

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94109298.4

[45] 授权公告日 2001 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1065013C

[22] 申请日 1994. 8. 30 [24] 颁证日 2000. 12. 29

[21] 申请号 94109298.4

[73] 专利权人 波克股份有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 R·H·塞特纳 M·J·基施纳

R·W·波特霍夫

[56] 参考文献

EPO543135A 1993. 5. 26 D21C11/00

US5143702 1992. 9. 1 \_

审查员 祁建伟

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

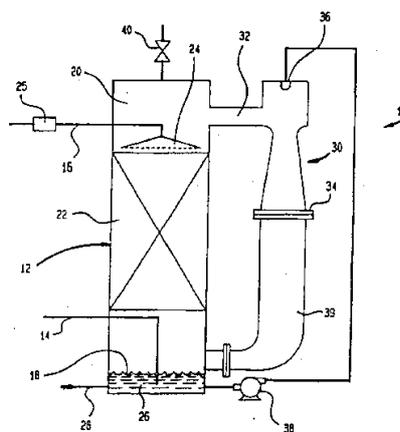
代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 氧化白液的制造方法

[57] 摘要

一种将白液中的硫化钠氧化成硫酸钠, 由白液来制取氧化白液的方法。按该方法, 在接触过程中, 在至少 110℃ 的温度和氧气与水蒸汽总压不小于 9.2 大气压下, 使含氧气的气体与白液相接触反应。



## 权 利 要 求 书

---

1. 一种将存在于白液中的硫化钠氧化成为硫酸钠，从而制取氧化白液的方法，其特征在于，所述的方法包括：

在一具有结构填料的塔中使含氧气的气体与白液接触，在至少 110℃ 的温度和总压至少 9.2 绝对大气压下使所述含氧气的气体与所述白液接触，这是通过将由所述白液组成的白液流和所述含氧气的气体含氧气流分别引入所述塔的顶部和底部区域，从而形成在塔底的氧化白液和含有来自含氧气流的未反应氧气的塔顶馏出物；

从所述塔的所述顶部区域取出塔顶馏出物流，将所述塔顶馏出物流再引入所述塔的所述底部区域，以再循环未反应的氧气饱和气，这样在与所述白液进一步接触的所述温度下节省了氧气，并在整个塔中形成更均匀的温度和组成；和

将由氧化白液组成的产物流从塔的底部区域取出。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，温度至少为 120℃。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，温度至少为 130℃。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，总压至少为 11.3 绝对大气压，温度至少为 130℃。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，总压至少为 18 绝对大气压，温度至少为 200℃。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括从塔的顶部区域抽出塔顶部物流，并将所述的塔顶部物流引入塔的底部区域。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括加热白液使其达到反应温度以引发硫化钠的氧化反应，然后利用硫化钠与氧气的反应热，来继续硫化钠的氧化反应。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将塔顶部物流抽出并通过下述步骤将其再引入塔中，将由氧化白液组成的塔底流从塔底抽出使其通过一喷射器，该喷射器具有一个与塔顶相连的低压进口，通过该进口将塔顶部物流抽出并输入塔底流中而形成混合流，喷射器还具有一个与塔的底部区域相

连的高压出口，通过该出口将混合物流引入塔的底部区域中。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将塔顶部物流抽出，并通过下述步骤再引入塔中：

通过一喷射器抽吸冷却剂，所述喷射器具有一个与塔顶相连的低压进口，通过该进口将塔顶部物流抽出并将其输入到冷却剂中以形成混合物流，喷射器还具有一个高压出口，通过该出口将合并物流排出；

