[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
D21C 1/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93121600.1

[45]授权公告日 1999 年 1 月 13 日

[11]授权公告号 CN 1041645C

[22]申请日 93.12.2 [24]颁证日 98.11.21
[21]申请号 93121600.1
[30]优先权
[32]92.12.2 [33]AT [31]A2382/92
[73]专利权人 沃斯特－阿尔潘工业技术公司
地址 奥地利林茨
共同专利权人 连津格股份公司
[72]发明人 沃尔夫冈·维扎尼
安迪斯·克劳斯切克 乔汉·舒斯特
卡尔·赖克内
[56]参考文献
US3532597 1970.10. 6
US3832279 1974. 8.27
审查员 44 11

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所
代理人 范明娥

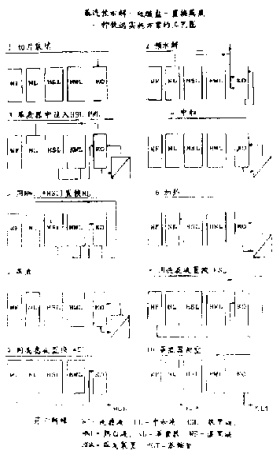
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 一种制造粘胶丝浆的方法

[57]摘要

本发明涉及一种由木质纤维素生产溶解纸浆的方法，在该方法中，首先用饱和蒸汽预水解半纤维素，并接着用硫酸盐－纸浆－蒸煮前的热黑液(HSL)及必要时添加新鲜白液(WL)的条件下不减压而中和生成的酸性反应产物，由此在蒸煮器中形成中和液。

以新鲜白液(WL)形式存在的脱木素所要求的碱量添加后，必要时与置换中和液(NL)相结合并调节温度，用或不用温度梯度进行蒸煮，在达到所需分解度时，通过用冷碱洗滤液置换热黑液(HSL)结束蒸煮，同时从粘性木素分解产物中分离出纸浆。



权 利 要 求 书

1. 一种由木质纤维素按蒸汽预水解－硫酸盐(硫酸盐法)－置换蒸煮法而制备粘胶丝浆的方法，其特征在于，在用饱和蒸汽预水解之后，用蒸煮前的热黑液(HSL)及添加的新鲜白液(WL)注入蒸煮器中，并因而中和水解产物，由此在蒸煮器中生成中和液(NL)，以新鲜白液(WL)的形式供应蒸煮中脱木质素所需的碱量，其中置换部分NL量，用或不用温度梯度进行蒸煮，并通过用碱性洗滤液(WF)置换蒸煮液而结束蒸煮，由此洗出已溶解的纤维材料中的碱溶性木质素，冷却从蒸煮器中排出的丝浆。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于，在蒸汽预水解期间经外管道由蒸煮器底部循环预水解液。

3. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，对于各原料和所需最终产品最好在蒸汽预水解之后将具有一种温度下的蒸煮前的HSL装注入蒸煮器中，其预水解温度如为130℃－190℃，则该温度高于或低于所需温度50℃。

4. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，通过加入新鲜碱液(WL)以调节HSL，蒸煮器完全装满后pH值大于9。

5. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，通过向HSL混合WL和/或HSL在装入蒸煮器前调节NL的pH和温度。

6. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，在蒸煮器的顶部注入HSL。

7. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，在蒸煮器底部注入HSL。

8. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，通过用WL与HSL相结合，置换部分或全部量的NL以进行加热或蒸煮开始时所要求的温度升高和活性碱。

9. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，通过WL与HSL相结合，由上至下进行NL的置换。

10. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，通过WL与HSL相结合，由下至上进行NL的置换。

11. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，按干燥木质纤维素计算，18 - 28 % NaOH的活性碱量、温度为140 - 185 ℃，包括加热时间为40 - 80分钟的蒸煮时间进行蒸煮。

12. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，用随蒸煮时间升高的温度梯度进行蒸煮，其中根据原料和最终产品，随蒸煮时间的线性温度上升或在蒸煮开始时调节比结束时略高些，或是温度升高开始后用恒温蒸煮至结束。

13. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，通过用WF置换HSL而结束蒸煮，已分解的纤维材料的碱性溶解的木质素，不再进行缩合反应并且将纤维漂白的蒸煮器排空的温度降到100 ℃以下。

14. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，用WF由上至下进行HSL的置换。

15. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，用WF由下至上进行HSL的置换。

16. 根据权利要求4的方法，其特征在于，所述pH值为10 - 12 。

说　明　书

一种制造粘胶丝浆的方法

本发明涉及一种按蒸汽预水解硫酸盐(硫酸盐法(Kraft))置换蒸煮方法而制备粘胶丝浆的方法。

粘胶丝浆是纤维，它被用于制造人造纤维、玻璃纸、羧甲基纤维素、硝化纤维素、乙酸纤维素、纺织纤维以及特殊用纸。粘胶丝浆所具有的特征是α－纤维素的纯度高和含量高。

粘胶丝浆具有高含量的α－纤维素、低含量的半纤维素、木质素、灰分和浸出物。在溶解过程中除去半纤维素是特别困难的，因为戊聚糖对碱和酸的抵抗能力几乎与纤维素本身相同。通过在 18 % NaOH 中溶解纤维素来测定α－纤维素含量。α－纤维素是不溶解于 18 % NaOH 的纤维素部分。β－纤维素是在适当稀释在 18 % NaOH 溶液中并酸化时沉淀的纤维素部分。γ－纤维素是在 18 % NaOH 中溶解而在中和溶液时不再沉淀的部分。可粗略地定义为，α－纤维素表示在一般植物中存在的纤维素，而β－纤维素表示在化学分解中分解的纤维素的量和γ－纤维素表示剩余的半纤维素的量。

根据最终产品的要求α－纤维素含量不同。例如对于人造纤维来说，88～91 %α－纤维素含量足够了。但是，用于乙酸纤维素、硝化纤维素或其它衍生物的粘胶纸浆必

须含有更高的α－含量，而且最低α－含量为94～98％和1.5％以下半纤维素。一般由棉绒制造用于炸药目的的硝化纤维，在此情况下要求α－含量超过98％而半纤维素含量几乎是0％。

与纸用纸浆(其中由于强度原因，要求高半纤维素含量)相反，应除去粘胶丝浆中的半纤维素。在人造纤维生产中例如在黄原酸化反应中木聚糖与CS_2反应，并且与纤维素本身一样迅速，导致CS_2的高消耗。其它半纤维素反应比纤维素慢，并在过滤时造成困难。

众所周知，粘胶丝浆主要是按亚硫酸盐法制造的。在一步法中尤其要考虑酸性亚硫酸盐法，这是因为其半纤维素的快速水解以及良好的脱木质素速率。当然还可使用两步或多步亚硫酸氢盐法或中和亚硫酸盐方法。

一般对亚硫酸盐溶解法的描述如下：它基本上以间歇式蒸煮即间歇地进行。在酸性亚硫酸盐法中蒸煮温度范围为135℃，在亚硫酸氢盐法时是160℃。随着加热分解，溶液到最佳蒸煮温度，提高蒸煮器中的SO_2气体压力，在适当的时刻放掉过剩的SO_2。分解总共需要大约6～8小时。

确定最终生产质量和产量的基本参数是硫化度、pH和温度。碱的种类也有影响，特别是在切碎片中对分解化学制剂的分散速率有影响。通过酸性水解糖基化的化合物主要进行半纤维素、尤其是木聚糖和甘露聚糖的分解。从丝浆中分离出分解的半纤维素和分解溶液。分解的纤维素(β－纤维素)须通过接着的碱性处理而除去。

