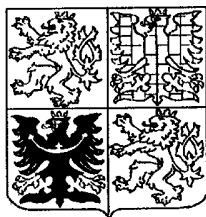


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 25.11.93  
(32) 27.11.92, 26.01.93  
(31) 92/9203584, 93/9300225  
(33) SE, SE  
(40) 17.01.96

(21) 1328-95

(13) A3

6(51)

D 21 C 9/16  
D 21 C 9/153

(71) EKA NOBEL AB, Bohus, SE;

(72) Linsten Magnus, Kungälv, SE;  
Basta Jiří, Partille, SE;  
Hallström Ann-Sofie, Göteborg, SE;

(54) **Způsob bělení buničiny obsahující lignocelulozu**

(57) Způsob bělení buničiny obsahující lignocelulozu, při kterém se buničina napřed zpracovává komplexotvorným činidlem, pak se delignifikuje organickou peroxykyselinou nebo jejími solemi a následně se bělí sloučeninou obsahující peroxid, ozonem nebo dithioničitanem sodným. Před bělením se buničina propírá při hodnotě nejméně 4. Vhodně se delignifikace provádí silně oxidující kyselinou peroxyoctovou, přičemž se vybělením dosahuje selektivně značného nárůstu jasu a podstatného snížení čísla kappa při zachování viskozity. Vhodnou volbou hodnoty pH ve všech operacích před bezchlorovým bělením, se udrží v buničině žádoucí kovové ionty, přičemž se nastavením hodnoty pH mezi operacemi minimalizuje množství odpadních bělicích louhů, kterých se využívá, například k propírání buničiny.

č.j.	65179
DOŠLO	17. X. 95
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	PŘÍL. 1

Způsob bělení buničiny obsahující lignocelulozu

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu bělení buničiny obsahující lignocelulozu, při němž se buničina napřed zpracuje komplexotvorným činidlem, pak se delignifikuje peroxykyselinou nebo jeho solí a následně se bělí sloučeninou obsahující peroxid, ozon nebo dithioničitan. Delignifikace s výhodně provádí silně oxidující kyselinou peroxyoctovou, dodávající významný nárůst jasu a podstatné snížení hodnoty kapa po vybělení bělicím činidlem prostým chloru, jako je peroxid vodíku. Zjasňovací účinek je vysoce selektivní, to znamená, že viskozita buničiny zůstává zachována do poměrně značné míry.

### Dosavadní stav techniky

Chloru prostých bělicích činidel se po dlouhou dobu používalo k bělení mechanických buničin. V posledních letech se vzrůstající měrou stává běžným bělení také chemických buničin bělicími činidly prostými chloru, jako je peroxid vodíku a ozon i v prvních stupních. Považovalo se za nutné předběžně zpracovat buničinu bezprostředně po várce a případněm kyslíkovém delignifikačním stupni, aby se zabránilo zhoršení vlastností buničiny a nadměrné spotřebě bělicího činidla. Předběžné zpracování buničiny zahrnuje předně zpracování kyselinou s komplexotvorným činidlem a/nebo solemi kovů alkalických zemin. Předběžné zpracování silnou kyselinou odstraňuje jak žádoucí, tak nežádoucí kovové ionty z původních míst v buničině. Zpracování komplexotvornými činidly odstraňuje především nežádoucí kovové ionty, zatímco žádoucí ionty zůstávají do značné míry zachovány. Zpracování solemi kovů alkalických zemin uchovává nebo znovu zavádí žádoucí kovové ionty.

V patentovém spise číslo EP-A-0 415149 se uvádí použití kyseliny peroxomonosírové před zpracováním kyslíkem a/nebo peroxidem. Buničina může být předběžně zpracována ve výrobních opera-

cích, kde se odstraňují těžké kovy a organické nečistoty. V příkladech je buničina tudíž zpracovávána v přítomnosti DTPA při hodnotě pH 2 před zpracováním kyselinou peroxomonosírovou a kyslíkem. Takové kyselinové zpracování odstraňuje také kovové ionty, primárně kovy alkalických zemin, jež jsou nutné k účinnému následnému bělení sloučeninami obsahujícími peroxid nebo ozon.

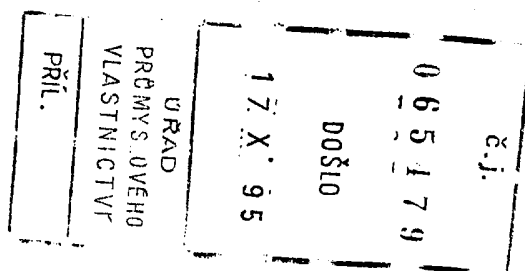
Při vzrůstající přísnosti norem na ochranu životního prostředí vzrůstá potřeba zcela chloru prostých procesů pro delignifikaci a bělení buničin obsahujících lignocelulozu. K výrobě plně vybělených buničin s nezměněnými pevnostními vlastnostmi v přijatelném počtu operací a s rozumnou spotřebou bělicích činidel, bylo nutno uvažovat o použití také účinných a tudíž obtížně kontrolovatelných bělicích činidlech majících vysokou delignifikační a/nebo bělicí kapacitu.

#### Podstata vynálezu

Způsob bělení buničiny obsahující lignocelulozu sloučeninou obsahující peroxid, ozonem nebo dithioničitanem sodným spočívá podle vynálezu v tom, že se buničina před bělením postupně napřed zpracovává komplexotvorným činidlem při hodnotě pH 3,5 až přibližně 11 a při teplotě 26 °C až přibližně 100 °C a pak se delignifikuje organickou peroxykyselinou nebo jejími solemi při teplotě 50 °C až přibližně 140 °C a před bělením se buničina propírá při hodnotě pH nejméně přibližně 4.

Vynález poskytuje způsob, při němž je buničina delignifikována a bělena za uvedených podmínek, přičemž se dobrého delignifikačního a bělicího účinku dosahuje ještě před bělením sloučeninou obsahující peroxid, ozonem nebo dithioničitanem sodným.

