

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21C 11/00
C01B 17/34
C25B 1/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97190424.3

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1082587C

[22] 申请日 1997.4.25 [24] 颁证日 2002.4.10

[21] 申请号 97190424.3

[30] 优先权

[32] 1996.4.26 [33] JP [31] 107335/96

[86] 国际申请 PCT/JP97/01456 1997.4.25

[87] 国际公布 WO97/41295 英 1997.11.6

[85] 进入国家阶段日期 1997.12.24

[73] 专利权人 川崎化成工业株式会社

地址 日本东京都千代田区

[72] 发明人 安藤达也 下平哲司 远藤荣治

[56] 参考文献

US3409520 1968.11.5

US4108757 1978.8.22 C25B11/12

WO9500701 1995.1.5 D21C11/04

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用电解氧化生产多硫化物的方法

[57] 摘要

制备多硫化物的方法,它包括向电解池的阳极室引入含有二价硫离子的溶液,所述溶液是纸浆制造过程中的白液,该电解池包括装有至少表面是由碳制成的多孔阳极的阳极室,装有阴极的阴极室以及分隔阳极室和阴极室的隔膜,然后进行电解氧化反应得到二价多硫离子。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 制备多硫化物的方法，它包括向电解池的阳极室引入含有二价硫离子的溶液，所述溶液是纸浆制造过程中的白液，该电解池包括装有至少表面是由碳制成的多孔阳极的阳极室，装有阴极的阴极室，以及分隔阳极室和阴极室的隔膜，所述阳极装填在阳极室内直至阳极与隔膜接触，所述含有二价硫离子的溶液流经所述阳极，然后进行电解氧化反应得到二价多硫离子。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于阳极的表面积为 10 至 $5000\text{m}^2/\text{m}^2$ 隔膜有效面积。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于将阳极填充在阳极室中，保持其孔隙度为 70-98%。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于阳极是直径为 $1-300\text{ }\mu\text{m}$ 的碳纤维的集合体。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于碳纤维的集合体是由碳纤维制得的机织织物、非织造织物或毡。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于隔膜是氟化的阳离子交换膜。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于电解氧化中的电流密度为 $0.5-20\text{ kA}/\text{m}^2$ 隔膜有效面积。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于含有二价硫离子的溶液以 $0.1-30\text{ cm/s}$ 的溶液平均表观速度流经阳极室。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于含有二价硫离子的溶液以非循环方式流经阳极室。

说明书

用电解氧化生产多硫化物的方法

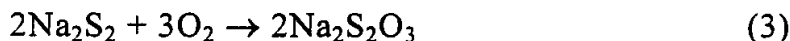
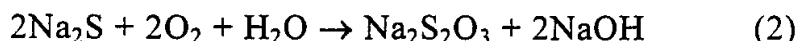
技术领域

本发明涉及用电解氧化生产多硫化物的方法，尤其涉及在纸浆生产过程中对白液进行电解氧化来制备多硫化物蒸煮液的方法。

背景技术

提高化学纸浆的产率以便有效地利用木材资源是十分重要的。多硫化物蒸煮法是提高牛皮纸浆产率的一门技术，牛皮纸浆是最常用种类的化学纸浆。

用于多硫化物蒸煮法的蒸煮液如下制备：在催化剂(如活性炭)的存在下，用分子氧(如空气)来氧化含硫化钠的碱性水溶液(即通常所说的白液)，如反应式 1，(JP-A-61-259754 和 JP-A-53-92981)。通过这种方法，可以以约 60% 的选择率，60% 的转化率(以二价硫离子计)得到多硫化物蒸煮液，其所含多硫化物型硫的浓度约为 5 g/l。本文中的多硫化物型硫还可记为 PS-S，是指在如多硫化钠 Na_2S_x 中的 0 价硫，即(x-1)个原子的硫。此外，构成二价多硫离子中以二价硫离子形式存在的硫，也可称为作为 Na_2S 的 S(Na_2S as S)，是指在二价多硫离子中其氧化值为-2 的那一部分硫，或者说是每 S_x^{2-} 中一个原子的硫。另外，在本说明书中，体积的单位升表示为 l。然而，在这种空气氧化法中，可能通过副反应(如反应式 2 和 3)形成硫代硫酸根离子，而硫代硫酸根离子对于纸浆蒸煮是无用的。因此，过去通常很难以高选择率制得具有高 PS-S 浓度的多硫化物蒸煮液。