将合并流排入相分离槽中，在该相分离槽中从冷却剂中分离出塔顶部物；  
和

将上述塔顶部物从相分离槽引入塔的底部区域。



# 说明书

---

## 氧化白液的制造方法

本申请是 1993. 8. 16 申请的 U. S. No. 08/107, 102 申请案的部分延续。

本发明涉及将木材制浆所使用的烧碱液(白液), 更详细地说, 本发明是涉及经氧化后的白液的制造方法, 该方法中将含于白液中的硫化钠氧化成硫酸钠。

在制造造纸用的木(纸)浆的最初阶段是使用后处理的白液对木片进行脱木质素。典型的白液为含氢氧化钠(76g/l), 碳酸钠(19g/l), 硫化钠(33g/l)和硫酸钠(2g/l)的水溶液。上述浓度仅为典型值, 各组份可大于或小于上述值。脱木质素所产生的黑液在蒸发器中浓缩, 浓缩后, 将黑液在炉内燃烧以生成无机残留物, 这在已有文献中称为熔炼。将熔炼物溶于水中则获得绿液, 将此绿液进一步地进行荷化和澄清处理, 获得白液。将该白液再回送至最初的蒸煮阶段, 某些工厂使用经氧化后的白液(硫代硫酸盐)来进行  $O_2$  脱木质素。

纸浆连续漂白过程可包括使用或不使用过氧化氢或使用单独的过氧化物阶段的氧气脱木质素, 二氧化氯, 氧化萃取组成。氧化萃取阶段中的过氧化物被存在于常规处理的白液(该液体用作碱源)中的硫代硫酸钠消耗。过氧化氢比较昂贵, 且它的消耗给漂白过程增加了不必要的费用负担。

很明显, 通过氧化硫化钠, 使白液对价昂的氧化剂如过氧化物呈惰性是非常有利的。这样就可碱性氧化漂白阶段中使用经氧化后的白液。使用这种经氧化后的白液不仅可通过降低过氧化物的消耗从而在经济上改进纸浆生产过程, 而且也使纸浆产品的质量得到了改进。为此, 已

制造了经过氧化后的白液，在此白液中已将硫化钠氧化成了硫代硫酸钠。当然进一步的氧化会使硫化钠对强氧化剂如过氧化氢和二氧化氯的作用是惰性的，但已证实由于极慢的反应速率，将硫化钠氧化成硫酸钠实际上是行不通的。

这正如下面所要讨论的，本发明提供了一种方法，该方法通过以足够快速反应速率，氧化白液中的硫化钠成为硫酸钠来制造经过氧化的白液，从而可在工业上使用含有硫酸钠的白液。

本发明提供了一种将白液中的硫化钠氧化成为硫酸钠的方法，用以制造经过氧化的白液。按这种方法，在至少约 110°C 的温度下，在总压至少为 9.2 绝对大气压下，使含有氧气的气体与白液相接触。关于这方面，在这里和权利要求书中所使用的术语“含氧气的气体”是指空气，富含氧气的空气或氧气，而且，在这里和权利要求书中所使用的术语“总压”是指在反应过程中存在的所有部分压力的总和，例如氧气压力，水蒸汽压力等等。

在已有文献中，是通过在白液中引入氧气，来氧化含于白液中的硫化钠，以制成硫代硫酸钠。引入的氧气压力约为 2.7 绝对大气压—6.8 绝对大气压，在约 70°C—100°C 的温度下，令氧气和硫化钠进行反应。这种反应的典型结果是，以每升盐的克数计，所得的硫代硫酸钠与硫酸钠之比为 3:1。这包括了几种反应，硫化钠被氧化成元素硫，多硫化物，然后成为硫代硫酸钠，该硫代硫酸钠依次被氧化成硫酸钠。因此，硫化钠被氧化成亚硫酸钠，再进一步氧化成硫酸钠。硫化钠生成硫代硫酸钠和亚硫酸钠生成硫酸钠的氧化反应是极快的反应，而硫化钠生成亚硫酸钠和硫代硫酸钠生成硫酸钠的氧化反应则是极慢的反应。

在这里由本发明人的实验业已证实，通过升高温度，可加快氧化成为亚硫酸钠和硫酸钠的速度。然而并不是简单地升高温度就能

行，由于温度升高水蒸汽的分压也会升高，同时，氧气分压会显著地下降。因此，为获得高的转化率进行反应的总压也必须成比例地增加。另一方面，在反应温度下，氧气的最低压力必须大大地高于水的蒸汽压力，较好地是在反应过程中，总压(水蒸汽和氧气)应为 9.2 绝对大气压或更高。正如可以估计，当送入本发明过程的含氧气的气体是高纯度的氧气时，就可获得 9.2 绝对大气压的最低氧气压力。当含氧气的气体的纯度降至为空气时，总压就要升高，最低的压力将为使用纯氧时总压的约 5 倍。进一步指出的是只有对最大总压的限定才是实用的，尽管本发明的过程可在相当高的压力，如 30 或 40 大气压下进行，但将含氧气的气体压缩成如此高的压力会增加该过程的费用。