Způsob podle vynálezu umožňuje delignifikovat buničinu po zpracování komplexotvorným činidlem bez nepříznivého ovlivnění podmínek, optimalizovaných zpracováním komplexotvorným činidlem, k následnému bezchlorovému bělení, přičemž jsou brány v úvahu žádoucí a nežádoucí kovové ionty. O iontech kovů alkalických zemin, zejména jsou-li na svých původních místech v buničině, je známo,



Podstata vynálezu

Způsob bělení buničiny obsahující lignocelulozu sloučeninou obsahující peroxid, ozonem nebo dithioničitanem sodným spočívá podle vynálezu v tom, že se buničina před bělením postupně napřed zpracovává komplexotvorným činidlem při hodnotě pH 3,5 až přibližně 11 a při teplotě 26 °C až přibližně 100 °C a pak se delignifikuje organickou peroxykyselinou nebo jejími solemi při teplotě 50 °C až přibližně 140 °C a před bělením se buničina propírá při hodnotě pH nejméně přibližně 4.

Vynález poskytuje způsob, při němž je buničina delignifikována a bělena za uvedených podmínek, přičemž se dobrého delignifikačního a bělicího účinku dosahuje ještě před bělením sloučeninou obsahující peroxid, ozonem nebo dithioničitanem sodným.

Způsob podle vynálezu umožňuje delignifikovat buničinu po zpracování komplexotvorným činidlem bez nepříznivého ovlivnění podmínek, optimalizovaných zpracováním komplexotvorným činidlem, k následnému bezchlorovému bělení, přičemž jsou brány v úvahu nežádoucí a nežádoucí kovové ionty. O iontech kovů alkalických zemin, zejména jsou-li na svých původních místech v buničině, je známo,

že mají příznivý účinek na selektivitu při bělení a na spotřebu bezchlorových bělicích činidel, jako jsou sloučeniny obsahující peroxid a ozon.

Peroxykyselinou nebo jejími solemi jsou podle vynálezu organické peroxykyseliny nebo jejich soli. Jako organických peroxykyselin se používá alifatických peroxykyselin, aromatických peroxykyselin a jejich solí. S výhodou se používá kyseliny peroxyoctové nebo peroxymravenčí. Jako kationtu v solích se s výhodou používá sodíku, jelikož takové soli jsou zpravidla nenákladné a sodík se přirozeně vyskytuje v chemické rovnováze v celuloze. Přednost se dává kyselině peroxyoctové nebo jejím solím, neboť jsou výhodné z výrobního i užitného hlediska. Kromě toho je kyselina peroxyoctová omezeně korozivní. Kromě toho je možno snadno použít odpadních vod, obsahujících produkty odbourání kyseliny peroxyoctové, k promývání nebo je lze recyklovat do chemického regeneračního systému.

Způsobem podle vynálezu lze kyselinu peroxyoctovou získávat reakcí kyseliny octové s peroxidem vodíku, která, jak známo, poskytuje rovnovážnou směs obsahující kyselinu peroxyoctovou, destilováním rovnovážné směsi obsahující kyselinu peroxyoctovou k odstranění peroxidu vodíku, octové kyseliny a kyseliny sírové, nebo reakcí acetanhydridu a peroxidu vodíku přímo v bělicím stupni, čímž vzniká kyselina peroxyoctová in situ. Typická rovnovážná směs, obsahující kyselinu peroxyoctovou, obsahuje hmotnostně přibližně 42 % kyseliny peroxyoctové a přibližně 6 % peroxidu vodíku, to znamená, že hmotnostní poměr kyseliny peroxyoctové a peroxidu vodíku je přibližně 7 : 1. Použije-li se v tomto procesu rovnovážné směsi, obsahující kyselinu peroxyoctovou, může být hmotnostní poměr mezi kyselinou peroxyoctovou a peroxidem vodíku přibližně 10 : 1 až přibližně 1 : 60, výhodněji 7 : 1 až 1 : 15 a především 2,8 : 1 až 1 : 2.

Přidané množství peroxykyseliny nebo jejích solí má být přibližně 1 až přibližně 100 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% peroxykyselinu nebo její soli. Vhodně je toto množství 2 až 45 kg na tunu suché buničiny a výhodně 3 až 25 kg na tunu suché

buničiny, vztaženo na 100% peroxykyselinu nebo její soli.

Delignifikace peroxykyselinou nebo jejími solemi se s výhodou provádí při hodnotě pH přibližně 2,5 až přibližně 12. Ve výhodném provedení, kdy se delignifikace provádí kyselinou peroxyoctovou, je výhodná hodnota pH 3 až 11, především 5,5 až 9. Shora zmíněná delignifikace jinými peroxykyselinami nebo jejich solemi se provádí v normálním rozmezí hodnot pH pro příslušná bělicí činidla, jak je pracovníkům v oboru dobře známo.

Manganové ionty v buničině mají kromě jiného obzvláště škodlivý vliv na bělení chloru prostými činidly, jako jsou alkalické peroxidové sloučeniny nebo ozon. Jako komplexotvorných činidel se tudíž používá sloučenin vytvářejících silné komplexy s různými manganovými ionty. Takovými vhodnými komplexotvornými činidly jsou organické dusíkaté sloučeniny, především dusíkaté polykarboxylové kyseliny, dusíkaté polyfosfonové kyseliny a dusíkaté polyalkoholy. Vhodnými dusíkatými polykarboxylovými kyselinami jsou diethylenaminpentaoctová kyselina (DPTA), ethylendiamintetraoctová kyselina (EDTA) nebo kyselina nitrilotrioctová (NTA), přičemž zvláště vhodnými jsou DTPA a EDTA. Kyselina diethylentriaminpenta-fosfonová je výhodnou dusíkatou polyfosfonovou kyselinou. Lze použít také jiných komplexotvorných činidel, jako je kyselina polykarboxylová, vhodně kyselina šťavelová, citronová nebo vinná nebo fosfonová kyselina. Jako komplexotvorných činidel se také může použít organických kyselin, které se vytvářejí při zpracování buničiny a kromě jiného také chloru prostých bělicích činidel.

