaného prášku takovém, že jednak se tyto dva roztoky zcela práškem absorbují a tento zůstává ve stavu pevného prášku, majícího obsah vody 10 % až 50 % hmotnostních vztaženo na jeho celkovou hmotnost, a jednak takovým způsobem, aby byl tento prášek při teplotě t_b 40 až 100 °C, kde A tvoří vodný roztok peroxidu vodíku obsahující 50 až 500 gramů H_2O_2 na litr roztoku a B tvoří bazický vodný roztok, obsahující alkalické činidlo vybrané ze skupiny zahrnující hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitan sodný, uhličitan draselný, křemičitan sodný diethylentriaminpentaacetát sodný DTPA a libovolné látky umožňující dosáhnout hodnoty pH větší než 7 u roztoku B;

(c) takto impregnovaný prášek se udržuje na teplotě t_c v rozmezí od 40 do 100 °C po časový interval, při kterém se spotřebuje alespoň 75 % množství užitého peroxidu vodíku.

Ve výhodném provedení tohoto postupu podle vynálezu má mikronizovaný prášek před tím, než je uveden na teplotu t_a ve stupni (a) obsah vody v rozmezí od 4 do 15 % hmotnostních vztaženo na jeho celkovou hmotnost.

Podle dalšího výhodného provedení je objemový poměr roztoků B/A v rozmezí od 0,5 do 2.

Roztok B obsahuje výhodně stabilizační činidlo pro peroxid vodíku, přičemž tímto stabilizačním činidlem je výhodně křemičitan sodný. Výhodně je tento křemičitan sodný je použit v množství 1 až 10 % hmotnostních vztaženo na hmotnost impregnovaného prášku ve stupni (b), vyjádřenou v suchém stavu.

Podle dalšího výhodného provedení obsahuje roztok B dále komplexační nebo sekvestrační činidlo pro kovy solí kovů katalyzující rozklad peroxidu vodíku.

Prášek získaný na konci stupně (c) se ve výhodném provedení suší na obsah vody 5 až 20 % hmotnostních vztaženo na jeho celkovou hmotnost.

Výhodně je teplota t_a ve stupni (a) v rozmezí od 20 do 40 °C, teplota t_b ve stupni (b) je výhodně v rozmezí od 60 do 90 °C, a teplota t_c ve stupni (c) je v rozmezí 60 do 90 °C.

Podle dalšího výhodného provedení je prášek ve stupni (b) impregnován postřikem roztokem B. Rovněž je výhodné jestliže ve stupni (b) se množství peroxidu vodíku, počítáno v čistém stavu, použité pro impregnaci pohybuje v rozmezí od 1 do 10 % hmotnostních vztaženo na hmotnost prášku získaného ve stupni (a).

Roztok B výhodně dále obsahuje fluorescenční zjasňovací činidlo.

Rostlinný materiál ve stavu mikronizovaného prášku může pocházet ze stejného zdroje jako materiál v patentu EP 0433413 B1 uvedený výše. Navíc může být také zdrojem mikronizovaného prášku drť cukrové řepy po extrakci cukru.

Mikronizovaným práškem se rozumí prášek, mající velikost částic d_{95} menší než 300 μm (mikrometrů) a výhodně menší než 200 μm . Rostlinný materiál ještě předtím, než je mikronizován, může být výhodně podroben komplexačnímu ošetření kovů, o kterých je známo, že katalyzují rozklad peroxidu vodíku. Toto ošetření komplexačním činidlem s následujícím promytím vodou, které je takové běžně známé, se provádí za použití komplexačních činidel zvolených ze skupiny zahrnující DTPA (diethylentriaminpentaacetát sodný), EDTA (ethylendiamintetraacetát sodný), soli kyseliny poly(α -hydroxyakrylové) a soli fosfonových kyselin.

Toto předběžné komplexační ošetření je možno provádět s mikronizovaným práškem, ale toto vede k nutnosti promývání a lisování, které je obtížné provádět v průmyslovém měřítku.

Ve stupni a) je obsah vlhkosti mikronizovaného prášku výhodně stejný, jako je u rostlinného materiálu vzniklého z mikronizační operace.

