



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96198796.0

[43]公开日 1998 年 12 月 30 日

[11] 公开号 CN 1203643A

[22]申请日 96.11.13

[30]优先权

[32]95.12.7 [33]US[31]08 / 570,180

[86]国际申请 PCT / US96 / 20955 96.11.13

[87]国际公布 WO97 / 27358 英 97.7.31

[85]进入国家阶段日期 98.6.4

[71]申请人 贝洛特工艺技术公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 威廉·J·米勒

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

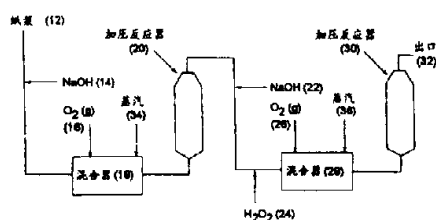
代理人 范明娥

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 中等稠度纸浆的氧化去木质作用

[57]摘要

本发明描述了一种用于将中等稠度的纸浆氧化去木质的方法，它包括下列步骤：在约 170—240，优选地为 190—220 华氏度温度下提供稠度为约 10—16% 的纸浆；用氧气和碱彻底浸渍纸浆以使纸浆的 pH 值至少为 11，更优选地为 12；在搅拌混合的同时在高剪切混合器中向纸浆中加入氧气；在第一加压反应器中使纸浆反应 5—10 分钟；将纸浆的 pH 值调节到至少为 11，更优选地为 12，残余的碱浓度至少为 1.25gpl；用过氧化氢和氧气彻底浸渍该纸浆；以及在第二反应器中使纸浆反应 30—180 分钟。通过仅仅在慢速漂白反应过程中采用过氧化氢，可以获得较低的卡伯值和较高的 %ISO，这些良好的特征在后续的工艺步骤中可保持。



权 利 要 求 书

- 1.一种用于将中等稠度的纸浆氧化去木质的方法, 它包括下列步骤:
在约 170 - 240 华氏度温度下提供稠度为约 10 - 16 % 的纸浆;
5 调节纸浆的 pH 值至少为 11;
在搅拌混合的同时向纸浆中加入氧气;
在第一加压反应器中使纸浆反应;
将纸浆的 pH 值调节到至少为 11;
用过氧化氢和氧气浸渍该纸浆; 以及
10 在约 170 - 240 华氏度温度下在第二反应器中使纸浆反应同时保持最终的 pH 至少为 10。
- 2.根据权利要求 1 的方法, 其中, 在第一加压反应器步骤中所述纸浆的反应是在 60 - 180psig 压力和 190 - 220 华氏度温度下发生的。
- 3.根据权利要求 2 的方法, 其中, 在第一加压反应器步骤中所述纸浆的
15 反应是在 85 - 140psig 压力下发生的。
- 4.根据权利要求 1 的方法, 其中, 在第一加压反应器步骤中所述纸浆的反应发生约 2 - 30 分钟。
- 5.根据权利要求 4 的方法, 其中, 在第一加压反应器步骤中所述纸浆的反应发生约 5 - 10 分钟。
- 20 6.根据权利要求 1 的方法, 其中, 在第二反应器步骤中所述纸浆的反应是在 0 - 180psig 压力和 190 - 220 华氏度温度下发生的。
- 7.根据权利要求 6 的方法, 其中, 在第二反应器步骤中所述纸浆的反应是在 85 - 140psig 压力下发生的。
- 8.根据权利要求 6 的方法, 其中, 在第二反应器步骤中所述纸浆的反应
25 发生 30 - 180 分钟。
- 9.根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述第一次调节纸浆的 pH 的步骤是使 pH 至少为 12。
- 10.根据权利要求 9 的方法, 其中, 所述第二次调节纸浆的 pH 的步骤是使 pH 至少为 12。
- 30 11.根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述向纸浆中加入氧气的步骤发生在高剪切混合器中。

12.根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述第二次调节纸浆的 pH 至少为 11 的步骤包括加入足量的碱, 使残余的碱浓度至少为 1.25gpl。

13.一种用于将中等稠度的纸浆氧化去木质的方法, 它包括下列步骤:
在约 170 - 240 华氏度温度下提供一种稠度为约 10 - 16 % 的纸浆;

5 调节纸浆的 pH 值至少为 11;

在搅拌混合的同时向纸浆中加入氧气;

在第一加压反应器中使纸浆反应;