另一方面，PCT 国际公开号 WQ95/00701 揭示了电解制备多硫化物蒸煮液的方法。在该方法中，将经一种或多种钨、铌、铂和钽的氧化物涂覆表面的电极基质用作阳极。它具体揭示了由多层的多孔金属网组成的三维筛网电极作为阳极。

发明的概述

本发明的一个目的是用电解方法由溶液中二价硫离子制备高浓度的多硫化

物，尤其是在纸浆制备方法中，由白液以高选择率和低电能消耗制备具有高浓度多硫化物型硫的蒸煮液，同时将生成硫代硫酸根离子的副反应减至最小。

本发明提供了制备多硫化物的方法，它包括向电解池的阳极室引入含有二价硫离子的溶液，该电解池包括装有至少表面是由碳制成的多孔阳极的阳极室，装有阴极的阴极室，以及分隔阳极室和阴极室的隔膜，然后进行电解氧化反应得到二价多硫离子。

在本发明中，碳材料用于至少作为阳极的表面部分，从而使得阳极在多硫化物的制备中具有实际上充分的耐久性。碳作为阳极是有足够大的导电性，因此可以减少阳极的内电压降(IR drop)。另外，本发明所用的阳极具有良好的导电性，并且是具有较大表面积的多孔结构，因此可以在整个电极表面上进行所需的电解反应，从而抑制副产物的形成。

发明的最佳实施方案

要求阳极至少在其表面由碳制成，即可以是整个电极都由碳制成，或者将碳涂覆在由非碳物质形成的基质表面。特别好的是使用由集合的碳纤维制成的多孔体作为阳极，由此可以得到足够的表面积，并且可以得到具有较大孔隙度因此使液体流动的阳极。具体地说，较好的是碳纤维集成成的毡，即碳纤维的非织造织物或碳纤维的机织织物。还可以通过将碳粒填充入阳极室来形成多孔阳极。此外，具有三维网状结构的碳材料(如网状玻璃化炭黑)也可以用作阳极。

对于分隔阳极室和阴极室的隔膜的有效面积(此后简称为隔膜面积)为 1m^2 ，阳极的表面积较好为 $10\text{-}5000\text{ m}^2$ 。

如果阳极表面积小于 $10\text{ m}^2/\text{m}^2$ 隔膜面积，则阳极表面上的电流密度会很大，从而易于形成副产物(如硫代硫酸根离子)，这是不希望的。如果试图将阳极的表面积增加至超过 $5000\text{ m}^2/\text{m}^2$ 隔膜面积，则就要求在阳极室装入大量的阳极材料，由此会产生电解操作中的问题，使得液体的压力损失变大。阳极表面积更好的为 $30\text{-}1000\text{ m}^2/\text{m}^2$ 隔膜面积。即使在阳极内部存在孔隙，溶液扩散进入孔隙内部在其中发生的电极氧化反应实际上也是可以忽略的。因此，只有表观表面积可被认为对反应有贡献。例如，当阳极是碳纤维的集合体时，假设碳纤维具有平滑表面，表面积可以由纤维的直径和总长度通过计算得到。当阳极为颗粒形式(如活性炭颗粒)时，表面积可以由具有平均粒径的颗粒的直径以及所填充的颗粒数目得到。

当碳纤维的集合体用作阳极时，碳纤维的直径较好为 $1\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$ 。直径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的碳纤维难以制备、成本高且不易处理。如果直径超过 $300\text{ }\mu\text{m}$ ，则就难以得

到具有较大面积的阳极，阳极表面上的电流密度就会变大，从而易于形成副产物(如硫代硫酸根离子)，这是不希望的。碳纤维直径更好的为 $5-50\ \mu\text{m}$ 。

碳纤维最好以毡的形式集合用作阳极，使得单位隔膜面积的表面积在上述范围之内。每单位面积隔膜的碳纤维量较好的为 $50-3000\ \text{g/m}^2$ 。如果过多增加碳纤维的量，阳极室的液体压力损失就会太大，这是不希望的。如果碳纤维的量过小，就难以得到较大的阳极表面积。

制备碳纤维的方法并没有特别的限制，可以使用常规的 PAN 型、沥青型或纤维素型纤维。为了得到较高的导电性，碳的含量宜至少为 90%(重量)。

本发明中，最好用阳极将阳极室完全填满，直至阳极与隔膜接触。含二价硫离子的溶液能流过阳极是必要的。因此，通过填充形成的阳极最好是多孔结构，并且具有足够的孔隙度。在阳极室被完全填充的状态下，阳极结构的孔隙度较好的为 70-98%。如果孔隙度小于 70%，阳极处的压力损失会变大，这是不希望的。如果孔隙度超过 98%，要获得较大的阳极表面积就很困难。孔隙度更好的是为 80-95%。