粘胶丝浆中的纤维素的DP基本上比纸用纸浆的低。其条件是通过脱除半纤维素所要求的酸性，因而也分解了部分水解的纤维素。较低的DP就会使对于具有高强度要求的应用领域例如“高强度人造纤维芯”不能使用亚硫酸盐粘胶丝浆。

由于树脂含量高，而使一步亚硫酸盐法不能分解针叶树例如花旗松，落叶松和大部分松树类。树脂含量特别是包含在木材心区，因此在许多情况下可考虑用该方法分解锯木，因为这里主要涉及的是树皮树心间的白木质。由于这种原因在实践中使用两步或多步法。在此情况下，一般第一步的酸性低于第二步。因此在第一步中对木质素进行磺化，而在第二步抑制木质素的再缩合，其中主要是分离半纤维素。

亚硫酸盐分解是用不同的碱即钙、钠、铵和镁而进行的。

亚硫酸钙法因化学品回收困难已不再使用。亚硫酸镁法用于制造粘胶丝浆，这是因为化学品回收分布单一。在多步亚硫酸镁分解法中，在第一步使用酸性pH。此外，在亚硫酸镁法中分解条件尽可能与已知亚硫酸钙分解的条件相同。

用亚硫酸铵分解可以使蒸煮化学制剂更快浸透进切片并由此在已知情况下比亚硫酸钙方法缩短了加热时间，但是该方法具有许多严重的缺点，例如提高腐蚀，由于生成氮气而在分选中增加了泡沫问题，同时降低了丝浆的白度。在工业中盛行的方法是亚硫酸钠分解法，这从50年代

起就开始使用。其中之一是例如 Rauma - Repola 法，在芬兰从 1962 年起就开始运用。它是三步法并施用于松木中。第一步是亚硫酸氢盐步骤，在 pH 3～4 下浸透切片。第二步相当于常规的亚硫酸盐分解，其中添加 SO_2 并测定丝浆的粘度。在第二步结束时排出 SO_2。在第三步中添加碳酸钠以中和蒸煮碱液。根据温度和 pH 条件制备 α - 纤维素含量为 89～95 % 的粘胶丝浆。

1960 年起运用的 Domsjo 法是一种两步法，使用该法粘胶丝浆的得率很高。第一步是在 pH 4.5～6 下进行，第二步相当于常规的酸性亚硫酸盐分解。第二步的 pH 是通过加入 SO_2 - 水而调节。在第一步中 pH 4.5 达到的得率在相应低的分选损耗情况下比一步法高 2 %。在 pH 6 时得率提高了约 4～5 %，更确切地说提高到 29～35 %，当然提高了高含量葡甘露聚糖的费用。在上述方法中，该方法高的收率在于 α - 纤维素含量；在一步法中收率为 83～89 % 而两步法中为 85～90 %。通过用稀释的碱在升温下后处理物料或用浓碱于室温下处理物料后并进行酸处理以降去剩余无机物，虽然相应地降低了收率，但提高了 α - 纤维素含量。

通常，在其一步法中，硫酸盐(硫酸盐法)分解法不适合于制造粘胶丝浆。使用该法仅能得到 84～86 % α - 纤维素。而且延长蒸煮时间或提高蒸煮温度也不能达到该目的。这只能加剧纤维素的分解，所谓的“剥离反应”，是通过化合物中葡糖苷键合的碱性水解作用而发生。与酸性预处理 - 所谓的预水解 - 相结合，采用该碱性分解法可由所

有用于制造丝浆的普通原料中生产高质量的粘胶丝浆。按该方法加工的许多粘胶丝浆工厂，其中预处理时使用有或没有添加外加酸的水进行预水解。

与反应温度有关的酸度是该预处理的决定性因素。无机酸的添加减少了时间或降低了水解所需的温度。在用水介质处理木质纤维素时由半纤维素的乙酰基产生有机酸，尤其是醋酸，因此不加酸 pH 值从大约 3 ～ 4 降到 1 。在富含木聚糖的木质纤维素如阔叶木情况下，由于乙酰基含量高，而使 pH 能进一步下降。添加无机酸尤其盐酸加速了水解反应，但增加了缺点，尤其在腐蚀和工艺成本方面。当木质素和半纤维素水解的可缩合的反应产物发生再缩合时，预水解的水解反应条件影响粘胶丝浆的收率和质量，也影响脱木质素反应和分离半纤维素的进一步分离。这尤其在预水解的苛刻水解条件时和在高木质素含量的原料如针叶木情况下出现。

针叶木的预水解硫酸盐粘胶丝浆在漂白前 α - 纤维素含量可达 95 ～ 96 %，当然其中总还含有约 3 % 木质素和 2 ～ 3 % 木聚糖。阔叶木一般含 95 % 以上的 α - 纤维素、1 % 木质素和 3 ～ 4 % 木聚糖。木聚糖一般在漂白期间通过冷碱后处理而得到。这当然增加了方法步骤的费用。

预水解硫酸盐法可分解所有常用的制造丝浆的原料，基本上达到较高的 α - 纤维素含量、基本相同的纤维素分子量分布以及较高的 DP 值。然而，与亚硫酸盐法相比，其缺点是收率降低，在漂白前一般只有 28 ～ 30 % 。

基于已知的缺点不具有工业价值，下面简要叙述几种方法：

Sivola 法基本上代表酸性亚硫酸盐分解，接着通过用热碳酸钠而后纯化。对于具有可与预水解硫酸盐分解相比的α－纤维素含量和纯度的丝浆来说要求具有下述条件：170 ℃，1－3 小时分解时间，得到 pH 为 9～9.5，在具有碳酸钠的碱性步骤中化学制剂的剂量为 150～240kg/吨，此外在碳酸钠蒸煮期间在丝浆中必须保持 0.5～1 % SO_2，以达到足够白度的浆料。第一步是在 125～135 ℃用 3 小时或更多时间进行处理。

虽然已知预水解 Soda－Antrachinon 蒸煮比硫酸盐蒸煮时间更长，然而可能是由于不同的费用和质量原因而未实施。其得率低，木质素剩余含量相当高，纯度低以及α－纤维素的 DP 低。后处理漂白中为除去剩余量木质素和半纤维素，需要的漂白化学制剂(以氯计算)比预水解硫酸盐法多 1.7 倍。其它经济上的缺点在于添加 0.5 % 蒽醌(Antrachinon)，该化学制剂提高了附加费用。

制造粘胶丝浆的有机溶解法正待开发。与目前常用的亚硫酸盐法和硫酸盐法相比，目前还在实验室试验的该方法直到现在所涉及的α－纤维素含量和脱木质素程度以及尤其是涉及经济的主要优点还未得到证实，它受到必不可少的有机溶剂回收的决定性影响。

可以概括地说，制造粘胶丝浆的已知方法不同程度地存在着严重的缺点。预水解硫酸盐法中可以分解所有常用的木质纤维素，得到具有高α－纤维素含量的高纯度纤维

素，它具有很均匀的分子量分布和高 DP．当然与亚硫酸盐法相比缺点是得率低(与 30 - 35 %相比是 28 - 30 %)。粘胶丝浆的生产成本基本由原料成本和能耗来决定。其它未来的决定因素是环境相容性。在许多地区关于废水值例如 AOX、BOD、COD 已有很严格的规定。而在几年前每吨丝浆 6 公斤 AOX 是可以接受的，必需由此得出，在不久的将来该值是 0.5 公斤或甚至是零。这同样适合于保持空气清洁的要求。所有污染(即在随后产生的用于制造纤维材料的原料中没有 α - 纤维素)对化学制剂消耗、废水和空气污染有很大的影响。