在含约 12g/L(所有的浓度都以硫的 g/L 展示)硫化钠，约 4g/L 硫酸钠，和约 3g/L 硫代硫酸钠的溶液的压热器分批实验中，发明人发现在约 190°C 和约 17 大气压的反应条件下，约 4 分钟后，实验溶液含约 15g/L 硫酸钠和几乎痕量的硫代硫酸钠和硫化钠，发现在约 1 分半钟时，基本上所有的硫化钠都已转变，亚硫酸钠达到顶峰并稳定地下降，硫代硫酸钠也达到顶峰并开始下降。

因此显然为了实现短的反应时间，反应应在活塞式流动反应器中进行，且较好地该反应器由使用填料结构的塔构成。在此处和在权利要求书中所使用的，活塞式流动反应器为任何一种其中使气体和液体在通常液体通过反应器的流动方向上相接触的反应器。活塞式流动反应器优于如 CSTR(连续搅拌槽反应器)，因为短时间的间隔基本上使所有的硫化钠都转变成硫酸钠，这与在活塞式流动反应器中所要求的短的持续停留时间相吻合，使用填料结构的活塞式膜反应器更优于先有文献中的反应，这是由于在很薄的膜层中进行所必需的反应。在任何高硫化度的情况下，活塞式流动反应器的塔底将提供额外的反应停留时间。应该提及的是，在本发明的温度和压

力下，硫化钠转变成硫酸钠的转化率也随着这种塔中的填充密度而变化。在这里和在权利要求书中所使用的术语“填充密度”是指填料表面积与其体积之比率。

本发明中反应时间的数量级为秒，在已有技术中，反应所需要的反应时间的数量级为分钟或甚至为小时。

尽管以权利要求书为结束的说明清楚地指出了申请人发明的主题实质，但相信在结合下述完整的附图说明的情况下，本发明将被得以更好地理解。在附图中：

图 1 为实施本发明方法的设备的示意图；和

图 2 为图 1 另一实例的局部示意图，该实例中如图 1 相同的元件被标上如图 1 相同的参考编号。

参考图 1，图示了本发明的用于制造氧化白液的装置 10。送入装置 10 的物料实际上为在纸浆漂白阶段中使用的部分白液。白液的其余部分再送回至该过程的木片蒸煮阶段。

装置 10 包括高约为 9.84m，直径约为 0.9m 的液体/蒸汽接触塔 12。塔 12 分别装有进入塔 10 底部区 18 的氧气进口 14 和通到塔 10 顶部区 20 的白液进口 16，将氧气流通过进口 14 引入塔，白液流则通过进口 16 进入塔。

较好地是通过由标记参考编号为 22 的结构填料床形成的各接触元件而使引入的白液和氧气进行直接接触。由那些已有文献可知，液体分配器是装在对床之间。白液通过液体分配器 24 引入结构填料 22，氧气通过结构填料 22 的开放区域上升，结构填料是有效的且具有非常低的压力降。这使得可使用鼓风机使气体流再循环。正如将要讨论的，一个简单的喷射器就足够了。值得注意的是，为了预防由颗粒引起的填料阻塞，填料类型和卷曲角度是重要的。为此，结构填料 22 的填充密度约为  $500\text{m}^2/\text{m}^3$ ，且较佳地为可购自 Wichita Kansas 的 Koch Engineering Compang Inc. 的 Koch Type 1X 或

1Y, 无规填充和塔盘也可使用, 但效率要差一些。

为了使反应按如上所述来进行, 可使用含氧气的气体, 只要在反应过程中的总压不降至低于约 9.2 绝对大气压。氧气的纯度应不低于 90% 在经济上是合算的, 且再更高好。反应在总压不小于约 9.2 绝对大气压, 更佳地是在至少约 11.2 绝对大气压下进行。另外, 氧气和硫化钠进行反应的最低温度约为 110°C, 约 120°C 的最低反应温度更好, 反应温度在等于或高于 150°C 则尤其好, 特别好的温度和压力约为 200°C 和约 18 绝对大气压。如上所述, 本发明过程进行的最低压力应增加到空气的 5 倍。