Hodnota pH při zpracování komplexotvorným činidlem má rozhodující význam pro odstraňování nežádoucích iontů stopových kovů za současného zachování žádoucích iontů alkalických kovů. Kromě toho závisí vhodná hodnota pH také na typu a množství iontů stopových prvků v zavažené buničině. Při způsobu podle vynálezu se však má zpracování komplexotvorným činidlem provádět při hodnotě pH 3,5 až přibližně 11, vhodněji 3,5 až 10 a především 4,5 až 9. Obzvláště výhodnou hodnotou pH je 5 až 7.

Značný význam při zpracování komplexotvorným činidlem k odstranění iontů nežádoucích stopových kovů má teplota. Tak ob-

sah iontů manganu klesá s rostoucí teplotou při zpracování komplexotvorným činidlem, což zvyšuje jas a snižuje číslo kapa. Zvýšili se například teplota ze 20 °C na 90 °C, zjišťuje se s překvapením, že se výrazně zvýší viskozita. Zpracování komplexotvorným činidlem se provádí při teplotě 26 °C až přibližně 120 °C, vhodně 26 °C až přibližně 100 °C, přednostně 40 °C až 95 °C a nejvýhodněji 55 °C až 90 °C.

Přidané množství komplexotvorného činidla závisí na typu a množství iontů stopového prvku v zavážené buničině. Toto množství závisí také na typu použitého činidla stejně jako na podmínkách zpracování komplexotvorným činidlem, jako je teplota, prodleva a hodnota pH. Avšak množství komplexotvorného činidla má být přibližně 0,1 až přibližně 10 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% komplexotvorné činidlo. Vhodně je toto rozmezí 0,3 až 5 kg na tunu suché buničiny a především 0,5 až 1,8 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% komplexotvorné činidlo.

Podle výhodného provedení, kdy delignifikace peroxykyselinou stejně jako zpracování komplexotvorným činidlem se provádí co nejbližší k neutrální hodnotě pH, je potřeba nastavování pH minimalizována. Výsledkem je, že také upotřebené roztoky z bělicích a ze zpracovacích operací lze interně použít k promývání. To dává malý celkový objem odpadních vod, což umožňuje značně uzavřenější systém v celulozce.

Bělení sloučeninou obsahující peroxid, ozonem nebo dithioničitanem sodným lze provádět v přírodním sledu nebo směsí. Sloučenina, obsahující peroxid, sestává z anorganických peroxidových sloučenin, jako je peroxid vodíku nebo kyselina peroxomonosírová (Caro kyselina). S výhodou je peroxid obsahující sloučeninou peroxid vodíku nebo směs peroxidu vodíku a kyslíku.

Použije-li se jako bělicího činidla peroxidu vodíku, může být buničina zpracovávána při hodnotě pH přibližně 7 až přibližně 13, vhodně při hodnotě pH 8 až 12 a přednostně při hodnotě pH 9,5 až 11,5. Bělení ostatními shora uvedenými bělicími činidly se provádí při normálním rozmezí hodnot pH pro příslušná činidla, známých pracovníkům v oboru.

~~65479~~

Způsob podle vynálezu může také zahrnovat bělicí operaci se sloučeninou obsahující peroxid nebo ozon před delignifikací peroxykyselinou nebo jejími solemi.

Způsob podle vynálezu se provádí s propíráním před bělením sloučeninou obsahující peroxid, ozon nebo dithioničitan sodný tak, že se propírá při hodnotě pH nejméně přibližně 4. Propíráním se účinně odstraňují ionty stopových prvků, jež mohou mít škodlivý vliv na následné bělení sloučeninou obsahující peroxid, ozonem nebo dithioničitanem sodným, především ionty manganu, ale také ionty například mědi a železa. Jelikož je hodnota pH v operaci propírání nejméně přibližně 4, mají ionty alkalického kovu příznivý vliv na následné bělení prosté chloru, v buničině se zadrží především ionty hořčíku a vápníku. Hodnota pH v operaci propírání je s výhodou 5 až 11, především 6 až 10. Propírání před bělením sloučeninou obsahující peroxid nebo dithioničitanem sodným se s výhodou provádí po zpracování komplexotvorným činidlem a před delignifikací peroxykyselinou nebo jejími solemi. Tak se účinně odstraní komplexně vázané ionty stopových prvků, zatím co se může současně použít zbývající peroxykyseliny nebo sloučenin obsahujících peroxid v následné bělicí operaci. Má-li být propírání obzvláště účinné, je možno zařadit operaci propírání za zpracování komplexotvorným činidlem stejně jako za delignifikaci peroxykyselinou nebo jejími solemi.

Propírací tekutinou může být čerstvá voda, případně s přísadou chemikálie upravující hodnotu pH, nebo odpadní voda z jedné nebo z několika propíracích nebo extrakčních operací tak, aby byla získána vhodná hodnota pH v propírací operaci. Kromě toho mohou propírací tekutinu tvořit jiné typy případně čištěné odpadní vody za předpokladu, že má nízký obsah iontů nežádoucích kovů, jako manganu, železa a mědi.

Propírání spočívá ve způsobech více méně úplného vytěsňování spotřebované kapaliny v buněčné suspensi ke snížení jejího obsahu a kromě jiného i rozpuštěných iontů stopových prvků v této suspensi. Propírací způsoby metody mohou vést ke zvýšení koncentrace buničiny, například při odsátí nebo vylisování, avšak také ke



~~Č.j.~~  
31361

snížení koncentrace buničiny, například rozředěním propírací tekutinou. Propírání se také týká kombinací a sekvencí, při nichž se koncentrace buničiny buď zvyšuje nebo snižuje jednou nebo několikrát. Při způsobu podle vynálezu se volí propírání, které odstraňuje nejenom rozpuštěné organické látky, ale také ionty stopových prvků uvolňované při zpracování komplexotvorným činidlem, přičemž se berou v úvahu technologická a ekonomická hlediska.