对于用蒸汽预水解和接着蒸煮以制造粘胶丝浆，人们已做了一系列科学试验，例如 I.H.Parekh, S.K.Sadani 和 S.K.Roy Monlik 的“桉树(terticornis)杂化物的溶解级纸浆”。以不同的方法分离所生成的水解产物，以使用并已证实在随后的蒸煮时对纸浆质量的有害影响减少。在 H.Sixta, G.Schild 和 Th. Baldinger 于“Das Papier”，Heft 9/92，527 - 541 页关于“山毛榉木的水预水解”著作中详细地概述了这些困难，基于这些困难，这些可能的生产丝浆的预水解方法从技术上讲是不可应用的。

因此，在提高得率、降低能耗和化学制剂的消耗并在废水和废气方面减少环境污染的同时，生产粘胶丝浆的改进方法或新方法必须考虑到质量标准；至少相当于水预水解硫酸盐法的丝浆。

本发明根据所提出的任务，开发了一种由生产纸用纸浆的常用的木质纤维素制造粘胶丝浆的节能方法，已证明

在蒸煮器排出料中含高α－纤维素含量和低木质素含量并具有高粘度和高得率，在其后续的水洗、分选和漂白的进一步加工中，要求技术费用低，使用较少的漂白化学制剂，由此表明与传统的方法相比，该方法具有产品质量高和成本低的优点。

相应地所提出的任务不采用亚硫酸盐法。如上所述，亚硫酸盐法只分解某些木质纤维素，例如不常用的木材类如松木，由于要求提高的蒸煮温度和酸度，得到的纤维素粘度低，两步法蒸煮后α－纤维素含量不超过85～90％，一次漂白后最多达95～96％，得率只有29～35％，并且最终产品的应用受到限制，它不适合于例如“高强度人造纤维芯”。

由于脱木质素程度很低的重大缺点，已知的水预水解硫酸盐法除了得率低外(总是28～30％)，还有在预水解和蒸煮中的能耗高和在漂白中的化学制剂消耗大的缺点，这是由水预水解造成的。粘胶丝浆制造商LENZING AG的H.Sixta等人于1992年9月发表的文章中针对这些问题写道：

“通过产生难以控制的付反应限制了预水解。除了所希望的水解不完全反应外出现下述反应：这些反应取决于温度和时间，它能持续地妨碍预水解中的反应过程和随后的在分解和漂白中的脱木质素反应。该重要的付反应，戊糖脱氢成糠醛，是不希望的分子间和分子内缩合反应的基础。由此生成的树脂状化合物，由水相排除了持久的反应并沉积在存在的表面上。在切片上这种物料的沉积影响了

分散控制的物质交换。这导致在相界层增加树脂沉积，结果增加了在分解和漂白的脱木质素反应的困难，降低了得率、降低了生成丝浆的洁净度和纯度。在目前的生产中，这种树脂沉积因结块和阻塞带来了很大的问题”。

对于大规模生产丝浆技术不使用蒸汽预水解。因为除了相似的结壳和阻塞问题外，将导致产品质量低。因此在上述引证的文章中 Sixla 等人写到：

“为降低预水解液蒸发时出现的高能耗，进行实验，将流比降低到纯蒸汽－预水解(流比 1: 1 至 1.5: 1)。但是，遗憾的是，技术上很简单且完美的方法对丝浆质量产生了大的负作用。 Havanek 和 Gajdos(尤其用山毛榉和松树)的研究表明，认为蒸汽预水解是使丝浆有高的卡伯值、漂白质量差、低耐碱性和反应性的唯一原因。研究本身证实蒸汽预水解对生产丝浆有负影响”。

树脂类物质沉积在所有可供使用的表面上，由于结块和堵塞给正在进行的生产带来了很大的问题，其结果因净化操作而使生产中断。用蒸汽处理木质纤维素产生糠醛也是已知的。在此，还证明了经酸性环境的蒸汽处理后纤维素的质量变低。将生成的糠醛剩余物(添加原料的 60 ～ 70 %，该原料基本上由纤维素和木质素组成)烧掉或存放。

因此本发明的任务是，克服不希望有的副产品所带来的问题以及克服蒸汽预水解影响最终产品质量的严重缺点，本发明方法步骤的能学和方法技术的优点，是具有节能和节约漂白化学制剂、并结合延长置换蒸煮的优点。

通过例如蒸汽洗涤或水洗涤显然是不能达到除去干

扰的反应产物的目的。由此，例如不能抑制再缩合反应和减少沉积。此外进行这种中间步骤要损耗很大的能量。

我们意外地发现，不分离预水解的反应产物，而将在蒸煮前的HSL和WL注满蒸煮器，而结束预水解并在特定条件下，结合进一步蒸煮(“补充脱木质作用”)而进行后续的硫酸盐－置换技术，由此解决上述各种问题并结合了延长置换蒸煮的优点，这是本领域技术人员根据广泛的研究和生产结果不能预料的。

因此本发明的主题是按蒸汽预水解硫酸盐(硫酸盐法)置换蒸煮法由木质素纤维素制造粘胶丝浆的方法，其特征在于，用饱和蒸汽预水解之后，用蒸煮前的热黑液(HSL)注满蒸煮器并中和水解产物，因而HSL成为中和碱液(NL)，在蒸煮中为了脱木质素，要求的碱量以新鲜的白碱液(WL)形式供给，需要时排出部分量的NL，使蒸煮以具有或不具有温度梯度形式进行，通过排出含碱性洗滤液(WF)的蒸煮碱液(HSL)而结束蒸煮，洗去已分解的纤维材料的碱性溶解木质素并冷却从蒸煮器排出的丝浆。

附图说明：

图1是本发明方法的流程图。

图2是本发明实施例1的流程过程。

图3是本发明实施例2的流程过程。

图1中表示以间歇式方法过程形式的该方法的优选实施方案。当然连续方法过程(除预水解外)同样是可行的或可预料的。在间歇式方法过程中，将该方法分成9步。切片的蒸汽预水解和蒸煮是在一个和同一个蒸煮器(KO)中

进行。对于要中和蒸汽预水解的水解产物和要进行蒸煮的碱液需要至少 4 个贮存器，而且，用于调节中和和蒸煮所必需的碱液的热白液(HWL)，用于由已结束蒸煮的热黑液(HSL)，用于中和碱液(NL)，它是通过吸收来自 HSL 的蒸汽预水解的水解产物而形成的，并在热回收后由 NL 贮存器直接导入蒸发装置(EDA)和附加的碱液蒸馏器以回收化学制剂和所产生的能量，以及用于来自原浆洗液的碱性滤液(WF)，并用它结束蒸煮，从蒸煮器排出 HSL，并将蒸煮物的温度冷却到 100 ℃以下，将在 WF 置换 HSL 结束时产生的温黑液输入一特定热回收罐中，紧接着输入 EDA 中。

本发明方法的优选实施方案的方法步骤详细操作如下：

1. 切片装填：

在纸浆制造常用技术例如用一台 Svenson 蒸汽装填机相应地将一般尺寸和质量的切片装入一般结构的间歇加工蒸煮器(槽式蒸煮器)中。向其中通入蒸汽，该蒸汽是在由蒸煮液(HSL)能量回收时产生的。

2. 预水解：

将切片和蒸煮器加热到 130 ° ～200 ℃，优选 130 ° ～190 ℃，最好 155 ° ～ 175 ℃的所需预水解温度。向其加入由能量回收产生的新鲜蒸汽和来自 NL 的加压储存器的降压蒸汽，其温度只比预水解的低一点。根据原料入口湿度、原料入口温度、水解温度和加入的蒸汽，加热 30 至 120 分钟。用饱和蒸汽进行水解并根据原料、最终产品质量和预水解温度持续 15 至 60 分钟。优选在蒸汽预水解过