氧气与硫化钠的反应是一个放热反应。虽然如此, 为了引发反应, 必须将白液加热升温使其达到反应所需的温度。为此, 在进口 16 前可设置热交换器 25, 在 25 中通过与蒸汽的间接热交换而将送入的白液加热。反应过程进行后, 可将热交换器 25 关掉。该热交换器也可装在白液的热端。

经氧化后的白液收集在塔 12 底部区域 18 内的塔底 26。将经氧化后的白液的产物流 28 从塔 12 底部区域 18 放出, 用于制浆生产过程的漂白阶段, 与此同时, 将含氧气的塔顶部馏出物收集在塔 12 顶部区域 20 内。

以下述方式来进行本发明的方法是可能的, 即将塔顶部物流连续地排出。在这种情况下, 可以提供约 3—4 倍纯氧的化学计量速率通过氧气进口 14。这样就会产生过剩的氧气, 当它作为塔顶气排出时可用于工厂的其它氧气应用部门。为了防止由于水的蒸发而使塔冷却, 应将氧气在塔温下进行预饱和。

对于最常用的硫化钠浓度, 必须将塔顶部气进行再循环而不是将其排出, 以使得能在所要求的塔温下加入塔内的氧气为饱和气体。冷的, 不饱和的气体可用于塔的冷却, 由此抑制反应。该循环可通过将塔顶部气流抽至塔 12 的底部区域 18 中而完成。这样做不仅

节省了氧气，而且发现造成了蒸气/气体条件(温度，整个填料的组成更均匀)且使沿塔长度上的蒸汽流动曲线平缓。其最终结果是使用再循环可使用较少的填料，这是因为塔的所有部分都在高效率区域内运行。

尽管可使用鼓风机来对塔顶部气流进行再循环，但业已发现更有效的是，塔顶部气流可通过具有低压进口 32，高压出口 34 和高压进口 36 的喷射器 30 来进行循环。将加工过程中的白液流通过喷射器 30 的泵 38 抽出。喷射器 30 的低压进口 32 从塔 12 的顶部区域 20 内抽出塔顶部气流，将抽出的经氧化后的白液泵入喷射器 30 的高压进口 36，塔顶部气和经氧化后的白液的混合物流从喷射器 30 的高压出口 34 排出。高压出口 34 通过管道 39 与塔 12 的底部区域 18 相连，以将含有氧气的塔顶部气循环送回到底部区域 18。

起着稀释塔顶部气流作用并由此降低氧气分压的汽提出来的气体杂质和反应产物可收集在塔 12 的顶部。为了使这种气体杂质和反应产物不影响反应，可周期性地或连续地通过为此目的而使用的小放空口 40 而将它们排出。

尽管未图示出，加入的白液可通过将其送入位于塔 12 底部区域 18 内的热交换器而被预热。热交换器应装有与液体分配器 24 连接的导管。另外，部分抽出的白液流可从喷射器 30 转移至白液进口 16，通过直接热交换而预热白液，除了通过使用在塔 12 底部区域 18 内的热交换器来预热加入的白液外，可使用外部热交换器用蒸汽来在其进入液体分配器 24 以前进一步加热加入的白液。

装置 10 在工业上典型使用的流量约为 178.0l/min 的含约 30g/l 硫化钠的白液。塔顶物流的再循环系数(再循环流量(kg/sec)÷供氧的流量(kg/sec))约为 3.0—4.0，使  $F_5$ (可允许气体负载或气体速度 $\times$ 气体密度<sup>0.5</sup>保持在 1.0—1.3(m/s)(kg/m<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> 范围内，结构填料 22(Koch FLEXIPAC IY)是最有效的。所得每米填料压力降的数

量级约为 0.017—0.008m 水柱。带有大喷嘴的直径为 0.15m 的喷射器 30(如可购自 Corropolis, Pennsylvania 的 Baker Proces Equipment Co., Inc. )和约在 1653.0Kpa 下泵出的白液的流量约为 303.0l/min 左右的情况下,就可获得所需的气体再循环,结果,只需要使用低功率规格的极小的再循环泵。