通过阳极集电器将电流输送到阳极，集电器的材料较好的是具有优良抗碱性的材料。例如，可以使用镍、钛、碳、金、铂或不锈钢。集电器的表面可以是平的，它设计成通过简单地与阳极的机械接触来提供电流。

阴极的材料最好是具有抗碱性的材料，例如，可以使用镍、阮内镍、硫化镍、钢或不锈钢。阴极的形式可以是一层或多层结构的一种或多种平板或筛网板。另外，还可以使用由若干个线型电极(linear electrode)组成的三维电极。

电解池可以使用由一个阳极室和一个阴极室构成的两室型电解池。也可以使用具有三室或多室的组合电解池。许多个电解池可以排布成单极结构或双极结构。

较好的是使用阳离子交换膜作为分隔阳极室和阴极室的隔膜。阳离子交换膜可让阳离子从阳极室迁移至阴极室，而阻止二价硫离子和二价多硫离子的迁移。较好的阳离子交换膜是烃类或氟类聚合物的聚合物膜，其中引入了阳离子交换基团(如磺酸基团或羧酸基团)。如果在抗碱性方面没有问题的话，也可以使用双极膜或阴离子交换膜。

阳极电势最好维持在由二价硫离子能形成二价多硫离子(S_x^{2-})如 S_2^{2-} 、 S_3^{2-} 、 S_4^{2-} 和 S_5^{2-} 作为氧化产物，并且不会产生副产物硫代硫酸根离子的范围内。操作时较好的阳极电势在 -0.75 至 +0.25V 的范围内。如果阳极电势低于 -0.75V，就不会形成二价多硫离子，这是不希望的。如果阳极电势高于 +0.25V，就易于产生副产

物(如硫代硫酸根离子), 这也是不希望的。在本说明书中, 电极电势表示为在 25 °C 相对于饱和 KCl 溶液中的 Hg/Hg₂Cl₂ 参考电极测得的电势。

本发明中需用的阳极是三维结构的, 因此, 要准确地测量阳极电势不容易。所以在工业上较好的是通过调节电解池电压或隔膜区域的电流密度而不是通过调节电势来控制生产条件。这种电解方法适用于恒定电流电解。然而, 也可以改变电流密度。

操作较好的是在每 m² 隔膜面积(即电流实际流过的有效面积)的电流密度为 0.5-20 kA 下进行的。如果隔膜面积上的电流密度小于 0.5 kA/m², 则徒然需要大型的电解装置, 这是不希望的。而如果隔膜面积上的电流密度超过 20 kA/m², 则阳极的性能的劣化会加速, 副产物(如硫代硫酸根离子、硫酸根离子和氧)也会增加, 这也是不希望的。更好的隔膜面积上的电流密度为 2-15 kA/m²。

本发明中所用的阳极具有相对于隔膜面积来说较大的表面积, 因此, 操作时阳极表面上的电流密度较小。假设在整个阳极表面上电流密度是均匀的, 如果阳极表面上的电流密度是由阳极的表面积计算得到的, 则此电流密度较好的为 0.1-600 A/m², 更好的为 10-300 A/m²。如果阳极表面上的电流密度小于 0.1 A/m², 则徒然需要大型电解装置, 这是不希望的。如果阳极表面上的电流密度超过 600 A/m², 则阳极性能的劣化会加速, 副产物(如硫代硫酸根离子、硫酸根离子和氧)会增加, 这也是不希望的。

本发明中, 作为二价硫离子和二价多硫离子的较好抗衡阳离子是碱金属离子。而碱金属中较好的为钠或钾。

本发明的方法尤其适宜作为在纸浆生产中对白液进行电解氧化得到多硫化钠蒸煮液的方法。将本发明的多硫化物制备方法结合使用于纸浆生产时, 是取出至少一部分白液, 用本发明的多硫化物制备方法进行处理, 再将经处理的液体用于纸浆的蒸煮。

当白液用于通用的牛皮纸浆蒸煮时, 其组成一般含有 2-6 mol/l 的碱金属离子, 且其中至少 90%是钠离子, 其余的基本上是钾离子。阴离子主要是氢氧根离子、二价硫离子和碳酸根离子, 还含有硫酸根离子、硫代硫酸根离子和氯离子。另外, 还含有很少量的组分, 如硅、铝、磷、镁、铜、锰和铁。当将白液加入本发明的阳极室进行电解氧化反应时, 二价硫离子就氧化成二价多硫离子。同时, 碱金属离子通过隔膜迁移至阴极室。