程中经蒸煮器底部的外管道循环泵入预水解液。

3. 用 HSL 和 HWL 灌注蒸煮器：

为了结束预水解，中和预水解产物，用所要的高压，必要时在混合热白液(HWL)下将蒸煮前的 HSL 泵入蒸煮器。蒸煮器用碱液充满。中和所需的条件，即温度和 pH 可通过进入蒸煮器前的 HSL 和 HWL 的相应条件来调节。根据蒸煮器容量和泵速，蒸煮器的灌注需要 5 至 30 分钟。

一般蒸煮器的灌注是在不分离预水解期间所形成的气态和水蒸汽挥发的反应产物。例如按标准工业技术方法为获得产物如糠醛、醋酸和甲醇，分离是不影响本发明制造粘胶丝浆的合适方法步骤、并且不影响最终产品质量，然而带来了问题如结块和阻塞，由有关的蒸汽预水解的文献和由工业生产糠醛中在木质纤维素水解处理时使用或不使用无机酸添加剂都是已知的。

4. 中和：

为均匀和完全地中和预水解的所有酸性反应产物，蒸煮器中的碱液经外部安装的泵热交换器部件经顶部和底部蒸煮器滤器循环泵入，经热交换器可补充温度控制。

中和的 pH 值应大于 9，优选为 11 。一旦达到 pH 和温度所需的中和条件，立刻进行下一工艺步骤。一般控制中和条件需 5 至 20 分钟。

5. 用 HWL 置换 NL

为了排出预水解的部分中和的预水解产物和为调节活性碱和必要时调节温度的蒸煮条件，通过 HWL 置换出部分量的 NL 。HWL 可从蒸煮器的顶部或底部注入。在本

发明方法优选实施方案中，置换从上至下进行。在以该方向置换时，运转过程均匀并能源较经济，这是因为 HWL 的密度比 NL 的低，与由下至上的置换相比较 HWL 和 NL 的混合较少。如果 HWL 的温度比 NL 高，则在这种情况下，该影响仍然是强烈的。

置换的 NL 部分量，经作为中间设备的 NL 贮存器和经过热交换器将热传递给工艺碱液、尤其是 WL，或者用在碱液回收蒸馏器中附加燃烧所产生的热水输入蒸发装置(EDA)，NL 部分量的多少取于原料、最终产品和中和液的控制。置换量从 0 至 100 %，在不置换时，将中和与控制条件结合起来，在工艺步骤 3 中通过控制所供给的 HSL 和 WHL 的相应量和温度来调节加热和蒸煮的条件。置换 NL 仅在有少量半纤维和浸出物如棉绒或亚麻的原料时才考虑。一般置换 NL 的三分之一或三分之二。在含有高的半纤维素和浸出物含量以及对最终产品纯度有高要求的情况下置换才可能是有益的，NL 的总量要补充。在置换 NL 部分量很大的情况下，最好结合使用 HWL 和 HSL，以调节在蒸煮器中蒸煮所要求的活性碱量。

6. 加热

通过经外部安装泵热交换器部件循环泵入碱液使其加热到所需的蒸煮温度，其中进入蒸煮前由 HSL 或 NL 的热量或由新鲜蒸汽传递热。加热时间可有很大差别。如果在中和(步骤 4)中或在用 HSL(+ HWL)置换 NL 时，所有开始蒸煮的参数已确定，则加热时间可以是零。在另一极端情况下，在中和和必要时的部分量 NL 置换之后，如果蒸

煮开始条件已确定并且用升高的温度梯度进行蒸煮，则加热随着蒸煮时间而升高，在此情况下，在温度达到最高时结束蒸煮。

7. 蒸煮：

在蒸煮期间，经外部安装的泵－热交换器部件循环泵入蒸煮碱液，其中经新鲜蒸汽将需要的热供给热交换器。蒸煮温度为 140 ～ 180 ℃，在常用木材类和最终产品情况下，一般在 150 ～ 170 ℃之间。根据加热和工艺实施类型，蒸煮时间可由几分钟持续到 3 小时。

8. 用洗滤液(WF)置换 HSL：

通过用来原浆洗涤液的冷碱洗滤液置换蒸煮液(HSL)结束蒸煮，其中将分解的浆料冷却到 100 ℃以下，并通过碱洗过程从粘附的木质素和其它不希望的溶解产物中分离粘胶丝浆。

可由上或由下供给 WF，按照本发明的方法优选由上置换。由于蒸煮液(HSL)和 WF 的密度不同，在步骤 5 中特别明显地表明了所提出的优点。

在 HSL 贮存器中进行 HSL 的置换，只要达到温度，并由此通过与 WF 混合而减少置换碱液的干物质含量。蒸煮器分出的碱液由于其温度低被称之为温黑液(WSL)。

9. 用 WF 置换温黑液(WSL)：

用 WF 连续地置换蒸煮液。将置换液导入 HSL 贮存器中，以使 HSL 体积达到下一步的蒸煮所需体积，并且置换液的温度相应于蒸煮液温度。然后被供入 NL 或 WSL 贮存器中。在 EDA 的热交换和碱液回收后供给 WSL 。

当蒸煮物料达到接近低于 100 ℃的温度时，结束置换。一般要求工艺步骤 7 和 8 的置换是蒸煮器中液体量的 1.2 倍体积。

10. 蒸煮器排空：

在丝浆生产的实际的冷吹法之后进行蒸煮器的排空。此外，用洗滤液将浆料稀释到大约 5 %的浓度，并通过蒸汽压力或空气排空或是经泵而卸出。对于本发明方法优选的是泵出漂白的纤维的方法。

与目前已知最好的现有技术－多步亚硫酸盐法和水预水解硫酸盐法－相比，用本发明的方法达到下述主要优点：

α－纤维素含量明显高于亚硫酸盐法并等于或优于硫酸盐法。

丝浆的纯度明显高于亚硫酸盐法并等于或优于硫酸盐法。

丝浆的强度和粘度基本上完全高于亚硫酸盐法并在相同 α－纤维素含量和相同纯度时高于硫酸盐法。

蒸煮的最终产品得率(进一步处理如漂白之前)和 α－纤维素得率等于或高于硫酸盐法。

在相同 α－纤维素含量时进一步处理后最终产品的得率明显高于亚硫酸盐法。

在蒸煮的最终产品中 α－纤维素成分(进一步处理如漂白之前)等于或高于硫酸盐法并基本上完全高于亚硫酸盐法。

与水预水解硫酸盐法相比，结合了硫酸盐蒸煮置换技

术的蒸汽预水解可使包括附属设备如化学制剂回收在内的总的蒸煮工艺的蒸汽节省约为 50 - 60 %，就是说，基于相同量洗涤的丝浆、相同的 α - 纤维素含量(约 96 %)，本发明相应的方法仅用目前常规硫酸盐法所用能量的 40 - 50 %。