下表列举了在高于约 155℃ 的温度和大于约 13 大气压的压力下,在设备 12 中转化率的速度,  $\tau$  为以分钟表示的反应器停留时间。

停留时间  $\tau$  的对比

T °C	大气压	Na <sub>2</sub> S 成为 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 高转化率的 $\tau$	转移成 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 的转化率
155	14.61	10—12	99
165	14.61	7.0	99
185	14.61	<5.0	99
145	18	40.0	99
160	18	8.0	99
200	18	<4.0	99

参考图 2,可使用外部冷却剂,例如水,作为喷射器的流动液体。当在白液具有高硫化物含量,因而这时氧气—硫化物的反应会产生过高的温度的情况下,上述冷却剂是特别有利的。由于该实例所用的塔和喷射器与塔 12 和喷射器 30 是相同的,为说明简单起见,在该实例的说明中使用了塔 12 和喷射器 30 相同的参考编号,此图中塔未图示出。

在操作过程中，水是通过具有进口 44 和出口 46 的相分离槽而进行循环。水由泵 48 通过喷射器 30 的高压进口 36 打入，将塔顶物流通过其低压进口 32 吸入喷射器内。这里，该实例所使用的塔与柱 12 是相同的，塔顶馏出物和冷却水的混合流通过导管 50 从喷射器 30 的高压出口 34 排入相分离槽 42 中。从冷却水中分离出塔顶物，并收集在相分离槽 42 的顶部，通过导管 52 将其引入塔 12 的底部，引入口高于塔底 26 的液面。这样，在将含氧气的气体进行再循环的同时也为冷却水所冷却。