Účinnost propírání je možno udávat v množství vytěsněné tekuté fáze ve srovnání s tekutou fází přítomnou v buničtinové suspenzi před propíráním. Celková účinnost propírání se vypočte jako součet účinností každé propírací operace. Tudíž po zpracovací operaci dává odvodnění buničtinové suspence od řekněme 10 % do 25 % koncentrace buničiny účinnost propírání 66,7%. Po následné propírací operaci, kdy je buničina napřed zředěna na 3 % a pak odvodněna na 25 %, je celková účinnost propírání 96,9% vzhledem k rozpustným nečistotám. Při způsobu podle vynálezu má být účinnost propírání nejméně přibližně 95%, vhodně 92% až 100%. Obzvláště výhodná je účinnost propírání 96% až 100%.

Při použití způsobu podle vynálezu jsou podmínky bezchlorového bělení optimalizovány tak, že se dosahuje vysokého jasu, snížení čísla kapa a viskozity s minimální spotřebou chloru prostého bělicího činidla. Toho je možno dosáhnout bez použití vnějších chemikálií, jako stabilizátorů a ochranných činidel při bezchlorovém bělení. Zbývajících bělicích chemikálií, jako peroxidu vodíku a alkalií se s výhodou používá přímo v bělicí operaci, při zpracování peroxokyselinou nebo v některé jiné vhodné operaci tak, aby se dosáhlo optimální kombinace technologie a ekonomiky zpracování.

Podle vynálezu se delignifikace peroxykyselinou nebo jejími solemi může zesilovat přísadou shora uvedených sloučenin, obsahujících peroxid. Výhodně se tohoto zesílení dosahuje peroxidem vodíku nebo směsí peroxidu vodíku a kyslíku.

Buničina, obsahující lignocelulosu, patří k buničinám obsahujícím vlákna, jež byla separována chemickým nebo mechanickým zpracováním nebo recyklovaná vlákna. Vlákna mohou pocházet z tvr-

dého nebo měkkého dřeva. Chemická buničina patří k buničinám připravovaným sulfátovou, sulfitovou nebo natronovou nebo organosolvovou várkou. Mechanická buničina patří k buničinám, které se vyrábějí rozvolňováním štěpků v kotoučovém rafineru (refiner mechanical pulp) nebo brušením těpků v obrušovači (groundwood pulp). Buničina, obsahující lignocelulozu, patří také k buničinám vyrobeným modifikacemi nebo kombinacemi uvedených metod nebo procesů. Mezi takové buničiny patří termomechanické, chemickomechanické a chemicko-termomechanické buničiny. Vhodně sestává buničina, obsahující lignocelulozu, z chemicky připravované buničiny, s výhodou ze sulfátové buničiny. Je obzvlášť vhodné, sestává-li buničina, obsahující lignocelulozu, ze sulfátové buničiny z měkkého dřeva.

Způsob podle vynálezu lze aplikovat na buničiny s výtěžkem do přibližně 90 %, s výhodou 30 až 80 % a přednostně 45 až 65 %.

Způsob podle vynálezu je možno provádět v případném místě bělicího sledu, například bezprostředně po výrobě buničiny. Je-li způsob podle vynálezu aplikován na chemicky připravenou buničinu, je s výhodou delignifikována v oxidační operaci před zpracováním komplexotvorným činidlem.

Způsob podle vynálezu lze aplikovat na chemicky připravené buničiny mající počáteční číslo kappu přibližně 2 až přibližně 100, vhodně 5 až 60 a přednostně 10 až 40. Číslo kapa se měří standardním způsobem podle ACAN-C 1:77.

Při způsobu podle vynálezu se má zpracování komplexotvorným činidlem provádět po dobu přibližně 1 až přibližně 960 minut, vhodně 15 až 240 minut a přednostně 35 až 120 minut. Koncentrace buničiny při zpracování komplexotvorným činidlem může být hmotnostně přibližně 1 až přibližně 60%, vhodně 2,5 až 40%, přednostně 3,5 až 25% a nejvýhodněji 5,5 až 25%.

Při způsobu podle vynálezu se má delignifikace peroxykyselinou provádět při teplotě 50 až přibližně 140 °C a výhodně 50 až přibližně 120 °C. S výhodou se buničina delignifikuje při teplotě 50 až přibližně 100 °C a výhodněji 50 až 90 °C. Teplota 50

~~31361~~

až 80 °C je obzvláště vhodná. Delignifikace peroxykyselinou se má provádět po dobu 1 až přibližně 960 minut, vhodně 10 až 270 minut a přednostně 30 až 150 minut. Koncentrace buničiny při delignifikaci peroxykyselinou může být hmotnostně přibližně 1 až přibližně 70%, vhodně 3 až 50%, přednostně 8 až 35% a nejvýhodněji 10 až 30%.

Jestliže je použitým bělicím činidlem peroxid vodíku, má se buničina zpracovávat při teplotě přibližně 30 až přibližně 140 °C a vhodně přibližně 30 až přibližně 120 °C. S výhodou se buničina zpracovává při teplotě přibližně 30 až přibližně 100 °C a nejvýhodněji 60 až 90 °C a po dobu přibližně 5 až přibližně 960 minut, vhodně 60 až 420 minut a přednostně 190 až 360 minut. Je-li bělicím činidlem peroxid vodíku, může být hmotnostní koncentrace buničiny přibližně 1 až přibližně 70%, vhodně 3 až 50%, výhodně 8 až 35% a nejvýhodněji 10 až 30%. Zpracování jinými, shora uvedenými bělicími činidly probíhá v normálním rozmezí teplot, času a koncentrace buničiny pro příslušné činidlo, jak je pracovníkům v oboru známo.

Podle výhodného provedení při použití peroxidu vodíku jako bělicího činidla má být množství přidaného peroxidu vodíku v bělicí operaci přibližně 1 až přibližně 60 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% peroxid vodíku. Horní mez není rozhodující, ale byla stanovena z ekonomických důvodů. Vhodně je množství přidaného peroxidu vodíku 6 až 50 kg na tunu suché buničiny a s výhodou 13 až 40 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% peroxid vodíku.