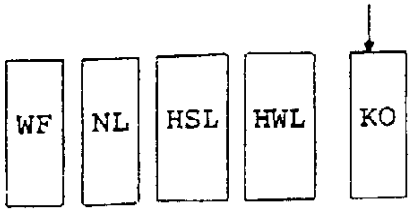
通过下述实施例 1 和 2(见图 2 和 3)说明本发明。

说 明 书 附 图

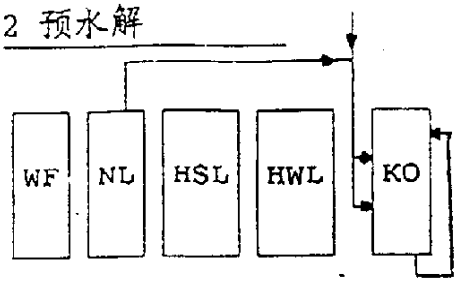
蒸汽预水解－硫酸盐－置换蒸煮
一种优选实施方案的工艺图

图 1

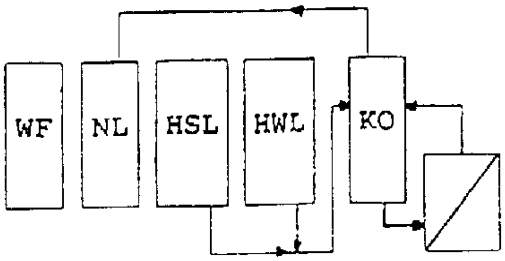
1 切片装填



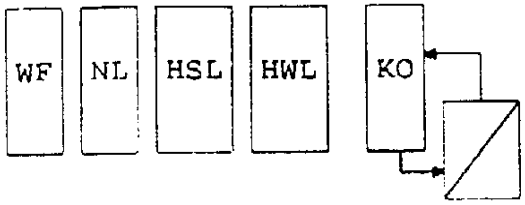
2 预水解



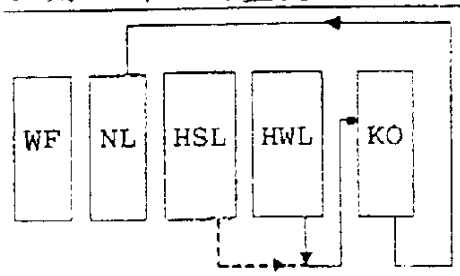
3 蒸煮器中注入HSL HWL



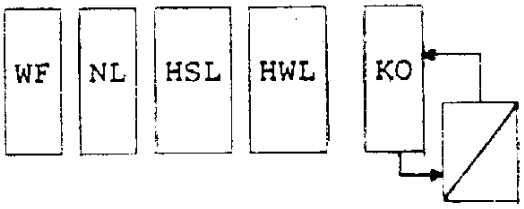
4 中和



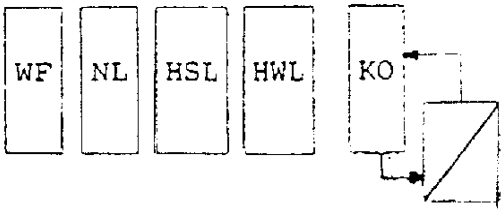
5 用HWL(+HSL)置换NL



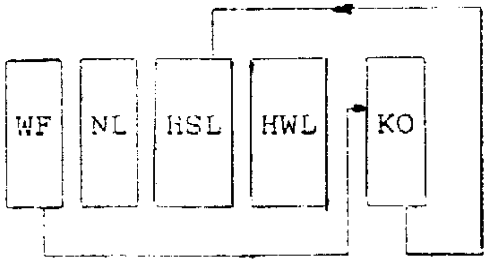
6 加热



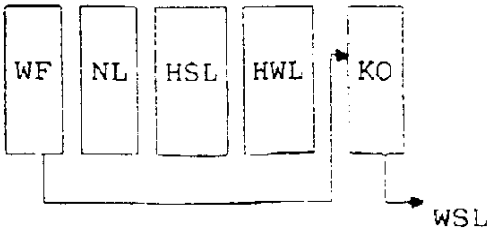
7 蒸煮



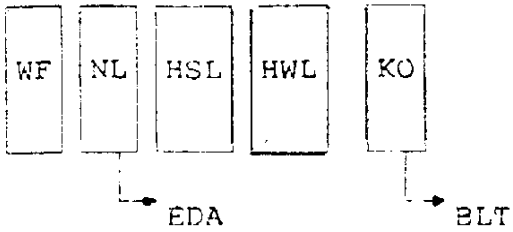
8 用洗滤液置换 HSL



9 用洗滤液置换 WSL



10 蒸煮器排空



符号解释：WF = 洗滤液，NL = 中和液，HSL = 热黑液，
HWL = 热白液，KD = 蒸煮器，WS = 温黑液，
EDA = 蒸发装置，BLT = 蒸馏釜