Mikronizace se provádí s rostlinným materiálem, který je co možná nejsušší, ovšem má určitý obsah vlhkosti za účelem snížení nebezpečí zažehnutí během mikronizačních operací. Počáteční obsah vlhkosti mikronizovaného prášku předtím, než se uvede na teplotu t_a ve stupni a) je výhodně mezi 4 a 15 % hmotnosti vody vzhledem k jeho celkové hmotnosti.

Výhodná je teplota t_a ve stupni a) 20 do 40 $^{\circ}\text{C}$, a sice z toho důvodu, že tato teplota odpovídá teplotě mikronizovaného prášku získaného při jeho přípravě pomocí mlecích a prosívacích operací. Teplota t_a řádově 90 až 100 $^{\circ}\text{C}$ je výhodná v případech, kdy mikronizovaný rostlinný materiál obsahuje katalázu. Tento enzym je vylučován mikroorganismy, které mohou růst na jemně rozmělněném rostlinném materiálu. Tento enzym, který rozkládá peroxid vodíku, může být inaktivován teplem.

Ve stupni b) je prášek impregnován, jednak vodným roztokem A, obsahujícím peroxid vodíku, a jednak vodným roztokem B, obsahujícím alkalické činidlo a popřípadě stabilizační činidlo pro peroxid vodíku a/nebo komplexační činidlo pro kovy kovových solí. Impregnace vodným roztokem A výhodně přechází impregnací roztokem B, i když impregnace s roztokem B může, jako varianta, být provedena před impregnační roztokem A.

Zvláště výhodně se roztoky A a B aplikují na prášek současně.

Prášek se výhodně impregnuje postřikem roztokem A a postřikem roztokem B. Takto se jemné kapičky roztoku A a B se pouze střetávají u zrn prášku nebo blízko nich. Na jedné straně to umožňují použití roztoků A a B, které jsou vysoce koncentrované pokud se týče peroxidu vodíku, a na druhé straně pokud se týče alkalického činidla a/nebo stabilizačního činidla a/nebo komplexačního činidla. Ve skutečnosti by jediný roztok C, kde A a B by byly předem smíseny se stejnými obsahy aktivních produktů, byl nestabilní, peroxid vodíku by se rozkládal a stabilizační činidlo, zejména křemičitan sodný, by se srážel za tvorby gelu.

Objemový poměr roztoků B/A je výhodně v rozmezí od 0,5 do 2 a ještě lépe je rovný přibližně 1.

Množství H_2O_2 (počítáno v čistém stavu a proto vyjádřeno jako 100 %) použité pro impregnaci je od 1 do 10 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost prášku získaného na konci stupně a).

Toto množství závisí na bělitelnosti rostlinného materiálu. Obecně, pro mikronizované dřevo, je množství 2 až 6 % hmotnostních dostačující pro získání vysokého stupně bělení. Koncentrace H_2O_2 v roztoku A je zvolena tak, že roztoky A a B jsou celé absorbovány mikronizovaným práškem, který si proto udržuje vzhledem a charakteristiky prášku. Užívá se výhodně roztok A, obsahující od 100 do 350 gramů H_2O_2 , vyjádřeno v čistém stavu, na litr, tj. roztok A, mající obsah 10 až 25 % hmotnostních H_2O_2 na objem.

Roztoky A, mající koncentraci větší než 35 % hmotnostních jsou obtížněji použitelné vzhledem k exotermní reakci, kterou vyvolávají, a k nebezpečí zapálení za normální atmosféry. Toto nebezpečí může být částečně kontrolováno provedením stupňů b) a c) a sušení pod inertní atmosférou, zejména pod atmosférou dusíku.

Teplota t_b prášku během impregnací ve stupni b) je výhodně mezi 60 a 90 °C.

