[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
D21C 9/12
D21C 9/153

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98120618.2

[43]公开日 1999年3月31日

[11]公开号 CN 1212310A

[22]申请日 98.9.15 [21]申请号 98120618.2
[30]优先权
[32]97.9.15 [33]FR [31]9711446
[71]申请人 液体空气乔治洛德方法利用和研究有限公司
地址 法国巴黎
[72]发明人 M·穆奎特 A·特里切特 D·霍恩西
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 王 杰

权利要求书2页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 用臭氧和二氧化氯漂白纸浆的方法

[57]摘要

漂白纸浆的方法,其中使所述纸浆依次经受臭氧和二氧化氯的作用,或者以相 反次序经受这两种作用。本发明方法的特征在于所处理的纸浆为稠度低于或等 于约5%(重量)的"低浓度纸浆",在旋转搅拌器内混合臭氧与纸浆,其中 当将臭氧注入纸浆时低速搅拌纸浆,从而获得流体纸浆,在旋转搅拌器壁纸浆 的正切圆周速度低于或等于大约12米/秒但是大于或等于大约2米/秒,臭 氧和纸浆之间的接触时间在1至20分钟之间,注入旋转搅拌器内的臭氧的量 以每吨干的纸浆计为1公斤至20公斤,纸浆保持在可基本上延续到与臭氧完 全反应的流体状态。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 漂白纸浆的方法，其中依次用臭氧和二氧化氯处理所述纸浆，或者以相反的次序进行这两种处理，该方法的特征在于所处理的纸浆为稠度低于或等于约5%（重量）的所谓“低浓度纸浆”，在旋转搅拌器内混合臭氧与纸浆，其中当将臭氧注入纸浆时低速搅拌纸浆，从而获得流体纸浆，在旋转搅拌器壁纸浆的正切圆周速度低于或等于大约12米/秒但是大于或等于大约2米/秒，臭氧和纸浆之间的接触时间在1至20分钟之间，注入旋转搅拌器内的臭氧的量以每吨干的纸浆计为1公斤至20公斤，在使纸浆与臭氧发生反应的整个过程中，应使其保持在流体状态。

2. 按照权利要求1所述的漂白纸浆的方法，其特征在于输入臭氧与氧气的混合气体，优选地比例为氧气中含有3至20%（体积）的臭氧，氧气也与纸浆接触，其接触时间基本上与臭氧持续的时间相同并产生附加的和同时进行的去木质作用和/或漂白反应。

3. 按照权利要求2所述的漂白纸浆的方法，其特征在于回收氧气以便视具体情况而定用于循环。

4. 按照权利要求1至3中任一权利要求所述的漂白纸浆的方法，其特征在于引入纸浆内的臭氧和氧气的压力为1至15巴绝对压力之间。

5. 按照权利要求4所述的漂白纸浆的方法，其特征在于引入纸浆内的臭氧和氧气的压力为1至3巴绝对压力之间，优选在1.3巴至2.5巴绝压之间。

6. 按照权利要求1至5中任一权利要求所述的漂白纸浆的方法， 其特征在于切向圆周速度低于或等于9m/s，优选6m/s。

7. 按照权利要求1至6中任一权利要求所述的漂白纸浆的方法，其特征在于每吨干纸浆中臭氧的含量为2至10公斤。

8. 按照权利要求1至7中任一权利要求所述的漂白纸浆的方法，其特征在于引入纸浆中二氧化氯的含量以每吨干纸浆计为1至20公斤，优

选以每吨干纸浆计为2至10公斤。

说　　明　　书

用臭氧和二氧化氯漂白纸浆的方法

本发明涉及一种漂白纸浆的方法，其中所述纸浆依次经受臭氧和二氧化氯的作用，或者以相反的次序经受这两种作用。

过去，作为漂白剂之一的氯广泛用于漂白纸浆，尤其是所谓的化学纸浆。二氧化氯或次氯酸盐也是已知的既可除去纤维素内的木质素又可改进纤维素白度的漂白剂。一般而言，漂白剂的选择主要根据希望由所处理的纸浆制得的纸张类型来确定。例如，当使用所谓的牛皮纸浆来制备特白书写纸时，必须使用大量的漂白剂并且必须从那些功效更快和更具选择性的漂白剂中加以选择。无论使用何种类型的氯化漂白剂，在漂白过程中都产生有机氯产品，它们在用于清洗纸浆的含水溶液中几乎不可溶，在纸浆漂白的每一阶段都有大量有机氯产品从纸浆中随废液带走或被提取。纸浆中存在较低数量的有机氯产品。一般而言，当使用氯和当人们期望获得非常白的产品时，与所得纸浆的白度略低的方法相比，必须使用明显的更大数量的氯。