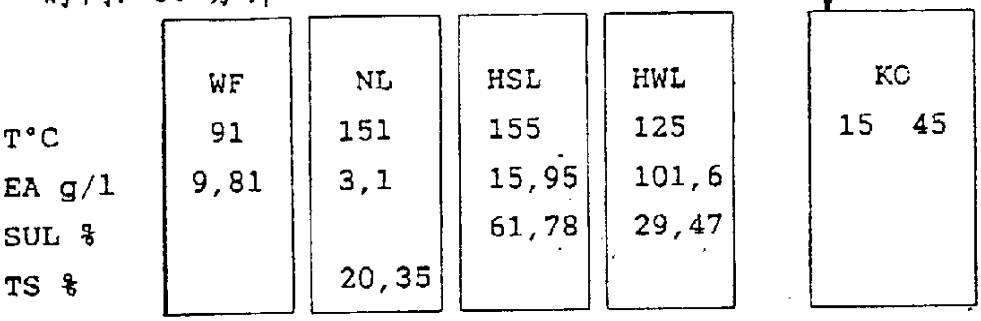
实施例1

图 2

1 切片装填

时间: 30 分钟

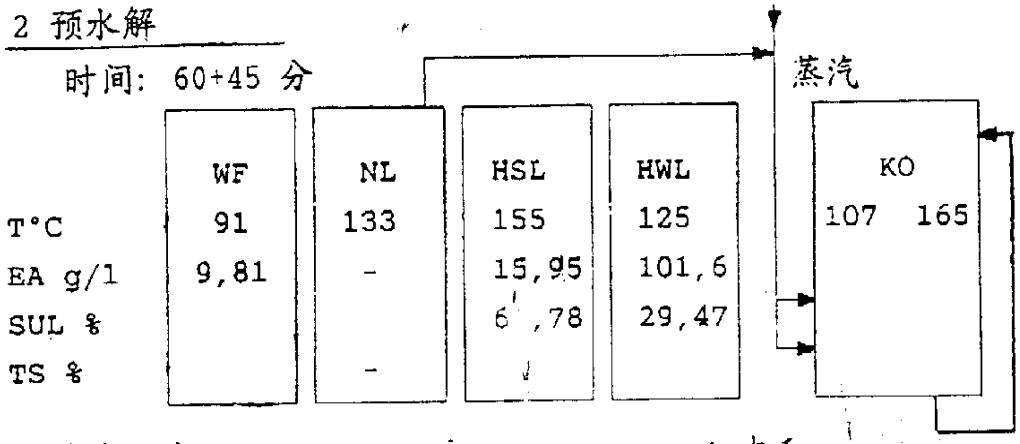
干燥的切片555公斤



2 预水解

时间: 60+45 分

蒸汽

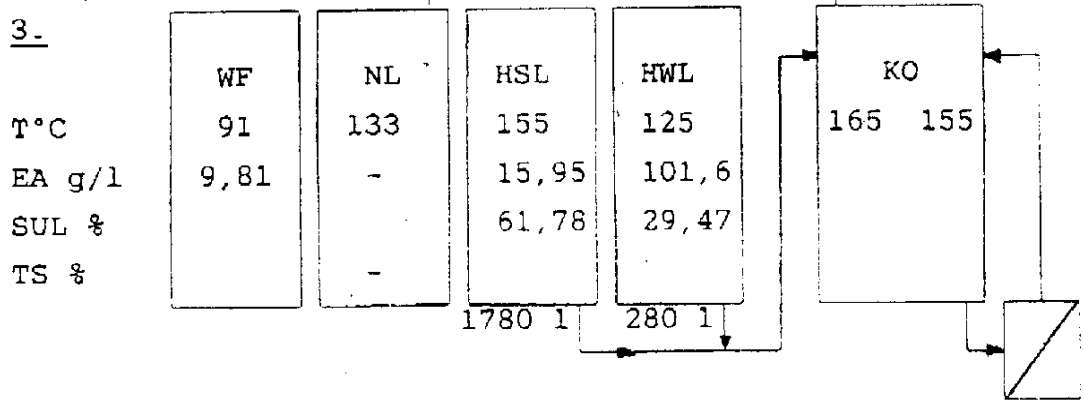


3 蒸煮器中注入 HSL HWL

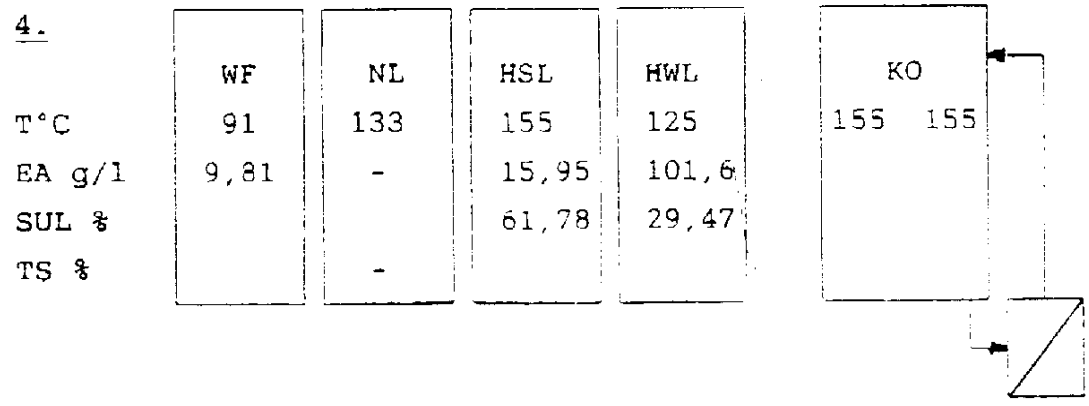
4 中和

时间: 25 分钟

3.

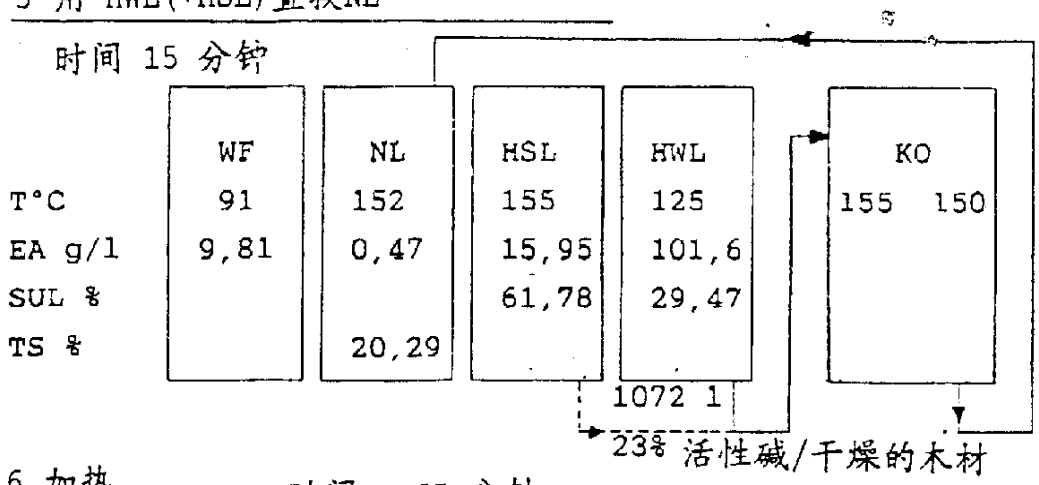


4.