Tato teplota se získá zahřátím reaktoru, obsahujícího prášek nebo je sama důsledkem exotermického průběhu reakce při uvedení prášku, roztoku A a roztoku B do kontaktu. Doba trvání stupně b) je výhodně od 5 minut do 2 hodin a výhodně 10 až 30 minut. Alkalické činidlo obsažené v roztoku B je výhodně vybráno ze skupiny, zahrnující NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , křemičitan sodný, DTPA (diethylentriaminpentaacetát sodný) nebo jakákoliv jiná reakční látka, která umožňuje dosáhnout pH větší než 7 u roztoku B. Hmotnostní množství použitého alkalického činidla, vztažené na hmotnost impregnovaného prášku, se mění podle množství použitého H_2O_2 a charakteru rostlinného materiálu. Toto množství je zvoleno tak, že konečné pH prášku na konci stupně c) je od 6,5 do 8,5.

Jestliže se použije NaOH, je výhodné množství od 0,5 do 5 % hmotnostních NaOH vztaženo na hmotnost impregnovaného rostlinného prášku.

Množství vody použité pro vytvoření roztoku B je zvoleno tak, aby aktivní složka(y) tohoto roztoku byla (byly) zcela rozpuštěna(y). Celkové množství dvou roztoků A a B je výhodně vypočteno jako funkce úrovně vlhkosti prášku na konci stupně a) k dosažení obsahu vody, po impregnaci provedené ve stupni b), v rozmezí 30 až 40 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost prášku.

Stabilizační činidlo pro peroxid vodíku je zvoleno ze skupiny zahrnující křemičitan sodný, hořečnatých solí, fosforečnan dvojsodný, polyfosfáty sodné, difosforečnan sodný a fosfonáty. Výhodné je použití křemičitanu sodného a ještě lépe křemičitanu sodného jako vodného roztoku jehož hustota činí 1,33 g/cm³. Množství stabilizačního činidla (nebo činidel) je výhodně v rozmezí 1 až 10 % hmotnostních vztaženo na hmotnost impregnovaného prášku ve stupni b), vyjádřenou jako sušina. Výhodné množství se pohybuje v rozmezí od 4 do 8 % hmotnostních. Komplexační činidlo je vybráno ze skupiny zahrnující DTPA (diethylentriaminpentaacetát sodný), EDTA (ethylendiamintetraacetát sodný), soli kyseliny poly(α -hydroxyakrylové) a soli kyseliny fosfonových.

Ve výhodném provedení se z důvodů pořizovacích nákladů a účinnosti používá DTPA ve formě roztoku o koncentraci 40 % hmotnostních.

Použité množství je výhodně od 0,1 do 1 % hmotnostního roztoku DTPA o koncentraci 40 % hmotnostních, vzhledem ke v hmotnosti rostlinného materiálu před impregnací.

Výhodně roztok B obsahuje další fluorescenční zjasňovací činidlo pro zlepšení odstínu konečné bílé. Toto fluorescenční zjasňovací činidlo může být zvoleno z látek obvykle používaných při výrobě papíru.

Přidávané množství fluorescenčního zjasňovacího činidla je výhodně mezi 0,01 a 0,5 % hmotnostního vztaženo na hmotnost prášku jako sušiny a uvedeného do reakce ve stupni b).

Ve stupni c), označované jako latentní fáze, ve bělení dokončí. Během tohoto stupně se impregnovaný mikronizovaný rostlinný prášek míchá po dobu d_c a při teplotě t_c . Výhodná je teplota t_c od 60 do 90 °C.

Doba d_c závisí na charakteru rostlinného materiálu a na teplot t_c . Obecně je tato doba od 5 do 120 minut a výhodně mezi 15 a 60 minutami.

- 5 Při určitém druhu použití tohoto běleného mikronizovaného prášku je nutno použít co nejsuššího produktu. V tomto prášku se pak sušení provádí po provedení stupně c). Toto sušení se provádí běžnými technikami používanými v průmyslu zpracování dřeva a rostlinných materiálů, s ohledem na nebezpečí vzplanutí a/nebo exploze v oxidační atmosféře. Pro vyloučení takového nebezpečí může být toto sušení prováděné pod inertní plynou atmosférou nebo atmosférou s velmi sníženým obsahem kyslíku.

Křemičitan sodný, je-li přítomen v roztoku B, působí svojí přítomností v konečném prášku jako látka zpomalující hoření, protože není nutné žádné promývání produktu ze stupně a).

- 15 Prášek získaný na konci stupně c) se výhodně suší na obsah vody 5 až 20 % hmotnostních vztaheno na jeho celkovou hmotnost.