由于氯化废液的排放对环境有极其有害的影响，所以，在许多国家已制定法律规定如果没有完全禁止，也限制在纸浆漂白中使用氯和其衍生物，从而限制其后必须进行处理的含水洗液中有机氯化合物的含量。有机氯物质排放的下限值是这样定义的，用 t（吨）表示以每吨纸浆计可吸收的有机卤代物质或AOX的数量。目前，每吨纸浆的最大数量限定为 1 或 2 t，具体地由不同国家各自决定，但是，在今后几年内，以每吨所制备的纸浆计，将要求排放废液中的AOX含量低于0.5吨。

在漂白纸浆的过程中，已经使用一些解决办法来减少或除去有机氯产品。

最简单的方法是用非氯化的化学品，例如氧，过氧化物，如过氧化氢、臭氧、过乙酸及类似物来代替所使用的氯化化学品。然而不幸的

是，这些使用非氯化产品的漂白方法不可能使纸浆的特性，例如白度或粘度在合理价格下达到期望值。

其它用于减少有机氯化合物含量的可能性是通常在最初漂白阶段减少氯的使用量。已经提出了各种解决办法，例如在蒸煮纸浆阶段加大木质素的脱除，以及用氧脱除木质素。在进行适当提取阶段之前，这些处理有可能减少送往漂白车间的纸浆中木质素的含量。然而，这些处理不可能有效地减少漂白纸浆中有机氯化合物的浓度和不能使残留物的量达到足够低的数值。

其它可能性在于用二氧化氯代替氯，与氯相比二氧化氯是强氧化剂，则相对氯而言有可能用更少量（少于一半）就能脱除木质素。该种方法，缩写为DE，优选为DEDED在文献中是已知的，D阶段是用二氧化氯处理的阶段，E阶段是常规提取阶段。

有关这些不同处理更加详细地描述，可参考由J.B.Casey著的“纸浆和纸，化学和化学技术”，第三版第一卷，1980年，John Wiley & Son，纽约，第694至696页。

“亚硫酸盐”型漂白纸浆的实验方法也被刊登在1984年3月“纸浆和纸科学”期刊中，由F.Granum著的题目是“漂白化学品与漂白次序对亚硫酸盐纸浆的一些特性产生的影响”，第J.25或J.29页，其中描述了大量实验顺序，尤其指使用氧或臭氧的顺序，接下来是使用二氧化氯的顺序。

欧洲专利EP464157中公开了一种用于纸张制造的牛皮纸浆的漂白方法，该方法包括用纯或混合的二氧化氯漂白的过程，接着是用臭氧进行漂白的阶段，而没有中间提取阶段，接下来是作为第三阶段的碱提取，以及最终用二氧化氯漂白的第四阶段，该阶段是按此顺序进行的漂白方法的最后阶段。

加拿大专利CA2031850也公开了一种按照所谓的DZ顺序的纸浆漂白的方法，即首先用二氧化氯处理，接着用臭氧处理，在两个阶段之间没有中间提取阶段，在该方法中使两种化学品在漂白过程中在相互分离的时候注入。人们认为这种方法可减少AOX 的产生。然而，所有这些

已知实施例都是对首先用氧脱除了木质素的纸浆上进行的。

加拿大专利CA2031848也公开了一种与上述加拿大专利CA2031850相似的方法，但是它的顺序是任意的，即实际上描述了ZD或DZ的顺序。如所有实施例中所公开的那样，这里再次必须有用氧脱除木质素的最初阶段。

在这两个加拿大专利和在上述欧洲专利中，所有这些实施例都是以中等稠度的纸浆为基准计。

本领域技术人员通常认为如果在非常高速的混合器内进行混合，纸浆的稠度越高，用D和Z型的化学品处理的效率则越好。这就是为什么直到现在，这些方法都没有在低稠度纸浆即比中等或高稠度的纸浆含有更多水的纸浆方面进行开发。

然而，当前用低稠度纸浆操作的纸浆厂面临有许多问题。目前许多工厂用CD顺序进行操作，即首先用氯漂白的阶段，接下来是用二氧化氯（上述已提及的中间溶液）漂白的第二阶段，其中如上所述的方法在即将生效的AOX排放标准方面是不能令人满意的。在当前用低稠度纸浆操作的这些工厂中，所有使用的装置专用于低稠度纸浆，尤其指混合器、输送管线和中间储存设备的尺寸、和一般所有的生产装置。就当前已知的防止废液中AOX产品浓度过高的方法而言，为了使这些工厂转变，需要以中等或高稠度的装置装备这些工厂以达到如上标准。这意味着在这些工厂中必须用新的设备来代替所有现有的设备，即意味着上百万美元的投资。