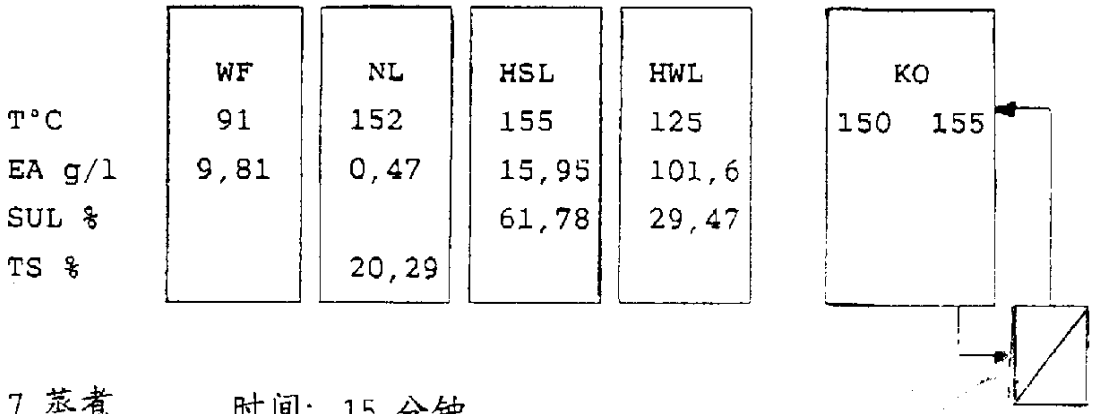


5 用 HWL(+HSL)置换NL

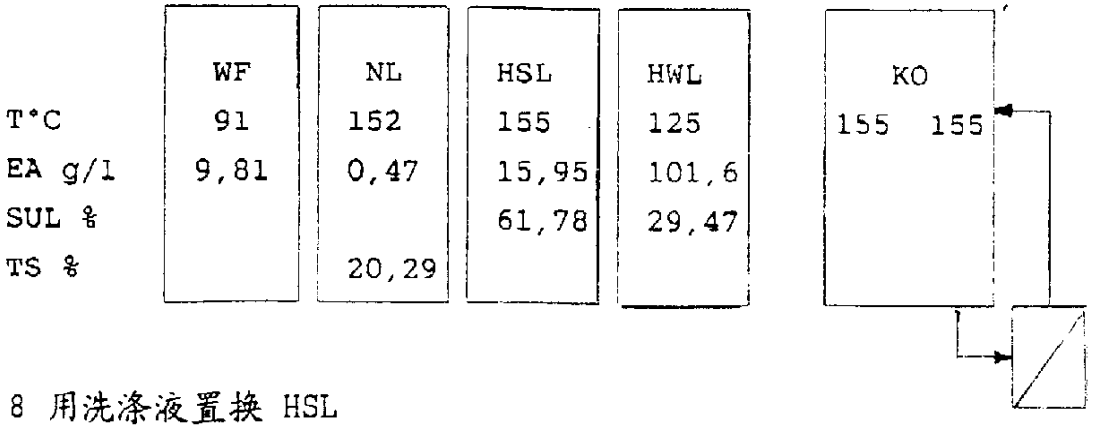
时间 15 分钟



6 加热 时间: 65 分钟

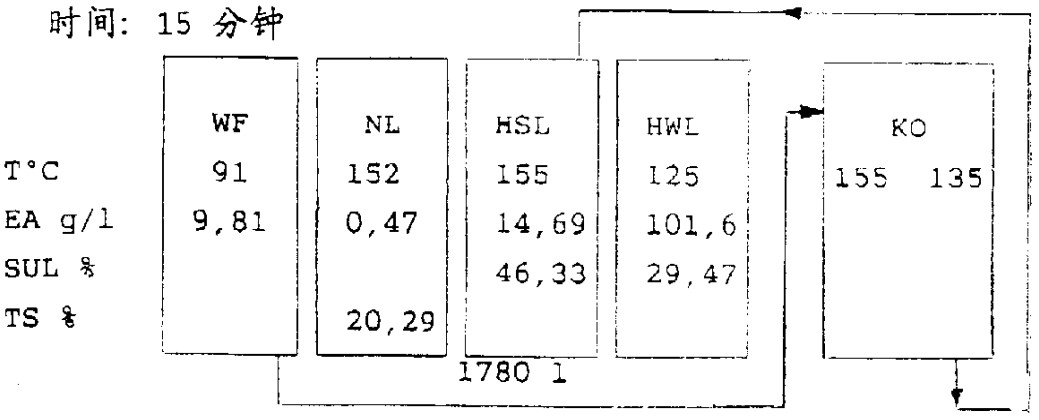


7 蒸煮 时间: 15 分钟



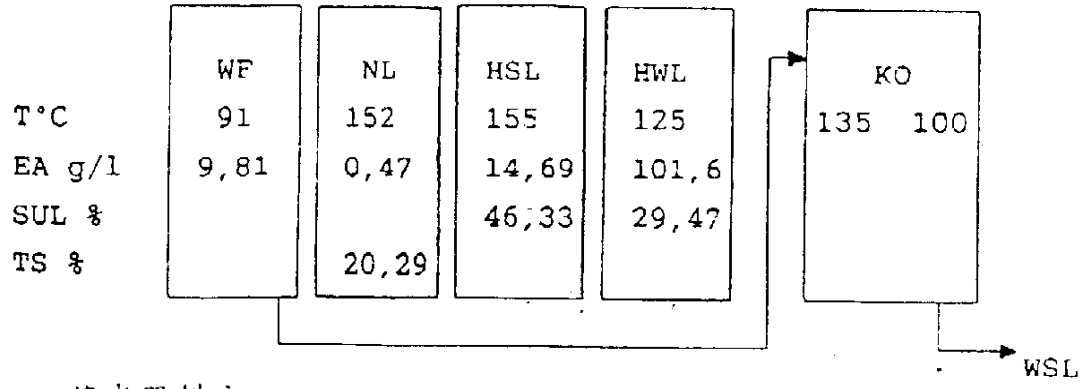
8 用洗涤液置换 HSL

时间: 15 分钟



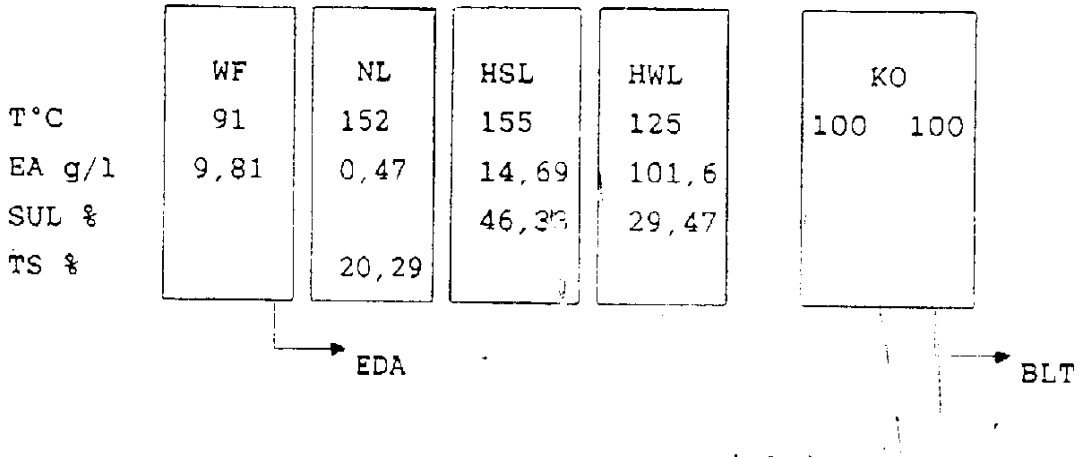
9 用洗涤液置换 WSL

时间: 16分钟



10 蒸煮器排空

时间: 3 分钟



附号解释:

WF = 洗滤液　　NL = 中和液

HSL = 热黑液　　HWL = 热白液

WSL = 温黑液　　KO = 蒸煮器

EDA = 蒸发器　　BLT = 蒸馏釜

T° C=温度　　SUL% = 亚硫酸盐浓度

EA克/升 = 按 NaOH 计算的有效碱

TS% = 干物质

结果:

卡伯值: 11, 粘度 ml/g:1098, α - 纤维素%: 96

实施例 2

图 3

1 切片装置

时间: 30分钟

干燥的碎片566公斤

	WF	NL	HSL	HWL	KO
T°C	90	-	155	125	15 40
EA g/l	10,68	0	15,95	102,7	
SUL %			46	30,8	
TS %		0			

2 预水解

时间: 60+30 分

蒸汽

	WF	NL	HSL	HWL	KO
T°C	90	-	155	125	107 165
EA g/l	10,68	-	15,95	102,7	
SUL %			46	30,8	
TS %		-			

3 蒸煮器中注入 HSL HWL

4 中和

时间: 25 分

3.

	WF	NL	HSL	HWL	KO
T°C	90	-	155	125	165 157
EA g/l	10,68	-	15,95	102,7	
SUL %			46	30,8	
TS %		-			

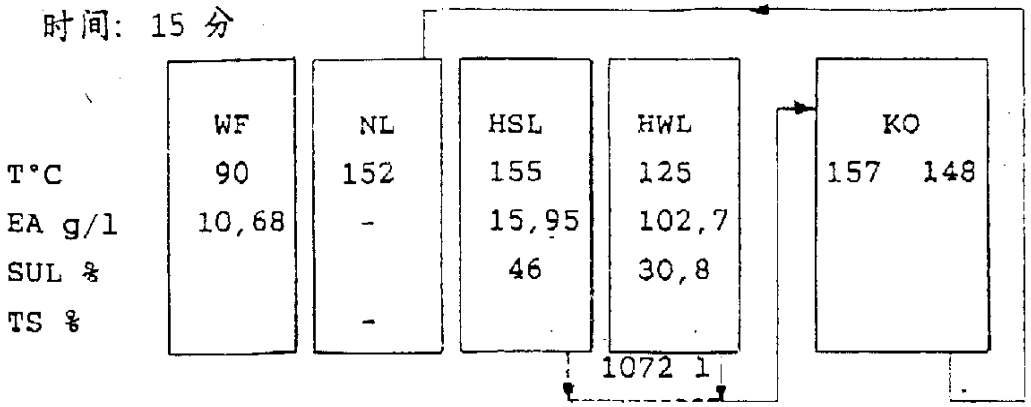
1873 l 280 l

4.