将纸浆的 pH 值调节到至少为 11 并加入足量的碱以使残余的碱浓度至少为 1.25gpl;

10 用过氧化氢和氧气浸渍该纸浆; 以及

在约 170 - 240 华氏度温度下在第二反应器中使纸浆反应同时保持最终的 pH 至少为 10。

14.根据权利要求 13 的方法, 其中, 在第一加压反应器步骤中所述纸浆的反应是在 60 - 180psig 压力和 190 - 220 华氏度温度下发生的。

15 15.根据权利要求 14 的方法, 其中, 在第一加压反应器步骤中所述纸浆的反应是在 85 - 140psig 压力下发生的。

16.根据权利要求 13 的方法, 其中, 在第一加压反应器步骤中所述纸浆的反应发生约 2 - 30 分钟。

20 17.根据权利要求 16 的方法, 其中, 在第一加压反应器步骤中所述纸浆的反应发生约 5 - 10 分钟。

18.根据权利要求 13 的方法, 其中, 在第二反应器步骤中所述纸浆的反应是在 60 - 180psig 压力和 190 - 220 华氏度温度下发生的。

19.根据权利要求 18 的方法, 其中, 在第二反应器步骤中所述纸浆的反应是在 85 - 140psig 压力下发生的。

25 20.根据权利要求 18 的方法, 其中, 在第二反应器步骤中所述纸浆的反应发生 30 - 180 分钟。

21.根据权利要求 13 的方法, 其中, 所述调节纸浆的 pH 的步骤是使 pH 至少为 12。

说明书

中等稠度纸浆的氧化

去木质作用

5

本发明涉及用于将中等稠度纸浆氧化去木质并增亮的改进方法。该方法采用两阶段反应设计，用过氧化氢进行增强。

10 已知的用于将中等稠度的纸浆氧化去木质的方法和装置包括采用高剪切混合器以及单个反应器，反应时间为 20 - 60 分钟。这些方法是在 10 - 12.5 的碱性 pH 值下、在 10 - 14 % 稠度下操作进行的。将氧气和过氧化氢与湍流状态的纸浆接触，持续时间低于 1 秒钟。在高剪切混合器之前将氧气和过氧化氢加入，可以同时加入，也可以先加入过氧化氢，10 - 300 秒钟后加入氧气。至今上述设计的亚硫酸盐浆系统降低卡伯值 60 - 70 %，亮度增加 20 - 25 % ISO。据报导有一半以上的卡伯值降低是发生在导入氧气以后的高剪切混合器中。加入过氧化氢漂白步骤可以达到 84 - 86 % 的最终亮度。

已知方法的缺点在于需要大量的过氧化氢，为达到 80 左右的 ISO 常常超过 5.0 %，这样就要在氧化去木质阶段以后再进行两个独立的过氧化氢漂白步骤。

20 人们已经认识到氧化去木质反应是在两种不同的反应动力学水平下进行。第一种反应很快地发生，它使木质粉碎(去木质作用)。它是一种自由基漂白反应，取决于碱浓度或 pH 值。当该反应进行并产生有机酸时也会消耗碱(即 NaOH)，从而使反应过程中的 pH 值下降 0.5 - 1 个点。这与现有的现场观察是一致的。第二个反应缓慢地发生，其速度估计比第一种反应慢 20 25 倍，该反应用于使发色结构破坏(亮度显示)。它是一种离子漂白反应，与碱浓度或 pH 值有关。当该反应进行并产生有机酸时也消耗碱，从而使反应过程中的 pH 值下降 1 - 2 个点。

向氧化去木质阶段中加入过氧化氢(H_2O_2)会增加两个反应动力学，导致去木质化作用和亮度增加。对于亚硫酸盐纸浆来说，它会对第一快速的去木质反应产生最大的影响。过氧化物的作用极大地减缓了第二增亮反应。这30 可能是由于所加入的过氧化氢在第一反应中作为去木质和增亮试剂而起反应