因此当前不存在一种既产生较低数量的AOX，即每吨纸浆含有少于0.5吨的AOX，又使用低稠度的纸浆，即稠度≤5％的纸浆进行处理的方法。

本发明的一个目的是提供一种上述问题的解决办法。

本发明方法的特征在于所处理的纸浆为稠度低于或等于约5％（重量）的“低浓度纸浆”，在旋转搅拌器内混合臭氧与纸浆，其中当将臭氧注入纸浆时低速搅拌纸浆，从而获得流化纸浆，在旋转搅拌器壁纸浆的正切圆周速度低于或等于大约12米/秒，但是大于或等于大约2米/秒，

臭氧和纸浆之间的接触时间在1至20分钟之间，注入旋转搅拌器内的臭氧量以每吨干基纸浆计为1至20公斤，纸浆几乎在与臭氧反应的整个过程中保持流化状态。

优选将臭氧与氧气混合注入，优选比例为氧气中含有3至20%（体积）的臭氧，氧气也与纸浆接触，接触时间基本上与臭氧的持续时间相同并且产生补充和同时进行的去木质作用和/或漂白反应。

在搅拌阶段结束时刻回收氧气，过滤出不期望的杂质，并视具体情况而定返回到臭氧发生器的入口处。

优选使用在高于大气压力下输入氧气的臭氧发生器，从而一方面使臭氧发生器的产率最高，而另一方面由于后者的压力下降，从而在高于大气压力但低于15巴绝对压力下（优选为1.3巴至2.5巴的绝对压力），通常在1至3巴的绝对压力下获得氧气和臭氧的混合物。这样可将气体混合物直接引入纸浆，而不必在注入之前加压。

优选纸浆的正切圆周速度低于9米/秒和进一步优选低于6米/秒，在直径大约为1米的圆筒状搅拌器的情况下，它表示大约低于120转/分钟的旋转速度。

当在搅拌反应器内用臭氧处理的持续时间优选在2至10分钟时，每吨干纸浆所需的臭氧量优选在2至10公斤之间。对于二氧化氯而言，以每吨干纸浆计数量在1至20公斤之间变化，优选以每吨干纸浆计数量在2至10公斤之间。

因此，通过使用本发明的方法，易于获得以每吨所制备的干纸浆计AOX的量为0.1至0.2公斤的污水。不改变设计或使用CD或DC顺序的工厂，可简单地用输入上述用量臭氧的工厂代替输入氯的工厂。本发明其它显著的优点在于保持甚至加强了纸浆的机械性能。

旋转搅拌器或搅拌反应器指含有一个或多个叶片，优选圆筒型的搅拌器，在圆筒某一部分的圆周处进行测量，所述叶片可使全部液体（低稠度纸浆）以切向速度旋转，将此定义为纸浆的切向圆周速度。

在《化学工程》，1976年10月11日，第141至143页，题目为“搅拌器搅拌釜的混合速率”的文章中描述了搅拌反应器的常用特征。

本发明的其它优点在于不必使用中间贮器或闪蒸罐（例如：加拿大专利CA2031848），该贮器用于在混合器内将纸浆和反应剂混合之后倒入纸浆以继续使纸浆和臭氧之间进行反应，从而改善纸浆漂白效果。在Kvaerner 纸浆技术AB公司的题为“Kvaerner MC® 型混合器”的小册子第二页中认为采用专门为纸浆设计的混合器的纸浆进行适当的流化只能获得稠度约为10％或更多的纸浆（从而使纸浆的流变特性基本上与水相同）。由于这个原因，旋转速度必定大于约1800转/分钟，即对于直径大约为30cm的工业搅拌器而言，切向圆周速度大约在30m/s。混合器内纸浆和臭氧之间的接触时间最多10秒。此外，按照本发明的方法，在本发明的DZ顺序之前不必进行用氧脱除木质素的步骤。

在用二氧化氯处理前后进行臭氧处理的步骤。

当然，本发明的方法可用于其中只注入臭氧，而不注入二氧化氯的情况，或者可用于在任何一种使用上述任意已知的漂白剂进行漂白的阶段或顺序前后注入臭氧的步骤，包括其它与本发明相似或不同的用臭氧注入的阶段。