	WF	NL	HSL	HWL	KO
T°C	90	-	155	125	157 157
EA g/l	10,68	-	15,95	102,7	
SUL %			46	30,8	
TS %		-			

5 用 HWL(+HSL)置换 NL

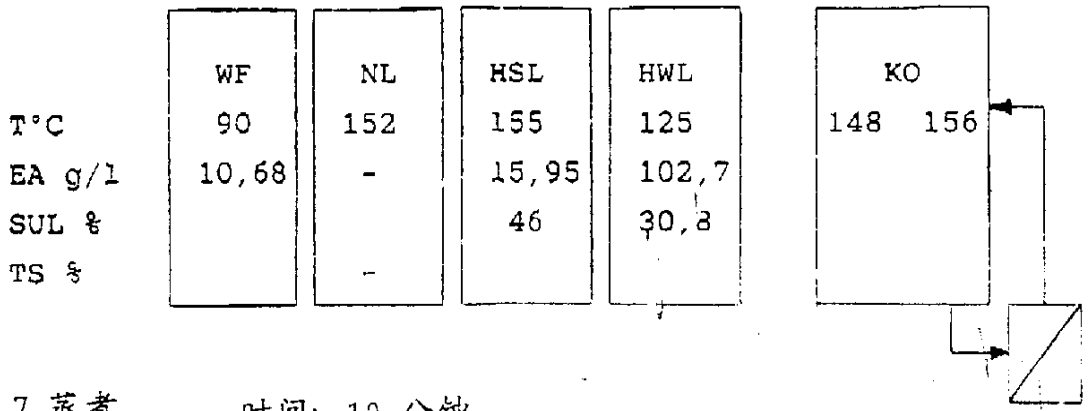
时间: 15 分



23% 活性碱/干木材

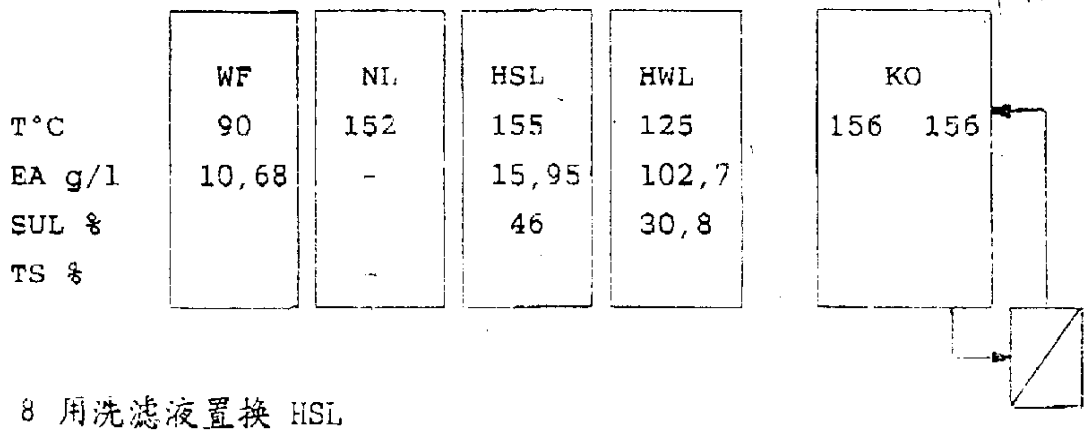
6 加热

时间: 70 分钟



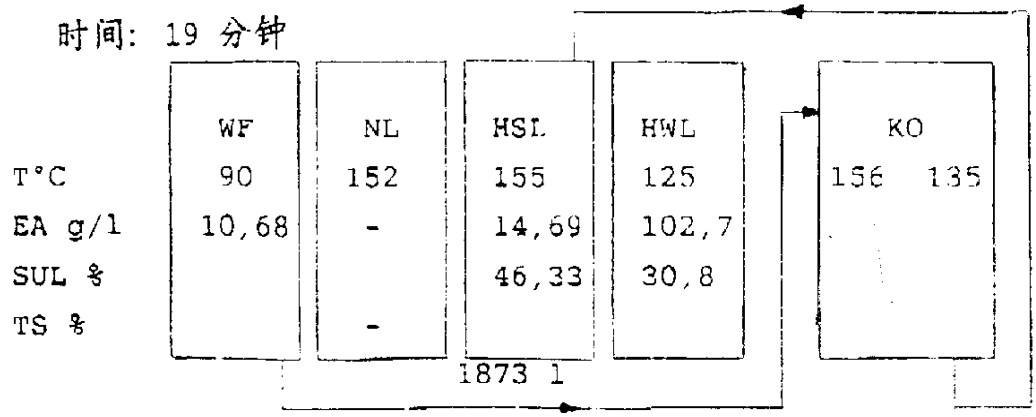
7 蒸煮

时间: 10 分钟



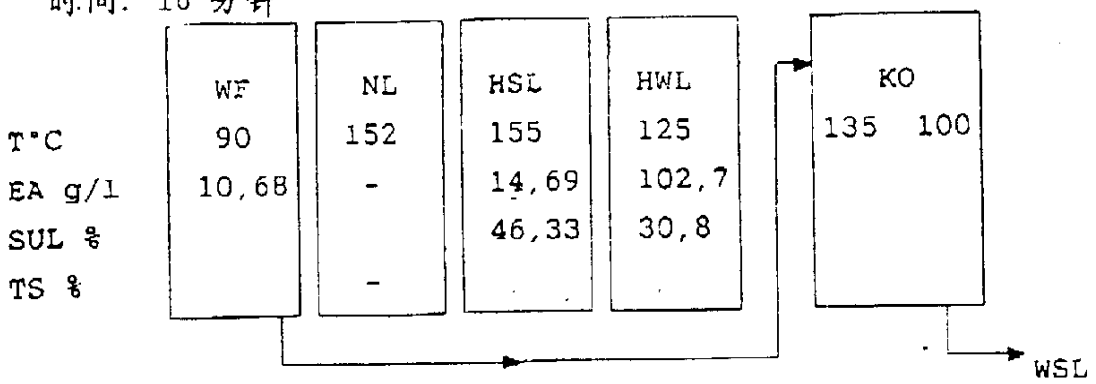
8 用洗滤液置换 HSL

时间: 19 分钟



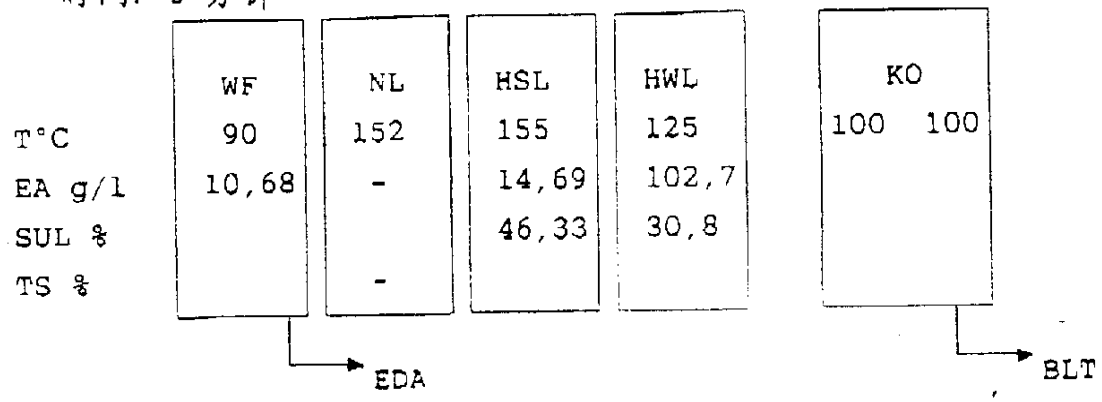
9 用洗滤液置换 WSL

时间: 16 分钟



10 蒸煮器排空

时间: 3 分钟



附号解释:

WF = 洗滤液　　NL = 中和液

HSL = 热黑液　　HWL = 热白液

WSL = 温黑液　　KO = 蒸煮器

EDA = 蒸发装置　　BLT = 蒸馏釜

T° C=温度　　SUL% = 亚硫酸盐浓度

EA克/升 = 按 NaOH 计算的有效碱量

TS% = 干物质

结果:

卡伯值: 10, 粘度 ml/g:1157, α - 纤维素%: 94