的缘故。这就消耗了过氧化氢并且增加了第一反应的碱消耗量。需要对第二反应的过氧化氢和碱进行校正以使其有效地进行。

本发明的目的在于提供一种用于将中等稠度的纸浆去木质并增亮的方法以至可以改进随后的总游离氯(TCF)亮度反应但有最少的漂白化学处理。

- 5 本发明采用两阶段氧化去木质思路，过氧化氢仅加入到第二反应阶段中。本发明可以用来改进现有的中等稠度氧化去木质系统以及用于新的系统。

为了有效地实现该目的(OOp)，该氧化去木质系统将设计成有两个反应器，每一个均带有专用的混合器。第一混合器是用于氧气和碱的高剪切或可延长时间的气体混合器并且第一反应器的停留时间为 5 - 10 分钟(O)。第二
10 混合器是用于氧气、过氧化氢和碱的延长时间的或高剪切混合器，其停留时间为 30 - 180 分钟(Op)。

参照下列描述结合附图，本发明的上述以及进一步地目的和特点将变得显而易见。

图 1 是描述用于木浆的去木质和增亮的 O/Op 反应流程图；

- 15 图 2 是卡伯值对时间(分钟)的曲线图，它表示与加有 0.5 % 过氧化氢(Op)的 60 分钟氧化去木质过程以及 10 分钟氧化去木质而后加入 0.5 % 过氧化氢(OOp)的 50 分钟(Op)阶段相比，60 分钟氧化去木质过程(O)的效果；以及

图 3 是 % ISO 对时间(分钟)的曲线图，它进行与图 2 相同的比较。

- 现在参见附图，它们仅仅是用于说明本发明的一种优选的实施方案的目的，而不是要对本发明的进行限定。图 1 是表示用于本发明的优选实施方案中的反应示意图。在该图中，装置 10 包括两个混合器，即高剪切混合器 18 和延长的接触气体混合器 28，它们串联安装，每一个混合器的停留时间为 1 秒以下到 5 分钟。装置 10 以及用它进行的方法的操作压力约为 20 - 200psig。将纸浆源 12 供入高剪切混合器或延长时间的接触气体混合器 18
20 中，其稠度为约 10 - 16 %，温度为约 170 - 240 华氏度，优选地为 190 - 210 华氏度。碱源 14 与混合器 18 直接相通，或先于其与纸浆彻底混合，以使纸浆的 pH 值至少为约 11.0 或更高，更优选地为 12.0 或更高。提供一个氧气源 16 直接与混合器 18 相连或早于参加混合过程。将第一个混合器 18 的内容物搅拌 1 秒钟以下 - 5 分钟，而后移送到加压反应器 20 中。与混合器
25 18 相连的蒸汽源 34 确保纸浆处于所述的温度范围内。在该加压反应器的下游是第二混合器 28，其上配有用于碱 22、氧气 26 和过氧化物 24 的相应进

口。碱使得纸浆的 pH 回到至少 11.0，更优选地为 12.0，而氧源补充在第一反应中消耗或部分消耗的氧。提供另一个蒸汽源 36(可以采用上述 34 相同的源)并将其与产物相连，使纸浆的温度为约 170 - 240 华氏度，优选地为 190 - 220 华氏度。在混合器 28 中将纸浆搅拌 1 秒钟以下至 5 分钟。最后将产物送入第二反应器 30 中，在该反应器中，缓慢地进行离子漂白反应在约 170 - 240 华氏度，优选地为 190 - 220 华氏度下发生。第一反应器中的压力为 60 - 180psig，更优选地为 85 - 140psig。第二反应器中的压力为 0 - 180psig，有时优选地为 85 - 140psig。

在亚硫酸盐纸浆(棕色纸浆)上进行一系列高压釜反应，纸浆的卡伯值为 10.7，粘度为 33.4cps，亮度为 51 % ISO，Z 跨度(Z - span)为 18.7psi。将这种材料作为所有试验的基本材料，其结果概述于下表 1 中的“基料”栏中。

下面所述的实验室工作采用高压釜型氧化反应器。用 1 和 2 代表的顺序表示在 10 和 60 分钟以后在如表 1 所示的恒定的条件下氧化去木质作用(O 阶段)的效果。最终的 pH 分别是 11.7 和 9.9。可以看到在总共 60 分钟的反应中的最初 10 分钟时间内总卡伯值下降 64 %，总 % ISO 低于 45 %。这些结果也示于图 2 和 3 中。这是典型的初始自由基去木质反应。

表 1

氧化去木质过程和漂白^(a)