Ve výhodných provedeních používajících peroxidu vodíku jako bělicího činidla, má být hmotnostní podíl přidaného peroxykyseliny v delignifikační operaci k celkovému množství peroxykyseliny a peroxidu vodíku v delignifikační a bělicí operaci nižší než přibližně 60 %. Zde je množství peroxykyseliny přepočteno pro 100% peroxid vodíku. Přepočítává-li se kyselina peroxyoctová na 100 %, peroxid vodíku, je 1 kg kyseliny peroxyoctové ekvivalentní 0,45 kg peroxidu vodíku.

Ve výhodných provedeních při použití ozonu jako bělicího či-

~~65479~~

- 10 -

nidla může být množství přidaného ozonu přibližně 0,5 až přibližně 30 kg na tunu suché buničiny, s výhodou 1 až 15 kg na tunu suché buničiny, zvláště 1,5 až 10 kg na tunu suché buničiny a nejvýhodněji 1,5 až 5 kg na tunu suché buničiny.

Po zpracování komplexotvorným činidlem, delignifikaci peroxykyselinou a následným vybělením sloučeninou obsahující peroxid, ozonem nebo dithioničitanem, je možno buničiny použít přímo k výrobě papíru. Nebo může být buničina definitivně vybělena na požadovaný vyšší jas v jedné nebo v několika operacích. Vhodně se konečné bělení provádí také za použití takových chloru prostých bělicích činidel, jak uvedeno shora, případně s vloženými extrakčními operacemi, které mohou být posíleny peroxidem a/nebo kyslíkem. Tím je úplně eliminováno tvoření a výstup AOX. Je také možno při konečném bělení použít bělicích činidel obsahujících chlor, jako je chlordioxid a ještě dosáhnout velmi omezené tvoření a výstup AOX, jelikož obsah ligninu v buničině se způsobem podle vynálezu značně sníží.

Vynález a jeho přednosti jsou podrobněji objasněny následujícími příklady, které vynález pouze ilustrují, aniž ho jakkoli omezují. Procenta a podíly jsou vždy míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak. Kromě toho, pokud není uvedeno jinak, vztahují se hodnoty pH vždy k hodnotám pH na konci každého zpracování.

V následujících příkladech byla čísla kappa, viskosity a jasu stanovena podle SCAN Standard Methods C 1:77 R, C 15-16:62 a C 11-75:R. Spotřeba peroxidu vodíku a kyseliny peroxyoctové byla stanovena titrací thiosulfátem sodným a manganistanem draselným a thiosulfátem sodným.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

Kyslíkem delignifikovaná sulfátová buničina z měkkého dřeva, mající číslo kapa 16,0, jas 37,1 % ISO a viskozitu 1010 dm<sup>3</sup>/kg, se zpracuje ethylendiamintetraoctovou kyselinou (EDTA) způsobem

~~Č. j.~~  
57367

podle vynálezu, delignifikuje se kyselinou peroxyoctovou a vybělí se peroxidem vodíku k objasnění významu předběžného zpracování pro vlastnosti buničiny po tomto zpracování. Buničina se zpracuje 2 kg ethylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA), na tunu suché buničiny při teplotě 90 °C, prodlevě 60 minut a hmotnostní koncentraci buničiny 10% při různých hodnotách pH. Množství přidané kyseliny peroxyoctové je 22,4 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% kyselinu peroxyoctovou. Při delignifikaci kyselinou peroxyoctovou je hodnota pH 5,5 až 5,9, teplota 70 °C, doba zpracování 60 minut a hmotnostní koncentrace buničiny 10 %. Následně se buničina bělí peroxidem vodíku při teplotě 90 °C, po dobu 240 minut a při hmotnostní koncentraci buničiny 10 %. Přísada peroxidu vodíku je 25 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% peroxid vodíku a hodnota pH je 10,7 až 11,6. Pro porovnání se buničina zpracuje 2 kg EDTA na tunu suché buničiny při teplotě 25 °C a po dobu 30 minut při hodnotě pH 6 a 2 (test 5 a 6). K dalšímu porovnání se buničina zpracuje při hodnotě pH přibližně 2 za nepřítomnosti komplexotvorného činidla (test 7) a bez jakéhokoli předběžného zpracování (test 8). Po každé operaci se buničina propere deionizovanou vodou při hodnotě pH 6,0. Při tom se buničina napřed odvodní na hmotnostní koncentraci buničiny 25 % a pak se zředí na hmotnostní koncentraci buničiny 3 %. Po několika minutách se buničina odvodní na hmotnostní koncentraci buničiny 25 %. V důsledku toho je účinnost propírání přibližně 97 %. Výsledky po vybělení peroxidem vodíku jsou patrné z následující tabulky.

Tabulka I

Vlastnosti buničiny po vybělení peroxidem vodíku

Test	Hodnota pH	Číslo kappa	Viskozita (dm <sup>3</sup> /kg)	Jas (% ISO)
1	1,9	6,1	790	69,1
2	6,4	4,7	890	81,3
3	9,2	5,0	875	77,4
4	12,1	6,5	800	68,3

5	6,0	5,0	850	77,0
6	2,0	6,2	785	68,5
7	2,0	6,4	752	67,5
8	---	6,5	800	65,0

Z tabulky vyplývá, že zpracování buničiny z měkkého dřeva komplexotvorným činidlem v oddělené operaci, za zvýšené teploty a při hodnotě pH 3,5 až přibližně 11, vede k podstatnému snížení čísla kappa a ke značnému nárůstu jasu, stejně jako viskosity.