为了适用于纸浆蒸煮, 通过电解白液得到的溶液(多硫化物蒸煮液)中多硫化物型硫的浓度较好的为 5-15 g/l, 然而该浓度也与原来白液中二价硫离子的浓度

有关。如果多硫化物型硫的浓度小于 5 g/l，有时会不能获得提高蒸煮法制造纸浆产率的充分效果。如果 PS-S 浓度大于 15 g/l，则作为 Ns_2S 的 S 将变少，因此纸浆的产率不会提高，且在电解期间易于产生副产物硫代硫酸根离子。另外，如果二价多硫离子(S_x^{2-})的 x 的平均值超过 4 的话，在电解期间也易于产生副产物硫代硫酸根离子。因此，进行电解操作时较好的是使得蒸煮液中二价多硫离子的 x 的平均值最大为 4，最大为 3.5 更佳。

引入阳极室的白液一般是非循环式或循环式进入进行处理。然而，较好的是非循环式处理，为的是制备具有高 PS-S 浓度的多硫化物蒸煮液。使用循环处理时，不仅泵容量徒然要增大，而且增加了多硫化物蒸煮液热历史的影响，因而 PS-S 易于热分解。二价硫离子转化成二价多硫离子的转化率较好的为 15-75%。

阴极室中的阴极反应可以选择。然而，较好的是利用由水生成氢气的反应。由于形成的氢氧根离子和从阳极室迁移来的碱金属离子，就形成了碱金属氢氧化物。较好的引入阴极室的溶液主要含有水和碱金属氢氧化物(尤其是氢氧化钠或氢氧化钾)。碱金属氢氧化物的浓度并无特别限制，但一般为 1-15 mol/l，较好的为 2-5 mol/l。如果用作阴极溶液的溶液的离子强度低于流经阳极室的白液的离子强度，则就有可能阻止沉淀物在隔膜内部沉积，然而这还取决于具体情况。

阳极室的温度较好的为 60-110 °C。如果阳极室的温度低于 60 °C，则电解池的电压会变高，副产物的浓度也会变大。温度上限实际地取决于隔膜或电解池的材料。

本发明中阳极室中的溶液的平均表观速度较好的为 0.1-30 cm/s，为的是使压力损失最小。阴极溶液的流量则无特别限制，而是取决于所产生的气体的浮力程度。

现在，将结合一些实施例对本发明作进一步的详细说明。然而，应该理解，本发明并不受这些具体实施例的限制。

实施例 1

用镍板作为阳极集电器，碳纤维毡(carbon felt)作为阳极，阮内镍电极作为阴极，用氟化型的阳离子交换膜(商品名为 Fremion，产自 Asahi Glass Company Ltd.)作为隔膜来装配一个两室电解池。阳极室和阴极室是相同大小的长方体(各自高 100 mm，宽 20 mm，厚 5 mm)，隔膜面积为 20 cm²。用作阳极的碳纤维毡的尺寸为 100 mm × 20 mm，其初始厚度为 8 mm。将该碳纤维毡填充在阳极室内，然后将阴极从阴极室这一侧向隔膜挤压，使碳纤维毡的厚度变为 5 mm。

这样填充装入阳极室的阳极的物理性质如下:

碳纤维直径: 12 μm

相对于隔膜面积的表面积: 140 m^2/m^2

相对隔膜面积的重量: 620 g/m^2

孔隙度: 92%

在玻璃容器中制备了 1l 标准的白液(含 Na_2S : 16 g/l, 以其中的硫计, NaOH : 90 g/l, Na_2CO_3 : 34 g/l)作为阳极溶液, 在电解操作期间, 将该白液以 80 ml/min 的流量通入进行循环。阳极溶液则引入阳极室底部, 从其上部流出。将 3N 的 NaOH 水溶液 2l 用作阴极溶液, 它按阳极室中相同的方式以 80 ml/min 的流量通入进行循环。

在液体温度为 90 $^{\circ}\text{C}$ 的情况下, 以 8A 的电流(单位隔膜面积的电流密度: 4 kA/m^2)进行恒定电流电解来制备多硫化物溶液。每隔预定的时间间隔, 循环液流(容器中的阳极溶液)进行取样, 对溶液中多硫化物型硫、作为 Na_2S 的 S 以及硫代硫酸根离子作定量分析, 浓度见表 1, 均是按硫计的。在表 1 中, 各自的值见 PS-S、 Na_2S 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 栏下。分析按 JP-A-7-92148 中所述的方法进行。在制成的溶液与电解时间为 0 时的分析溶液之间, 在标准白液的 Na_2S 浓度上有差异, 这被认为是由于在将白液引入电解池时混入了一些水以及分析误差所致。在实施例 1 至 8 中每个电解操作中, 均未发现形成硫酸根离子和产生氧气。测量阳极集电器的电势和电解池的电压, 结果也见表 1。操作 2 个小时后, 得到 PS-S 浓度为 9.4 g/l 的多硫化物溶液, 此时的选择率为 95%, 电流效率为 91%, 二价多硫离子(S_x^{2-})的 x 的平均值为 3.8。