阶段	时间 (分)	卡伯值 #	ISO	最终 pH 值	粘度 (cps)	Z - span (psi)	T °C	NaOH # 1 ^b	NaOH # 2 ^c	H ₂ O ₂ # 1 ^b	H ₂ O ₂ # 2 ^c	残留 NaOH (gpl)
0 基料	0	10.7	51.0		33.4	18.7						
1 O	10	6.6	57.0	11.7	32.7	14.3	100	2.5 %	- -	- -	- -	0.50
2 O	60	4.3	64.9	9.9	33.1	13.9	100	2.5 %	- -	- -	- -	0.30
3 Op	10	3.8	65.0	11.4	32.0	12.2	100	3.0 %	- -	0.5 %	- -	0.72
4 Op	60	3.4	68.8	9.5	32.5	14.0	100	3.0 %	- -	0.5 %	- -	0.36
5 O/Op	10/50	2.7	74.4	10.0	30.2	13.7	100	2.5 %	0.5 %	- -	0.5 %	0.25
6 O/Op	10/50	3.0	71.5	10.0	29.7	12.4	90	2.5 %	0.5 %	- -	0.5 %	0.37

(a)条件包括 100psigO₂ 和 0.5 % 硫酸镁

(b)第一反应(~ 10 分钟)

(c)第二反应(~ 50 分钟)

顺序 3 和 4 表示在表 1 所示的条件下、在 10 和 60 分钟后加入 0.5 % 过氧化氢和增加 0.5 % 氢氧化钠到 2.5 % 氢氧化钠的碱加料(Op)的氧化去木质作用的效果。最终的 pH 分别是 11.4 和 9.5。在 10 和 60 分钟以后, 通过加入过氧化氢和 NaOH 而提高去木质作用和增加 % ISO。与顺序 1 和 2 相比, 较低的最初 pH 值会增加氢氧化钠消耗量。可以看到在总共 60 分钟的反应时间的最初 10 分钟时间内总卡伯值下降 88 %, 获得 78 % 总 ISO。

与仅用氧气的第二 50 分钟相比(参见图 2 和 3 中 Op 曲线的斜率), 加入过氧化氢的第二 50 分钟内的去木质作用和亮度均下降了。这可能部分是由于在第一快速去木质反应中发生去木质和增亮的缘故。这使得初级阶段的氢氧化钠消耗量增加, 降低了第二阶段的氢氧化钠量和 pH(在最初的 10 分钟后, 11.7pH(O)对 11.4pH(Op))。该最初阶段利用加入的过氧化氢来争取可获得的 NaOH 和 H_2O_2 , 以增亮和去木质并且使动力学叠加, 虽然最终的结果得到的了改进, (参见顺序 1 和 2, 比较最终的卡伯值和 % ISO 值)但这是由于在快速初始阶段中的反应动力学改进造成的(容易的部分)如顺序 4 中所示以及通过 Op 曲线的最终的 50 分钟部分的基本上平坦的斜率可以看出, 由于氢氧化钠和过氧化氢的消化, 第二增亮阶段明显减慢。

过氧化氢基本上是一种与强碱有关的增亮剂。它最好和另外的氢氧化钠一起使用, 以补充较慢的第二增亮反应的化学性。没有明显的过氧化氢增强, 该快速初始去木质过程也是有效的。

顺序 3、4 和 5 对单一阶段化学试剂加入与分开的两阶段氧化去木质过程, 即仅仅向第二阶段中加入 0.5%过氧化氢和增加 0.5 % 氢氧化钠的效果进行比较。总的卡伯值降低量增加了 0.7, 亮度增加了 5.6 % ISO。表 2 表示在 Op 阶段单一阶段加入过氧化物在十分钟以后, 将氢氧化钠残余浓度降低到 0.72gpl(顺序 3)使第二反应的最终的卡伯值降低到 3.4, ISO 为 68.8 % (顺序 4)。O/Op 阶段分开导致了有 1.26gpl 氢氧化钠浓度进入到第二 50 分钟 Op 阶段中。这使得最终的卡伯值为 2.7 和 74 % ISO(顺序 5)。由表 2 还可以推断 60 分钟以后的最终 pH 值最好在 10.0 以上。还可以看出顺序 3、4 和 5 总的化学加料量为 3.0 % 氢氧化钠和 0.5 % 过氧化氢。

表 2

顺序	阶段	时间 (分钟)	初始 NaOH (gpl)	最终 NaOH (gpl)	最终 pH	最终卡 伯值	最终 % ISO
3	Op	10	4.10	0.72	11.4	4.3	64.9
4	Op	60	0.72	0.34	9.8	3.4	68.8
5	O	10	3.40	0.30	11.7	6.6	57.0
5	Op	50	1.26	0.25	10.0	2.7	74.4