Příklady provedení vynálezu

- 20 Postup podle vynálezu bude blíže popsán s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou pouze ilustrativní a umožňují lepší pochopení předloženého vynálezu, aniž by jej jakýmkoliv způsobem omezovaly.

- 25 Postup podle vynálezu může být proveden vsázkovým nebo kontinuálním způsobem.

1) Vsázkový způsob bělení

- 30 Mikronizovaný rostlinný prášek se umístí do práškového mixéru předehřátého na přibližně 40 °C a pak se současně na prášek nastříkává jednak roztok H_2O_2 o koncentraci 35 % hmotnostních a jednak roztok alkalického činidla.

Objemový poměr roztoku H_2O_2 o koncentraci 35 % hmotnostních a roztok alkalického činidla je přibližně 1.

- 35 Teplota t_b prášku stoupne na 80 °C. V míchání se pokračuje po ukončení přidávání roztoků dalších 30 až 60 min, při teplotě prášku 70 °C a pak se prášek vyjme, popřípadě suší a pak balí do kontejnerů.

- 40 Výše uvedeným mixérem může být:

- konický mixér míchaný stíracím šnekem,
- spirálový pásový mixér,
- míchačka na beton,
- 45 – mixér s ložem fluidizovaným proudem plynu nebo mechanickým mícháním.

Materiály použité pro mixér musí být kompatibilní a odolné k použitému H_2O_2 a jsou zvoleny například z materiálů jako je nerezová ocel, smaltovaná ocel, ocel potažená odolnými nátěry nebo plasty.

- 50 2) Kontinuální způsob bělení

Toto provedení je výhodné pro vysoce-výkonnou průmyslovou výrobu a umožňuje lepší kontrolu exotermičnosti bělicí reakce.

Mikronizovaný rostlinný materiál se kontinuálně zavádí podávacím šnekem do kontinuálního mixéru, do kterého se současně vstřikuje jednak H_2O_2 roztok a jednak roztok alkalického činidla.

- 5 Doba zdržení v mixéru je v rozmezí od 1 do 5 sekund a může být v rozmezí od 1 do 3 minut.

Na výstupu z kontinuálního mixéru prochází mikronizovaný prášek kontinuálně retenčním tankem, ve kterém je doba zdržení dostačující ke spotřebování a tím odstranění, alespoň 75 % hmotnostních zavedení H_2O_2 .

- 10 Optimální teplota t_b bělení je od 70 do 80 °C. Tato teplota se výhodně získá díky exotermickému průběhu oxidační reakce s H_2O_2 .

- 15 Minimum dosažené teploty t_b závisí na množství zaváděného H_2O_2 , na obsahu vlhkosti rostlinného materiálu po mísení reakčních složek, na počáteční teplotě rostlinného materiálu a na teplotě každé z roztoků A a B vstřikovaných do mixéru.

- 20 Jestliže je exotermický průběh bělicí reakce nedostačující k dosažení optimální teploty bělení, buď z důvodu použití malého množství H_2O_2 , nebo proto, že bělený rostlinný materiál má obsah vody menší než ale blízký 20 % hmotnostním, potom se rostlinný materiál zahřívá před nebo během přidávání reakčních složek. V tomto případě musí být zahřívání homogenní a nesmí působit místní přehřívání. Preferované topné prostředky jsou oběh horké vody v plášti obklopujícím mixér a/nebo obklopujícím retenční tank nebo i vstřikování páry do mixéru.

- 25 Zahřívání bazického roztoku B je rovněž možno provádět za pomoci běžných prostředků používaných pro zavedení tepla do reakční směsi. Bazický roztok B je výhodně zahříván na teplotu 40 až 90 °C.

- 30 Předehřátí mikronizovaného rostlinného materiálu před jeho zavedením do kontinuálního mixéru může být provedeno v podávacím šneku nebo v zásobním tanku tohoto podávacího šneku, vstřikováním páry nebo i cirkulací horké vody v plášti uspořádaného kolem podávacího šneku a/nebo kolem zásobního tanku pro podávací šnek.