此外，通过此描述，假定搅拌器叶片的旋转速度与纸浆的旋转速度相差不大，尤其指壁上的速度（切向圆周速度），实际中可以发现纸浆内由于内部湍流引起的差异。

实施例1

在该实施例中，根据本发明在混合器内处理低稠度的未用氧气脱除木质素的软木牛皮纸浆的样品。首先通过加入2％的ClO_2用二氧化氯脱除纸浆内的木质素。然后将该样品分成两部分；将第一部分—样品A—，在清洗之后按照如下条件在Ep阶段进行处理：

NaOH 加料量：1.5%

H_2O_2加料量：0.25%

温度：75℃

时间：120分钟

稠度：10％

将第二部分—样品B—，在任何清洗之前，直接在如下操作条件下用O_3进行处理：

温度：50℃

压力：大气压

纸浆稠度：2.5%

O_2中的O_3浓度：10重量%

混合时间：6分钟

周边混合器的旋转速度：4.1m/s

注入O_3的量：纸浆中5kg/t或0.5%

O_3消耗的程度：95%

在反应之后，与样品A相同，将样品B进行清洗，然后进行Ep阶段。

与在DZ Ep处理之后样品A的Kappa值为5.6相比，在D Ep处理之后的样品B的kappa值则为3.4,这表明了在该条件下进行O_3处理的效果。

实施例2

在该实施例中，用O_2脱除木质素的牛皮桉树纸浆—Kappa 9.0，透明度为45.8% ISO 用于将按照DZ顺序在中等稠度下用常规高剪切混合（样品A）进行的O_3处理和在低稠度下用低剪切混合（样品B）进行的O_3处理进行对比。作为参考，按照D Eo D 顺序处理第一部分纸浆。作为参考的操作条件为：

D 阶段

温度：55℃

停留时间：45分钟

ClO_2加入量：1.3%（纯的ClO_2）

稠度：11%

Eo 阶段

温度：70℃

停留时间：125分钟

NaOH 加入量：1.3%

稠度；12%

氧气的压力：2 巴

最后的D 阶段

温度：70℃

停留时间：90分钟

ClO_2 加入量：0.6%（纯的ClO_2）

稠度：11%

参考样品的所得结果是：

在D Eo 顺序之后的Kappa: 0.9

在D Eo 顺序之后的白度：73.8% ISO

在D Eo D顺序之后的白度: 88.1% ISO

DZ Eo D的顺序

在两种情况下，依顺序加入ClO_2和O_3，在进行任何清洗之前，在第一步骤消耗完ClO_2之后加入O_3。

对于样品A，除了使ClO_2的量减少到0.48%以外，D步骤的条件与参考操作条件相同。然后在如下高剪切混合条件下加入0.4%（或以纸浆计为 4kg/t）的O_3：

O_3的压力：9巴

O_2中O_3的浓度：9.5重量%

纸浆稠度：11%

温度：55℃

周边混合器旋转速度：78m/s

除了在最后的D阶段使ClO_2的量减少到0.4%之外，按照与参考操作条件相同的条件进行后续步骤。所得结果如下：

在DZ Eo之后的Kappa: 0.9

在DZ Eo之后的白度: 79.2% ISO

在DZ EoD之后的白度：88.5% ISO

在低稠度下用ClO_2和O_3处理样品B；除了使ClO_2的量减少到0.45%和纸浆稠度减少到2.5%之外，其它D阶段的条件与参考操作条件相同。然后在如下低剪切混合条件下加入0.4%（或以纸浆计为 4kg/t）

的O_3:

O_3的压力: 2巴

O_2中O_3的浓度: 9.5重量%

纸浆稠度: 2.5%

温度: 55℃

周边混合器旋转速度: 11m/s

除了在最后的D阶段使ClO_2的量减少到0.4%之外，按照与参考操作条件相同的条件进行后续步骤。所得结果如下:

在DZ Eo之后的Kappa: 0.9

在DZ Eo之后的白度: 79.0% ISO

在DZ EoD之后的白度: 88.3% ISO

这些实施例清楚地表明采用与在中等稠度时具有至少相同功效的合适的流化条件下低稠度时，按照DZ顺序，可将O_3处理用于ClO_2步骤。这通过比较用于获得88% ISO 白度的不同ClO_2的量时ClO_2量的减少而反映出来。Dz Eo D顺序分别用中等和低稠度进行处理分别只需0.88%和0.85% ClO_2，而参考操作条件则需1.9%的ClO_2。