本发明已结合较好的实例作了说明，对于那些对本行业的技术熟练者来说应该明白，在不偏离本发明的实质和内容的情况下可以作各种增加，省略和改变。

说明书附图

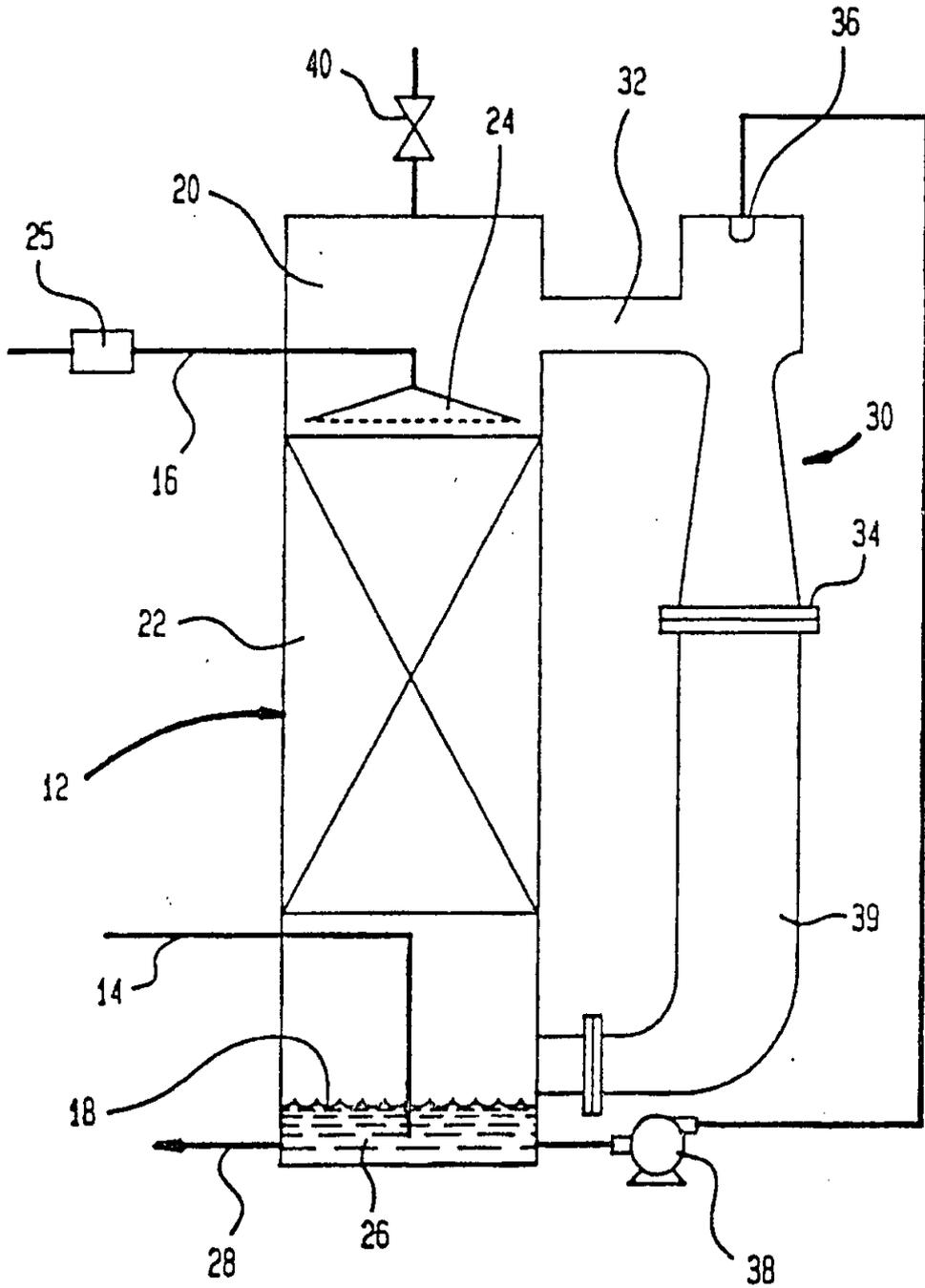


图 1

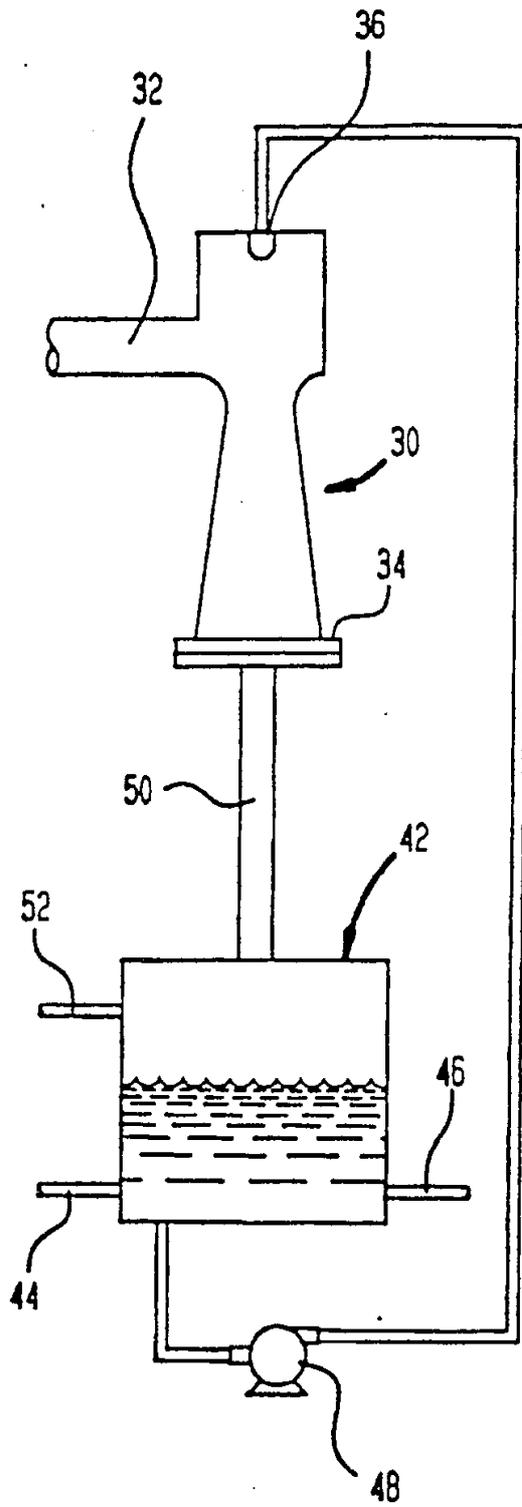


图 2