选择率和电流效率如下式定义, 其中 A 是 PS-S 浓度(g/l), B 是硫代硫酸根离子增加的浓度(g/l), 均以硫计。

$$\text{选择率} = (A/(A+B)) \times 100\%$$

$$\text{电流效率} = (A/(A+2B)) \times 100\%$$

表 1

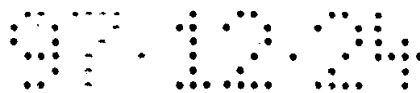
电解时间 (分钟)	以硫计的浓度 (g/l)			阳极集电器电势 (V)	电解池电压 (V)
	PS-S	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃		
0	0.0	13.3	0.22	-0.59	1.03
15	1.0	12.2	0.24	-0.59	1.03
30	2.2	10.8	0.26	-0.61	1.01
45	3.5	9.8	0.33	-0.63	1.00
60	4.2	8.2	0.39	-0.63	1.00
75	5.9	7.1	0.46	-0.64	1.00
90	7.2	5.7	0.52	-0.64	1.01
105	8.5	4.5	0.49	-0.62	1.04
120	9.4	3.4	0.69	-0.53	1.12

实施例 2

按实施例 1 相同的方式进行恒定电流电解, 不同的是: 电流改为 12A(单位隔膜面积的电流密度: 6 kA/m^2), 阳极电解液的流量改为 120 ml/min. 如表 2 所示, 操作 90 分钟后, 得到 PS-S 浓度为 10.5 g/l 的多硫化物溶液, 此时的选择率为 94%, 电流效率为 88%, 二价多硫离子(S_x^{2-})的 x 的平均值为 2.9.

表 2

电解时间 (分钟)	以硫计的浓度 (g/l)			阳极集电器电势 (V)	电解池电压 (V)
	PS-S	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃		
0	0.0	16.7	0.22	-0.56	1.32
10	1.0	15.7	0.28	-0.58	1.27
20	2.1	14.4	0.33	-0.60	1.26
30	3.2	12.8	0.43	-0.61	1.26
40	4.4	11.4	0.51	-0.61	1.27
50	5.6	10.3	0.60	-0.62	1.29
60	6.9	9.1	0.69	-0.62	1.29
70	8.1	7.9	0.76	-0.62	1.32
80	9.4	6.7	0.84	-0.61	1.35
90	10.5	5.5	0.92	-0.59	1.40



实施例 3

按实施例 1 相同的方式进行恒定电流电解,不同的是: 电流改为 16A(单位隔膜面积的电流密度: 8 kA/m^2), 阳极电解液的流量改为 170 ml/min 。如表 3 所示, 可见操作 75 分钟后, 得到 PS-S 浓度为 11 g/l 的多硫化物溶液, 此时的选择率为 91%, 电流效率为 84%, 二价多硫离子(S_x^{2-})的 x 的平均值为 3.3。

表 3

电解时间 (分钟)	以硫计的浓度 (g/l)			阳极集电器电势 (V)	电解池电压 (V)
	PS-S	Na_2S	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		
0	0.0	15.3	0.22	-0.53	1.54
7.5	1.0	14.0	0.32	-0.56	1.51
15	2.1	13.0	0.42	-0.57	1.50
22.5	3.2	11.9	0.52	-0.58	1.51
30	4.4	10.6	0.53	-0.59	1.52
37.5	5.7	9.7	0.64	-0.59	1.55
45	7.0	8.5	0.70	-0.59	1.57
52.5	8.0	7.4	0.74	-0.58	1.60
60	9.5	6.5	0.84	-0.57	1.64
67.5	10.3	5.4	0.99	-0.55	1.68
75	11.0	4.7	1.27	-0.47	1.77

实施例 4

装配电解池时, 将实施例 1 中所用的电解池的阳极室厚度改为 4 mm , 将原始厚度为 9 mm 的阳极(碳纤维毡)填充压缩到阳极室中。这样填充在阳极室的阳极的物理性质如下:

碳纤维直径: $12 \mu\text{m}$

相对于隔膜面积的表面积: $158 \text{ m}^2/\text{m}^2$

相对于隔膜面积的重量: 698 g/m^2

孔隙度: 89%

使用与实施例 1 中所用相同的标准白液作为阳极溶液, 按与实施例 1 相同的方式进行恒定电流电解, 电流为 12A(单位隔膜面积的电流密度: 6 kA/m^2), 阳极溶液的流量为 48 ml/min (阳极溶液的表现速度: 1.0 cm/s)。

操作 1 小时 30 分钟后, 所得多硫化物溶液的组成如下: PS-S 浓度为 12.6 g/l, 作为 Na_2S 的 S 浓度为 4.1 g/l, 增加的硫代硫酸根离子为 0.37 g/l, 均以硫计。此时的电流效率为 94%, 选择率为 97%, 二价多硫离子(S_x^{2-})的 x 的平均值为 4.1。在电解期间, 电解池的电压稳定在约 1.3V。当电解反应进一步继续时, 电解池电压变大, PS-S 浓度变小, 硫代硫酸根离子浓度变大。

实施例 5

将实施例 1 中所用的电解池的阳极室的厚度改为 1 mm, 将原来厚度为 2 mm 的阳极(碳纤维毡)填充压缩到阳极室中, 得到电解池。这样填充在阳极室的阳极的物理性质如下:

碳纤维直径: 12 μm

相对于隔膜面积的表面积: 35 m^2/m^2

隔膜相对于隔膜面积的重量: 155 g/m^2

孔隙度: 90%

使用与实施例 1 中所用相同的标准白液作为阳极溶液, 按与实施例 1 相同的方式进行恒定电流电解, 电流为 12A(单位隔膜面积的电流密度: 6 kA/m^2), 阳极溶液的流量为 24 ml/min(阳极溶液的表观速度: 2.0 cm/s)。

操作 50 分钟后, 在电解池出口取样的多硫化物溶液, 进行定量分析, 其组成如下: PS-S 浓度为 10.5 g/l, 作为 Na_2S 的 S 浓度为 5.1 g/l, 增加的硫代硫酸根离子为 0.74 g/l, 均以硫计。电流效率为 88%, 选择率为 93%, 二价多硫离子(S_x^{2-})的 x 的平均值为 3.1。在电解期间, 电解池的电压稳定在约 1.4V 的水平。

实施例 6

装配电解池时, 将平均粒径为 0.71 mm 的球形活性炭(商品名为 Kureha Beads Active Carbon G-BAC70R, 产自 Kureha Chemical Industries Co., Ltd.)填充到实施例 4 中所用的电解池的阳极室中, 其活性炭阳极具有以下物理性质。活性炭的表面积是由其颗粒的平均粒径计算得到的。

相对于隔膜面积的表面积: 25 m^2/m^2

相对于隔膜面积的重量: 2300 g/m^2

孔隙度: 33%

使用与实施例 1 中所用相同的标准白液作为阳极溶液, 按与实施例 1 相同的方式进行恒定电流电解, 电流为 12A(单位隔膜面积电流密度: 6 kA/m^2), 阳极溶

液的流量为 120 ml/min(阳极溶液的表观速度: 2.5 cm/s).

操作 90 分钟后, 所得多硫化物溶液的组成如下: PS-S 浓度为 8.8 g/l, 作为 Na_2S 的 S 浓度为 6.3 g/l, 增加的硫代硫酸根离子为 1.1 g/l, 均以硫计. 此时的电流效率为 80%, 选择率为 89%, 二价多硫离子(S_x^{2-})的 x 的平均值为 2.4. 在电解期间, 电解池的电压稳定在约 1.6V 的水平.

实施例 7

按与实施例 1 相同的方式进行恒定电流电解. 将纸浆厂实际使用的白液 1l 用作阳极溶液(含 Na_2S : 15.5 g/l, 以其中的硫计, NaOH : 93.6 g/l, Na_2CO_3 : 36.9 g/l, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 2.25 g/l, 以其中硫计, Na_2SO_3 : 0.1 g/l, 以其中硫计).

阳极室的厚度为 4 mm, 将原来厚度为 6 mm 的阳极(碳纤维毡)填充到阳极室中, 阳极溶液的流量为 24 ml/min(阳极溶液的表观速度: 0.5 cm/s).