- 35 Zařízení, která mohou být použita pro dosažení kontinuální impregnace mikronizovaného rostlinného prášku roztoky A a B, jsou následující:

- spirálový pásový mixér prášku,
- rotační disperzní mixér různých typů: obsahující horizontální hřídel s nožovitými míchadly nebo obsahující rotační disk typu rafiněru papíroviny,
- 40 – turbomixér,
- mixér s ložem fluidizovaným proudem plynu nebo mechanickým mícháním,
- rotační válec se vnitřní spirálovitým prstencem typu cementové sušárny.

- 45 Zařízení, která mohou být použita pro získání mikronizovaného rostlinného materiálu impregnovaného roztoky A a B s určitou dobou zdržení, jsou následující:

- vysocevýkonný spirálový Archimedův šroub,
- kuželový mixér,
- rotační válec typu cementové sušárny.

- 50 Je třeba uvést, že impregnaci (stupeň b) a aplikaci intervalu zdržení (stupeň c) je možno provádět ve stejném zařízení.

V následujících příkladech byla použita následující mikronizovaná dřeva:

I – Mikronizované dřevo borovice/jedle smolná

bělost = 49 % ISO

5 pH = 5,1

obsah vlhkosti = 5,6 % hmotnostních (hmotnost vztažená na celkovou hmotnost, w/w_t).

II – Mikronizované dřevo borovice

bělost = 50 % ISO

10 pH = 4,4

obsah vlhkosti = 10,7 % hmotnostních (w/w_t)

III – Mikronizované dřevo jedle smolné

bělost = 51 % ISO

15 pH = 6,2

obsah vlhkosti = 6,1 % hmotnostního (w/w_t)

IV – Mikronizované bukové dřevo

bělost = 41 % ISO

20 pH = 5,7

obsah vlhkosti = 7 % hmotnostních (w/w_t)

Tato mikronizovaná dřeva s velikostí částic d₉₅ menší než 150 µm byla získána ze Societé
Parisienne des Sciues (Paris Sawdust Company).

25

Stupeň bělosti se měří pomocí Hunterlab spektrofotometru podle „ISO Brightness“ normy
používané v papírenském průmyslu při vlnové délce 457 nm pro měření bělosti papíru.

Laboratorní postup

30

(a) Použité zařízení

35 Skleněný reaktor opatřený pláštěm s kapacitou 1 litr byl zahříván cirkulující horkou vodou v
plášti, přičemž byl opatřen pro míchání obsahu centrální rychlou vrtulkou a dvěma pomalu-
běžnými stíracími lopatkami.

Roztok A (o koncentraci 35 % hmotnostních H₂O₂) byl rozstříkovan za současného čerpání
roztoku vysokotlakovým čerpadlem typu H.P.L.C., přičemž rozstříkování roztoku bylo
provedeno za použití trysky nad reaktorem.

40

Prostředky pro postřik bazickým roztokem B byly stejné jako výše uvedené prostředky.

(b) Obecný příklad postupu:

45 50 gramů mikronizovaného rostlinného materiálu vybraného z materiálu I, II, III a IV se umístí
do reaktoru. Potom se roztok A a roztok B nastříkují současně 15 minut. V míchání se pokračuje
po latentní interval 30 až 60 minut za účelem dokončení bělení, načež se potom materiál vyjme
z reaktoru a suší v sušárně s ventilací při teplotě 90 °C na obsah zbytkové vlhkosti přibližně 5 %
hmotnostních vzhledem ke hmotnosti prášku vyjádřené v suchém stavu.

50

Potom se zjistí bělost, hodnota pH a spotřebovaný podíl H₂O₂.

Různá provedení podle příkladů 1 až 14 a jejich výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách I a II.

5 Množství peroxidu vodíku a NaOH jsou vyjádřena v procentech hmotnosti čistého produktu vztaženo na hmotnost mikronizovaného rostlinného materiálu v suchém stavu.

10 Množství DTPA jsou vyjádřena v procentech hmotnosti komerčního roztoku (o koncentraci přibližně 40 % hmotnostních) vztaženo na hmotnost mikronizovaného rostlinného materiálu v suchém stavu.