顺序 6 表明通过在此较低的 90 °C 温度下操作可以获得较小但明显的去木质作用和亮度。对软木硫酸盐(Kraft)浆进行氧化去木质过程的实验室研究表明采用过氧化氢增强的这种方法同样也是有效的。

5

表 3

对于 O 和 O 去木质过程顺序的北方软木纸浆⁽¹⁾的去木质反应

顺序	阶段	时间 (分钟)	卡伯值	% ISO	粘度 (cps)	Z - 跨度 (psi)
基料 ⁽¹⁾			17.4	31.3	39.7	38
1	O	5	15.4	32.5	28.7	29.4
2	O	60	10.9	36.6	23.2	26
3	Op	5	13.8	33.9	27.8	30.8
4	Op	60	10.5	36.1	23.2	27.4
5	O	5	15.4	32.5	28.7	29.4
6	OOp	5/55	1.269.8	37.2	20.9	26.6

(1)纸浆基本特征

(2)工艺变量是:

O₂ 压力: 100psig

10

稠度: 12.0 %

NaOH: 1.4 %

H₂O₂: 0.5%(仅 Op)

温度: 95 °C

MgSO₄: 0.5%

15

这种两阶段设计提供了独立去木质和增亮阶段, 每个阶段具有独立的

化学制剂控制，导致了第二阶段增强，它将改进总的去木质和增亮结果。

至今人们还没有认识到过氧化物是增强硫酸盐浆(Kraft)氧化去木质过程的一种经济方法。这种结论是基于采用与顺序 3 和 4 中所示的条件相同的条件下的评价结果。在没有加入过氧化物的顺序 1 和 2 的氧化去木质过程中卡伯值下降量改进仅为 0.4，此效果增加太小以至于没有经济价值。

向第二混合器中加入过氧化物使第一阶段的去木质反应自己进行，这对于相同的化学试剂加入量来说可以提高去木质作用达 0.7 卡伯值的降低量(10.5 对 9.8)。该氧化去木质过程的总的卡伯值降低改进量为 1.1(10.9 对 9.8)(顺序 1 和 2)。

表 4 表示通过采用 OOp 硬木亚硫酸盐浆获得的亮度和去木质作用可以转移到用于硬木亚硫酸盐浆的后续 Z(臭氧)P(过氧化物)TCF(总的游离氯)漂白顺序。这些优点使得最终的 P(过氧化物)阶段的过氧化氢用量明显降低，获得 88 % ISO 亮度(0.5%对 1.5 %)以及超过 92 % ISO 较高的最终亮度上限。

15

表 4

对于 Op/Z/P 和 O/Op/Z/P 顺序的硬木亚硫酸浆的亮度(% ISO)反应

	Op/Z/P	O/Op/Z/P
棕纸浆	51.0	51.0
O 和/或 Op 阶段	68.8	71.5
Z 阶段(0.4 %)	80.0	82.7
P 阶段(0.5 %)	88.7	91.0
P 阶段(1.5 %)	91.2	92.6

Op 和 O/Op 阶段与表 1 中所说的相同， 12.0%cs(od); Z 阶段的 pH 为 2.7，环境温度， 40 % cs(od)，而 P 阶段的 pH 为 10.2 - 10.3， 90 °C， 3.5 小时， 0.5%DPTA， 1.0%Na₂SiO₃，以及 12.0%cs(od)。

由这些研究可以推测 OOp 顺序可以对第二 Op 阶段进行最佳控制。对于没有滤液循环到 OOp 阶段的亚硫酸盐浆来说，最好十分钟 O 阶段以后的 Op 阶段在 1.25gpl 氢氧化钠最小值下操作，其最终的 pH 控制在大于等于 10.0。碱和 pH 对控制硫酸盐浆的 OOp 顺序是关键，但是由于这些系统的滤液循环，外推是非常困难的。