这样填充在阳极室的阳极的物理性质如下:

碳纤维直径: 12 μm

相对于隔膜面积的表面积: 105 m^2/m^2

相对于隔膜面积的重量: 465 g/m^2

孔隙度: 92.5%

操作 50 分钟后, 从电解池出口的多硫化物溶液取样进行定量分析, 其组成如下: PS-S 浓度为 11.0 g/l, 作为 Na_2S 的 S 浓度为 4.9 g/l, 硫代硫酸根离子为 3.01 g/l, 均以硫计, 二价多硫离子(S_x^{2-})的 x 的平均值为 3.2. 在电解期间, 电解池的电压稳定在约 1.4V 的水平.

因为所用的白液其纸浆厂实际使用的, 所以含有亚硫酸根离子. 该亚硫酸根离子与二价多硫离子如以下反应式 4 所示进行反应, 形成硫代硫酸根离子.



因此, 实际的电流效率和选择率按下列两式计算, 结果分别为 91%和 95%.

0.1: 被亚硫酸根离子还原的 PS-S 浓度

0.2: 由亚硫酸根离子与 PS-S 反应形成的硫代硫酸根离子浓度, 以硫计.

电流效率: $(11.0+0.1) \div ((11.0+0.1) + (3.01-2.25-0.2) \times 2) = 0.91$

选择率: $(11.0+0.1) \div ((11.0+0.1) + (3.01-2.25-0.2)) = 0.95$

实施例 8

在实施例 7 所用的电解池中, 使用硫化镍作为阴极来装配电解池. 填充入阳

极室的阳极的物理性质如下:

碳纤维直径: $12\ \mu\text{m}$

相对于隔膜面积的表面积: $105\ \text{m}^2/\text{m}^2$

相对于隔膜面积的重量: $465\ \text{g}/\text{m}^2$

孔隙度: 92.5%

制备 1/ 循环容器的阳极溶液(多硫化物溶液)和阴极溶液(NaOH 水溶液)。将阳极溶液进行循环并电解, 同时, 向阳极循环容器中加入预定量的白液, 多硫化物溶液则从循环容器中溢出, 以保持循环液的量和 PS-S 浓度恒定。同样, 将阴极溶液进行循环并电解, 同时, 向阴极循环容器中加入预定量的水, 使 NaOH 水溶液从循环容器中溢出, 以保持循环液的量和 NaOH 浓度恒定。阴极溶液中的 NaOH 是由从阳极溶液中迁移来的 Na^+ 与分解阴极水产生的 OH^- 形成的。因此, 阳极循环容器和阴极循环容器中的溶液组成保持恒定, 也将电解条件保持在稳定状态, 从而防止由于电解溶液的组成变化而导致的电解池电压等的变化。但是, 仍有可能观察到因电极和膜的性能的变化引起的电解池电压的变化。

因为阳极溶液在循环容器中的停留时间较长, 为了防止二价多硫离子因热而分解降解, 在电解池的入口和出口管处安装热交换器, 使得循环容器中的阳极溶液保持于室温, 而只有流经电解池的阳极溶液保持在 $90\ ^\circ\text{C}$ 。在阴极这一侧也安装类似的热交换器。

将纸浆厂实际使用的白液(含 Na_2S : $17.9\ \text{g}/\text{l}$, 以硫计, NaOH : $93.6\ \text{g}/\text{l}$, Na_2CO_3 : $36.9\ \text{g}/\text{l}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $1.5\ \text{g}/\text{l}$, 以硫计, Na_2SO_3 : $0.3\ \text{g}/\text{l}$, 以硫计)用作阳极溶液。以 12A 的电流(隔膜上的电流密度为 $6\ \text{kA}/\text{m}^2$)进行连续的恒定电流电解约 1 个月。阳极溶液的流量为 $48\ \text{ml}/\text{min}$ (阳极溶液的表观速度: $1.0\ \text{cm}/\text{s}$), 阴极溶液的流量为 $80\ \text{ml}/\text{min}$, 白液的进料流量为 $15\ \text{ml}/\text{min}$, 水的进料流量为 $2.0\ \text{ml}/\text{min}$ 。

结果是, 电解池电压为 1.3 至 1.4V, 阳极集电器电势约为 -0.6V, 阴极电势恒定在 -1.8V 的水平。

电解氧化操作 1 个月后, 所得阳极溶液的组成如下: PS-S 浓度: $7.9\ \text{g}/\text{l}$, 作为 Na_2S 的 S 浓度: $9.6\ \text{g}/\text{l}$, 以硫计的硫代硫酸根离子: $2.4\ \text{g}/\text{l}$ 。如实施例 7 中所述, 电流效率和选择率的计算应考虑到二价硫离子的浓度。故通过下式, 算出电流效率为 93%, 选择率为 96%。这样, 优良的电流效率和选择率保持了 1 个月。