Množství křemičitanu sodného jsou vyjádřena v procentech hmotnosti vodného roztoku křemičitanu sodného s hustotou rovnou 1,33 g/cm³, vztaženo na hmotnost rostlinného materiálu v suchém stavu.

15 V některých testech bylo prováděno předběžné zpracovávání DTPA pomocí roztoku DTPA o koncentraci 0,5 % hmotnostního, při konzistenci 10 %, teplotě 90 °C a po dobu 15 minut. Na závěr tohoto zpracování se mikronizovaný rostlinný materiál zfiltraval, promyl se vodou a sušil až na počáteční úroveň vlhkosti.

20

Tabulka 1

Příprava mikronizovaného prášku před impregnační stupeň a)				současné impregnace stupeň b)					
Př.	charakter mikroni- zovaného materiálu	předchozí zpracování	přehřátí °C	H ₂ O ₂ %	NaOH %	křemi- čitan	DTPA %	t _b °C	obsah vlhkosti po mikr. %
1	I	ano	70	5	2,5	4	0	70	28
2		ano	70	5	1,5	4	0	70	28
3		ne	70	8	1,5	8	0,5	70	38
4		ano	70	5	2	4	0	70	31
5	II	ne	70	8	2,5	8	0,5	70	42
6		ne	70	8	2,5	8	0,5	70	42
7		ne	60	8	2,5	8	0,5	60	50
8		ne	90	8	2,5	8	0,5	60	50
9	III	ne	60	8	1,8	8	0,5	70	50
10		ne	70	8	1,8	8	0,5	70	50
11		ano	60	8	2,5	8	0	60	50
12		ne	60	8	1,8	8	0,5	60	50
13	IV	ano	70	5	1,5	4	0	70	27
14		ne	70	8	2,5	8	0,5	70	39

Tabulka II

Př.	T _c °C	Klidová doba trvání stupně c) v min nebo h	H ₂ O ₂ spotřeb. %	výsledky konečné pH	bělost % ISO
1	70	30 min	100	10,3	61
2	70	30 min	95,5	8	68
3	70	45 min	92,3	7	68
4	70	45 min	88	7,6	72
5	70	20 min	77,4	8,1	74
6	70	45 min	84,7	7,8	75
7	60	16 h	100	9,5	63
8	60	5 h	98,6	9,8	67
9	60	18 h	92,2	7,1	72
10	60	20 h	89	6,4	73
11	60	18 h	99,5	9,8	67
12	60	6 h	93	8	73
13	70	15 min	84,1	6	68
14	70	45 min	98,5	7	64,5

5 Příklad 15

Postup podle tohoto příkladu byl stejný jako v příkladu 3 s jiným druhem mikronizovaného dřeva jedle smolné s počáteční bělostí 44,7 % ISO s konzistencí 94 % a s počáteční hodnotou pH 5.

10

Současně byly na 50 gramů tohoto dřeva předeřátého na 70 °C nastříkány následující látky:

- 11,4 gramů roztoku H₂O₂ o koncentraci 35 % hmotnostních (celkově 8 % hmotnostních),
- 16,9 gramů roztoku B, obsahujícího 1,5 gramu NaOH, 8 % hmotnostních křemičitanu sodného, 0,5 % hmotnostního DTPA a 0,3 % hmotnostního kapalného fluorescenčního zjasňovače „BLANCOPHOR P“ vyrobeného firmou Bayer, vztaženo na hmotnost každého komerčního roztoku.

15

Po latentním intervalu 45 minut při teplotě 70 °C bylo dosaženo pH 6,9 a spotřeba H₂O₂ byla 84,3 % hmotnostních.

20

Bělost odpovídá 62,5 % podle normy ISO.

25

Měření zabarvení spektrofotometrem hunterlab podle Cie standardu D 65/10 poskytlo následující hodnoty:

L* = 87,49 a* = -1,01 b* = 8,77.

30 Příklad 16

Poloprovozní pokud č. 1

7 kilogramů mikronizovaného dřeva II bylo umístěno do nerezového cementového mixéru předeřátého na 40 °C, s pracovním objemem 40 litrů (objem, který může být míchán ve skloněné poloze).