虽然结合特定的实施例对本发明及其特定的步骤进行了描述，但很显然这仅仅是借助于实施例而不是要对本发明的范围进行限定，本发明的范围如其目的以及所附的权利要求书所述。

说明书附图

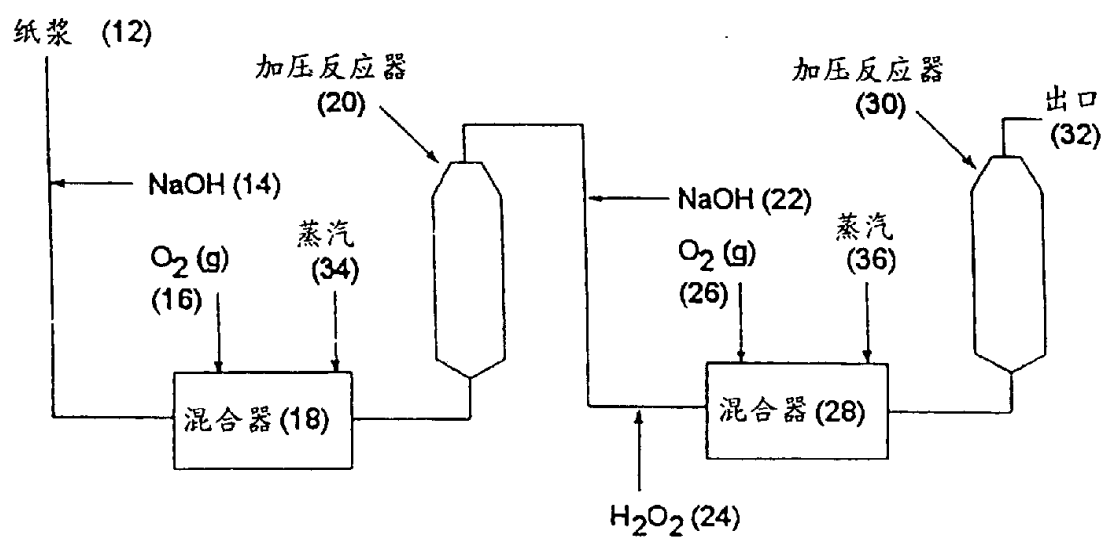


图 1

图 2

去木质曲线

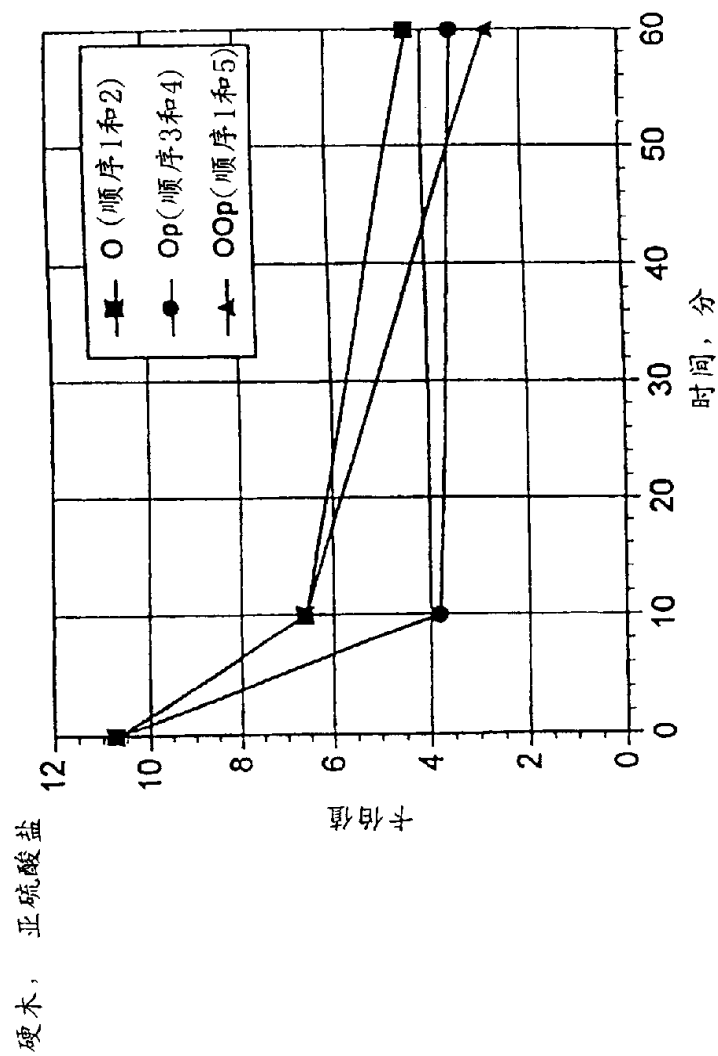


图 3

亮度进展

硬木, 亚硫酸盐