#### Příklad 2

Kyslíkem delignifikovaná sulfátová buničina z měkkého dřeva, použitá v příkladu 1, se zpracuje ethylendiamintetraoctovou kyselinou (EDTA), delignifikuje se kyselinou peroxyoctovou a vybělí se peroxidem vodíku k objasnění účinku promývání mezi oddělenými operacemi. Podmínky zpracování komplexotvorným činidlem jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH je 5,7 (test 1). Podmínky delignifikace kyselinou peroxyoctovou a bělení peroxidem vodíku jsou stejné jako podle příkladu 1. V testu 1 je buničina proprána podle příkladu 1, v obou případech po zpracování EDTA a po delignifikaci kyselinou peroxyoctovou. Pro porovnání je buničina zpracována 2 kg EDTA na tunu suché buničiny při hodnotě pH 7, při teplotě 25 °C a při hmotnostní koncentraci buničiny 8 % a při 10 minutách (test 2). V testu 2 je buničina odvodněna po zpracování s komplexotvorným činidlem na hmotnostní koncentraci buničiny 25 %. V testu 2 není zařazeno propírání ani odvodňování po delignifikaci kyselinou peroxyoctovou. Účinnost propírání je přibližně 97 % v testu 1 a přibližně 74 % v testu 2. Výsledky po vybělení peroxidem vodíku jsou patrné z následující tabulky.

načež je zvýšena na 90 °C a udržována po dobu 4 hodin, přičemž hodnota pH je 11,1. Pro porovnání je buničina zpracována EDTA a bělena peroxidem vodíku (test 4). Po každé operaci je buničina proprána podle příkladu 1. Výsledky po vybělení peroxidem vodíku jsou patrné z následující tabulky III.

Tabulka III

Vlastnosti buničiny po vybělení peroxidem vodíku

Test	Číslo kappa	Viskozita (dm <sup>3</sup> /kg)	Jas (% ISO)	Zbylý H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)
1	5,0	910	79,7	10,4
2	8,7	800	74,1	0
3	6,1	840	76,2	9,0
4	7,5	890	74,0	6,6

Z tabulky vyplývá, že zpracování buničiny z měkkého dřeva způsobem podle vynálezu v oddělených operacích poskytuje značně větší snížení čísla kappa a značný nárůst jasu při nízké spotřebě peroxidu vodíku a při v podstatě zachované pevnosti buničiny.

#### Příklad 4

Kyslíkem delignifikovaná sulfátová buničina z měkkého dřeva, použitá v příkladu 1, se zpracuje ethylendiamintetraoctovou kyselinou (EDTA), delignifikuje se kyselinou peroxyoctovou a vybělí se peroxidem vodíku k objasnění vlivu hodnoty pH při propírání na jas buničiny po bělicí operaci. Podmínky zpracování komplexotvorným činidlem jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH je 5,7. Podmínky delignifikace kyselinou peroxyoctovou jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH je 6,1. Podmínky bělení peroxidem vodíku jsou stejné jako podle příkladu 1. Po každé operaci je buničina proprána podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH se při každém propírání mění po zpracování komplexotvorným činidlem. Výsledky

Tabulka II

Vlastnosti buničiny po bělení peroxidem vodíku

Test	Číslo kappa	Viskosita ( $\text{dm}^3/\text{kg}$ )	Jas (% ISO)	Zbylý $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{kg}/\text{t}$ )
1	4,7	885	81,3	9,2
2	6,0	760	70,7	0

Z tabulky vyplývá, že zpracování buničiny z měkkého dřeva komplexotvorným činidlem při vysoké teplotě s následným propráním způsobem podle vynálezu poskytuje značně větší snížení čísla kappa a značně větší nárůst jasu při nízké spotřebě peroxidu vodíku a při v podstatě zachované pevnosti buničiny ve srovnání se zpracováním za teploty místnosti následovaným odvodněním.

### Příklad 3

Kyslíkem delignifikovaná sulfátová buničina z měkkého dřeva, použitá v příkladu 1, se zpracuje ethylendiamintetraoctovou kyselinou (EDTA), delignifikuje se kyselinou peroxyoctovou a vybělí se peroxidem vodíku k objasnění účinku kyseliny peroxyoctové a oddělených operací v pořadí operací podle vynálezu. Podmínky zpracování komplexotvorným činidlem jsou stejné jako podle příkladu 1 s tou výjimkou, že hodnota pH je 5.7. Podmínky delignifikace kyselinou peroxyoctovou jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že se přidá 11,2 kg kyseliny peroxyoctové na tunu suché buničiny. V testu 1 je buničina zpracována EDTA, delignifikována kyselinou peroxyoctovou a vybělena peroxidem vodíku. V testu 2 je buničina delignifikována kyselinou peroxyoctovou v přítomnosti EDTA, načež je vybělena peroxidem vodíku. Při delignifikaci v přítomnosti EDTA podle testu 2, je hodnota pH 5,1 a teplota 90 °C a doba zpracování jedna hodina. V testu 3 je buničina zpracována EDTA, načež je delignifikována a vybělena kyselinou peroxyoctovou v přítomnosti peroxidu vodíku. Při delignifikaci a bělení podle testu 3 je teplota 70 °C po dobu jedné hodiny,



po vybělení peroxidem vodíku jsou patrné z následující tabulky IV.

Tabulka IV

Test	Hodnota pH	Jas (% ISO) po bělení H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	2,4	65,9
2	3,5	72,0
3	4,1	79,0
4	6,6	82,6
5	9,8	81,4
6	10,7	80,9

Je zřejmé, že buničina z měkkého dřeva, zpracovaná podle vynálezu, vykazuje opodstatné zvýšení jasu.

#### Příklad 5

Kyslíkem delignifikovaná sulfátová buničina z měkkého dřeva podle příkladu 1 se zpracuje EDTA, delignifikuje se kyselinou peroxyoctovou a vybělí se peroxidem vodíku k objasnění účinku hmotnostního poměru mezi kyselinou peroxyoctovou a peroxidem vodíku v rovnovážné kyselině peroxyoctové a účinku propírání mezi delignifiací a bělením. Podmínky zpracování komplexotvorným činidlem jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH je 5,7. Podmínky delignifikace kyselinou peroxyoctovou jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH je 5,2 až 6,3. Podmínky bělení peroxidem vodíku jsou stejné jako podle příkladu 1 s tou výjimkou, že množství přidaného peroxidu vodíku je 30 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% peroxid vodíku. Při testech 1 až 4 se buničina propírá stejně jako podle příkladu 1, to je s účinností propírání přibližně 97 %. V příkladu 5 je účinnost propírání přibližně 67 %. Po delignifikaci v testu 6 se nepropíralo a neodvodňovalo. Výsledky po vybělení peroxidem vodíku jsou patrné z následující tabulky.