35

Během 15 minut bylo dřevo současně postříkáno následujícími látkami pomocí dvou dávkovacích čerpadel:

- jednak 1,6 kilogramy roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 35 % hmotnostních,
- 5 – jednak 2,37 kilogramy alkalického roztoku obsahujícího 126 gramů NaOH, 560 gramů vodného roztoku křemičitanu sodného s hustotou rovnou 1,33 g/cm³, 35 gramů roztoku DTPA o koncentraci 40 % hmotnostních a 1,65 kilogramu vody.

10 Během těchto postřikových operací stoupla teplota t_c na 78 °C a konečný obsah vody impregnovaného mikronizovaného dřeva byl 40 % hmotnostních.

Impregnovaný prášek byl potom míchán po dobu dalších 45 minut při teplotě 70 °C.

15 Tímto způsobem bylo získáno 10,5 kilogramu běleného mikronizovaného dřeva, které mělo pH 9,1 a obsahovalo 0,7 % hmotnostního zbytkového obsahu H₂O₂ (vyjádřeno jako procento hmotnosti čistého H₂O₂ vztaženo na hmotnost mikronizovaného dřeva v suchém stavu). Bělost byla 62,7 % podle ISO (sušený vzorek).

20 Po uchovávání v latentní periodě po dobu 5 hodin při teplotě 70 °C byla hodnota pH rovna 7 a množství zbytkového H₂O₂ bylo 0,18 % hmotnostního, bělost byla 63 % podle ISO (sušený vzorek).

25 Příklad 17

Poloprovozní pokus č. 2

Postup podle tohoto příkladu byl shodný s postupem podle příkladu 16 s tím rozdílem, že množství NaOH bylo nižší: a sice 105 gramů místo 126 gramů (tj. 1,6 % hmotnostního místo 30 1,8 % hmotnostního, vztaženo na suché dřevo).

Maximální teplota dosažená během dvou současně prováděných postřikovacích operací byla 70 °C. Po 45 minutách míchání při 70 °C byla hodnota pH 8,5, množství zbytkového H₂O₂ bylo 1,25 % hmotnostního a bělost byla 62,3 % podle ISO.

35 Po 5 hodinách latentního zpracovávání při teplotě 70 °C byla hodnota pH 6,1, množství zbytkového H₂O₂ bylo 0,5 % hmotnostního a bělost byla 63 % podle ISO.

40 Příklad 18, 19 a 20

Podle těchto příkladů byly provedeny poloprovozní pokusy č. 3, 4 a 5 s jinými mikronizovanými rostlinnými materiály.

45 Při těchto postupech byly použity následující mikronizované materiály:

V – kukuřičné otruby ve formě moučky

bělost = 32 % ISO

pH = 5

50 obsah vlhkosti = 8 % hmotnostních,

VI – slunečnicové plevy ve formě moučky

bělost = 26 % ISO

pH = 6,5

obsah vlhkosti = 7,6 % hmotnostních

VII - cukrovková drť ve formě moučky

bělost = 30,5 % ISO

5 pH = 6

obsah vlhkosti = 4 % hmotnostní.

Mikronizované prášky měly velikosti částic d_{95} 180 μm .

- 10 Mikronizovaný rostlinný materiál V nebo VI nebo VII byl zaveden do 100 litrového S-spirálového mixéru-sušičky z nerezové oceli (ochranná známka GUEDU) s vytápěným pláštěm s oběhem horké vody, přičemž vsádka byla přehřátá.

- 15 Do mixéru byl nastříkovan současně jednak roztok H_2O_2 o koncentraci 35 % hmotnostních a jednak alkalický roztok. Reakce byla ponechána probíhat až do spotřebování alespoň 75 % hmotnostních peroxidu vodíku a pak bylo provedeno sušení získaného materiálu ve vakuu.

Příklady 18 až 20 a jejich výsledky jsou uvedeny v tabulkách III a IV.