Tabulka V

Test	Poměr PAA: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %	Účinnost propí- rání po PAA %	Jas po PAA (% ISO)	Jas po H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% ISO)
1	11,5:1	97	54,1	78,0
2	5,0:1	97	57,1	81,2
3	2,1:1	97	60,0	82,7
4	0,6:1	97	63,1	84,0
5	2,1:1	67	60,0	79,5
6	2,1:1	0	60,0	78,0

Z tabulky vyplývá, že buničina z měkkého dřeva, zpracovaná způsobem podle vynálezu, vykazuje podstatný nárůst jasu po delignifikaci kyselinou peroxyoctovou, stejně jako po vybělení peroxidem vodíku.

Příklad 6

Kyslíkem delignifikovaná sulfátová buničina z měkkého dřeva mající číslo kappa 16,5, jas 36,0 % ISO a viskozitu 1010 dm<sup>3</sup>/kg se zpracuje EDTA způsobem podle vynálezu, delignifikuje se kyselinou peroxyoctovou a vybělí se peroxidem vodíku k objasnění významu předúpravy hodnoty pH na vlastnosti buničiny po předběžném zpracování. Podmínky zpracování komplexotvorným činidlem jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH je 4,0 (test 1). Kyselinou peroxyoctovou je rovnovážná kyselina peroxyoctová s hmotnostním poměrem mezi kyselinou peroxyoctovou a peroxidem vodíku 4 : 1. Množství přidané kyseliny peroxyoctové je 5 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% kyselinu peroxyoctovou. Podmínky delignifikace kyselinou peroxyoctovou jsou stejné jako podle příkladu 1 s tou výjimkou, že hodnota pH je 5,8 až 6,1. Podmínky bělení peroxidem vodíku jsou stejné jako podle příkladu 1 s tou výjimkou, že množství přidaného peroxidu vodíku je 35 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% peroxid vodíku a hodnota pH je 11,2 až 12,0. Pro porovnání je buničina zpracována 2 kg EDTA na tunu suché buničiny za uvedených podmínek, s tou výjim-

kou, že hodnota pH je 3,0, to je mimo rozmezí hodnot pH podle vynálezu (test 2). Po každé operaci se buničina propírá shodně jako podle příkladu 1. Výsledky po vybělení peroxidem vodíku jsou patrné z následující tabulky VI.

Tabulka VI

Vlastnosti buničiny po operaci peroxidem vodíku

Test	Hodnota pH	Číslo kappa	Viskosita (dm <sup>3</sup> /kg)	Jas (% ISO)
1	4,0	6,2	860	79,1
2	3,0	7,3	850	64,6

Z tabulky vyplývá, že buničina z měkkého dřeva, zpracovaná komplexotvorným činidlem při hodnotě pH nejméně 3,5, vykazuje vynikající vlastnosti ve srovnání se zpracováním komplexotvorným činidlem při kyselejší hodnotě pH.

#### Příklad 7

Kyslíkem delignifikovaná sulfátová buničina z měkkého dřeva z příkladu 6 se zpracuje EDTA, delignifikuje se kyselinou peroxyoctovou a vybělí se peroxidem vodíku (test 1-2) k objasnění účinku prodlevy a teploty v delignifikační operaci. Podmínky zpracování komplexotvorným činidlem jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH je 5,7. Množství přidané kyseliny peroxyoctové je 10 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% kyselinu peroxyoctovou. Při delignifikaci kyselinou peroxyoctovou je hodnota pH 6,0 až 6,5, teplota 110 °C a hmotnostní koncentrace buničiny 10 %, zatímco doba prodlevy se mění. Podmínky bělení peroxidem vodíku jsou stejné jako podle příkladu 1 avšak hodnota pH je 11,0 až 11,1. Pro porovnání se buničina delignifikuje při teplotě 40 °C, to je mimo rozsah podle vynálezu (test 3-4). Po každé operaci se buničina propírá podle příkladu 1. Výsledky po delignifikaci kyselinou peroxyoctovou jsou patrné z následující tabulky VII.

Tabulka VII

Vlastnosti buničiny po delignifikaci

Test	Teplota (°C)	Prodleva (min)	Číslo kappa	Viskosita (dm <sup>3</sup> /kg)	Jas (% ISO)
1	110	30	13,2	1005	52,0
2	110	75	12,9	1000	52,1
3	40	60	12,5	1005	49,7
4	40	120	12,0	1025	49,6

Z tabulky vyplývá, že výsledkem zpracování buničiny z měkkého dřeva kyselinou peroxyoctovou při teplotě 50 °C až přibližně 140 °C je buničina s vynikajícími vlastnostmi ve srovnání se zpracováním při nižší teplotě.

#### Příklad 8

Kyslíkem delignifikovaná sulfátová buničina z měkkého dřeva mající číslo kappa 10,3, jas 41,7 % ISO a viskozitu 1000 dm<sup>3</sup>/kg se zpracuje EDTA, delignifikuje se dvěma typy kyseliny peroxyoctové a bělí se peroxidem vodíku k objasnění účinku kyseliny peroxyoctové různého složení. Podmínky zpracování komplexotvorným činidlem jsou stejné jako podle příkladu 1 s tou výjimkou, že hodnota pH je 5,5 a dávka EDTA je 1,5 kg na tunu suché buničiny. Jednou peroxyoctovou kyselinou je rovnovážná kyselina peroxyoctová s hmotnostním poměrem mezi kyselinou peroxyoctovou a peroxidem vodíku je 4 : 1 (rovnováž.) a druhou je destilovaná kyselina peroxyoctová v podstatě prostá peroxidu vodíku (destil.). U obou typů peroxotových kyselin je přidáno množství 10 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% kyselinu peroxyoctovou. Podmínky při delignifikaci kyselinou peroxyoctovou jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH je 6 až 7. Podmínky bělení peroxidem vodíku jsou stejné jako podle příkladu 1 s tou výjimkou, že přísada peroxidu vodíku je 35 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% peroxid vodíku, hodnota pH je 11,5 a teplota při testech 2 a 4 je 110 °C. Po každé operaci se buničina propírá podle příkladu 1. Výsledky po vybělení peroxidem vodíku jsou patrné

~~31361~~

z následující tabulky VIII.