20

Tabulka III

Stupeň a)			impregnace stupeň b)					
Př.	Charakter mikroniz. materiálu	hmotn. mat. pro reakci	přehřátí °C	H_2O_2 rozt. kg	NaOH rozt. kg	teplota t_b °C	dobu min.	kon. vlhkost %
18	V	20	27	6,165 30% H_2O_2 10% vsádka	2,77 10% NaOH 1,5% vsádka	90	15	36
19	VI	16,2	80	3,0 35% H_2O_2 7% vsádka	3,0 10% NaOH 2% vsádka	91	32	32
20	VII	18,75	70	5,14 35% H_2O_2 10% vsádka	3,6 10% NaOH 2% vsádka	95	36	30

25

Tabulka IV

Klidová perioda stupeň c)			výsledky		
Př.	Teplota °C	dobu min	konečné pH	zbytkový H_2O_2 v %	ISO bělost %
18	90	15	6	0,18	46
19	90	65	5,6	0,1	54
20	70	60	5,4	1,5	50

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob bělení rostlinného materiálu ve formě mikronizovaného prášku, peroxidem vodíku za přítomnosti bazické látky, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že

10 (a) se mikronizovaný prášek, popřípadě zpracovaný sušením tak, že jeho obsah vody je menší než 30 % hmotnostních, vztaženo na jeho celkovou hmotnost, uvede na teplotu t_a 20 až 100 °C,

(b) tento prášek se impregnuje, současně nebo postupně, dvěma oddělenými roztoky A a B, přičemž je možno použít roztok A před roztokem B nebo opačně, každým v množství vzhledem k množství impregnovaného prášku takovém, že jednak se tyto dva roztoky zcela práškem
15 absorbují a tento zůstává ve stavu pevného prášku, majícího obsah vody 10 % až 50 % hmotnostních vztaženo na jeho celkovou hmotnost, a jednak takovým způsobem, aby byl tento prášek při teplotě t_b 40 až 100 °C, kde A tvoří vodný roztok peroxidu vodíku obsahující 50 až 500 gramů H_2O_2 na litr roztoku a B tvoří bazický vodný roztok, obsahující alkalické činidlo
20 vybrané ze skupin zahrnující hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitan sodný, uhličitan draselný, křemičitan sodný, diethylentriaminpentaacetát sodný DTPA a libovolné látky umožňující dosáhnout hodnoty pH větší než 7 u roztoku B;

(c) takto impregnovaný prášek se udržuje na teplotě t_c v rozmezí od 40 do 100 °C po časový interval, při kterém se spotřebuje alespoň 75 % množství užitého peroxidu vodíku.
25

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že mikronizovaný prášek má před tím, že je uveden na teplotu t_a ve stupni (a) obsah vody v rozmezí od 4 do 15 % hmotnostních vztaženo na jeho celkovou hmotnost.

30 3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že objemový poměr roztoků B/A je v rozmezí od 0,5 do 2.

4. Způsob podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že roztok B obsahuje stabilizační činidlo pro peroxid vodíku.
35

5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že stabilizačním činidlem je křemičitan sodný.

6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že křemičitan sodný je přítomen v množství 1 až 10 % hmotnostních vztaženo na hmotnost impregnovaného prášku ve stupni (b), vyjádřenou v suchém stavu.
40

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že roztok B dále obsahuje komplexační nebo sekvestrační činidlo pro kovy solí kovů katalyzující rozklad peroxidu vodíku.
45

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že prášek získaný na konci stupně (c) se suší na obsah vody 5 až 20 % hmotnostních vztaženo na jeho celkovou hmotnost.
50

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že teplota t_a ve stupni (a) je v rozmezí od 20 do 40 °C.

10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že teplota t_b ve stupni (b) je v rozmezí od 60 do 90 °C.
- 5 11. Způsob podle některého z nároků 1 až 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že teplota t_c ve stupni (c) je v rozmezí od 60 do 90 °C.
12. Způsob podle některého z nároků 1 až 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ve stupni (b) je prášek impregnován postřikem roztokem B.
- 10 13. Způsob podle některého z nároků 1 až 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ve stupni (b) množství peroxidu vodíku, počítáno v čistém stavu, použité pro impregnaci se pohybuje v rozmezí od 1 do 10 % hmotnostních vztaženo na hmotnost prášku získaného ve stupni (a).
- 15 14. Způsob podle některého z nároků 1 až 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že roztok B dále obsahuje fluorescenční zjasňovací činidlo.

20

Konec dokumentu