Tabulka VIII

Vlastnosti buničiny po bělení peroxidem vodíku

Test	Kysel. peroxyoc.	Teplota (°C)	Číslo kappa	Viskosita (dm <sup>3</sup> /kg)	Jas (% ISO)	Zbylý H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)
1	destil.	90	3,2	810	84,4	14,0
2	destil.	110	2,8	760	86,9	8,4
3	rovnováž.	90	3,4	750	84,0	12,1
4	rovnováž.	110	3,0	700	86,5	7,2

Z tabulky vyplývá, že výsledkem zpracování buničiny z měkkého dřeva způsobem podle vynálezu je buničina s výtečnými vlastnostmi po vybělení v kombinaci s mírnou spotřebou bělicích činidel v následných operacích.

Příklad 9

Kyslíkem delignifikovaná sulfátová buničina z měkkého dřeva z příkladu 8 se zpracuje EDTA, delignifikuje se kyselinou peroxyoctovou a vybělí se peroxidem vodíku k objasnění účinku celkového množství bělicích činidel a jejich rozdělení mezi delignifikaci (operace 2) a bělení (operace 3). Podmínky zpracování komplexotvorným činidlem jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH je 5,5 a dávka EDTA je 1,5 kg na tunu suché buničiny. Použitou kyselinou peroxyoctovou je destilovaná kyselina peroxyoctová, v podstatě prostá peroxidu vodíku. Množství přidané kyseliny peroxyoctové je 11 až 80 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% kyselinu peroxyoctovou. Podmínky při delignifikaci kyselinou peroxyoctovou jsou stejné jako podle příkladu 1, s tou výjimkou, že hodnota pH je 6 až 7. Množství přidaného peroxidu vodíku je 2 až 30 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% peroxid vodíku. Podmínky bělení peroxidem vodíku jsou stejné jako podle příkladu 1 s tou výjimkou, že hodnota pH je 11,5. Celkové množství peroxidu vodíku a kyseliny peroxyocto-

~~Č. V.:~~  
~~65979~~

vé, vztažené na 100% peroxid vodíku je 20 kg na tunu suché buničiny v testech 1 až 4 a 40 kg na tunu suché buničiny v testech 5 až 8. Množství kyseliny peroxyoctové (vztažené na 100% peroxid vodíku) v operaci 2 je také dáno jako procento celkového množství. Po každé operaci se buničina propírá podle příkladu 1. Výsledky po vybělení peroxidem vodíku jsou patrné z následující tabulky XIX.

Tabulka XIX

Test	Peroxid vodíku		Vlastnosti buničiny po bělení H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
	2	3	2	viskositá	jas	zbylý H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	(kg/t)	(kg/t)	(%)	(dm <sup>3</sup> /kg)	(% ISO)	(kg/t)
1	5	15	25	930	79,9	7,1
2	10	10	50	940	79,5	5,0
3	15	5	75	935	77,2	3,3
4	18	2	90	950	73,0	1,5
5	10	30	25	870	85,3	12,1
6	20	20	50	880	84,9	9,3
7	30	10	75	890	82,5	5,8
8	36	4	90	895	78,0	3,0

Z tabulky vyplývá, že výtečné vlastnosti buničiny jsou dosažitelné po delignifikaci a bělení způsobem podle vynálezu.

#### Průmyslová využitelnost

Zpracování buničiny komplexotvorným činidlem, delignifikace organickou peroxykyselinou zvláště peroxyoctovou kyselinou nebo jejími solemi a následné bělení sloučeninou obsahující peroxid, ozonem nebo dithioničitanem sodným s propíráním při hodnotě nejméně 4, se dosahuje selektivně značného nárůstu jasu a podstatného snížení čísla kappa při zachování viskozity. Vhodnou volbou hodnoty pH ve všech operacích před bezchlorovým bělením, se udrží v buničině žádoucí kovové ionty a minimalizuje množství odpadních bělicích louhů, kterých se nadto s výhodou interně využívá, například k propírání buničiny.

PŘÍL. PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	URAD	č.j.
	DOŠLO	065179
	17. X. 95	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob bělení buničiny obsahující lignocelulozu sloučeninou obsahující peroxid, ozonem nebo dithioničitanem sodným, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se buničina před bělením postupně napřed zpracovává komplexotvorným činidlem při hodnotě pH 3,5 až přibližně 11 a při teplotě 26 °C až 100 °C a pak se delignifikuje organickou peroxykyselinou nebo jejími solemi při teplotě 50 °C až 140 °C a před bělením se buničina propírá při hodnotě pH nejméně 4.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se propírání provádí po zpracování komplexotvorným činidlem a před delignifikací peroxykyselinou nebo jejími solemi.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že buničinou obsahující lignocelulozu je chemicky vařená buničina.
4. Způsob podle nároku 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že peroxykyselinou je kyselina peroxyoctová.
5. Způsob podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že peroxid obsahující sloučenina sestává z peroxidu vodíku nebo ze směsi peroxidu vodíku a kyslíku.
6. Způsob podle nároku 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že komplexotvorným činidlem je dusíkatá organická sloučenina.
7. Způsob podle nároku 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se buničina delignifikuje při teplotě 50 °C až přibližně 120 °C, s výhodou při teplotě 50 až 80 °C.
8. Způsob podle nároku 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e

t í m , že hmotnostní poměr peroxykyseliny přidané v delignifikační operaci k celkovému množství peroxykyseliny a peroxidu vodíku, přidaného v delignifikační a bělicí operaci, je menší než hmotnostně přibližně 60 %.

9. Způsob podle nároku 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství komplexotvorného činidla je až 1,8 kg na tunu suché buničiny, vztaženo na 100% komplexotvorné činidlo.

10. Způsob podle nároku 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zpracování komplexotvorným činidlem předchází okyličovací operace.