电流效率: $(7.9+0.3) \div ((7.9+0.3) + (2.4-1.5-0.6) \times 2) = 0.93$

选择率: $(7.9+0.3) \div ((7.9+0.3) + (2.4-1.5-0.6)) = 0.96$

此外, 电解池出口处的多硫化物溶液的组成如下: PS-S 浓度: $10.2\ \text{g}/\text{l}$, 作

为 Na_2S 的 S 浓度: 7.2 g/l, 以硫计的硫代硫酸根离子: 2.5 g/l。

比较实施例 1

在实施例 1 所用的电解池中, 将三维筛网的尺寸稳定不变电极(DSA)用作阳极, 阳极区的厚度设定为 2 mm。制备 1l 同实施例 1 所用的标准白液作为阳极溶液, 按实施例 1 相同的方式进行恒定电流电解, 电流为 12A(隔膜上的电流密度: 6 kA/m^2), 阳极溶液的流量为 480 ml/min(阳极溶液的表现速度: 20 cm/s)。

在电解操作期间, 电解池的电压不断升高, 超过 2.5V 的水平。另外, 在阳极侧产生了氧气, 在 30 分钟的操作后, 证实了硫酸根离子的增加。在 1 小时 30 分钟的操作后, 所得多硫化物溶液的组成如下: PS-S 浓度为 5.8 g/l, 作为 Na_2S 的 S 浓度为 8.0 g/l, 增加的硫代硫酸根离子为 1.64 g/l, 以硫计, 增加的硫酸根离子为 0.47 g/l, 以硫计, 此时的电流效率为 53%, 选择率为 73%, 二价多硫离子(S_x^{2-})的 x 的平均值为 1.7。

在电解完成之后, 在多硫化物溶液中发现细粒的黑色沉淀物, 将该沉淀物用 EDX (EDAX 9100, 产自 Japan Phillips K.K.)进行元素分析, 在其中检测到钛和钨, 证实阳极表面通过电解而有溶解的现象。在以下的每个比较实施例中, 均有相同的现象发生。

在这些比较实施例中, 与实施例不同的是硫酸根离子的形成。选择率和电流效率以下式定义, 其中 A 是 PS-S 浓度(g/l), B 是以硫计的增加的硫代硫酸根离子的浓度(g/l), C 是以硫计的增加的硫酸根离子(g/l) (然而, 计算电流效率时并不考虑氧气的产生)。

$$\text{选择率: } (A/(A+B+C)) \times 100\%$$

$$\text{电流效率: } (A/(A+2B+4C)) \times 100\%$$

比较实施例 2

使用与比较实施例 1 中所用相同的电解池, 进行恒定电流电解, 电流为 12A(隔膜上的电流密度: 6 kA/m^2), 白液的流量为 3000 ml/min(阳极溶液的表现速度: 125 cm/s)。

从电解过程开始起, 电解池的电压就不断升高, 超过 2V 的水平。另外, 证实有少量氧气从阳极一侧产生。操作 1 小时 30 分钟后, 所得多硫化物溶液的组成如下: PS-S 浓度为 7.8 g/l, 作为 Na_2S 的 S 浓度为 6.2 g/l, 增加的硫代硫酸根离子为 1.39 g/l, 以硫计, 增加的硫酸根离子为 0.15 g/l, 以硫计, 此时的电流

效率为 70%，选择率为 84%，二价多硫离子(S_x^{2-})的 x 的平均值为 2.3。

从以上实施例和比较实施例中，应该理解本发明在以下方面的优点：

1. 根据本发明，即使阳极溶液的表观速度很低，仍可以在较低电压下，以高电流效率制得高 PS-S 浓度的多硫化物蒸煮液。在比较实施例中，即使设定的阳极溶液的表观速度远高于本发明实施例，电解池电压却较高，电流效率也较低，而且不可能得到含有与本发明相同 PS-S 浓度的溶液。

2. 根据本发明，阳极溶液的表观速度可以设定在低水平，阳极溶液的流量可以较小，即使使用较短的电解池长度，应用非循环方式而不使用循环系统，仍可以制得高 PS-S 浓度的多硫化物溶液。

3. 根据本发明，多硫化物溶液的制备可以保持在低电压和高电流效率下进行一段很长的时间。

如上所述，根据本发明，副产物硫代硫酸根离子的产生是微乎其微的，可以在保持高选择率的同时制备高浓度的多硫化物蒸煮液。通过使用这样制得的多硫化物蒸煮液来蒸煮，可以有效地提高纸浆的产率。此外，可以降低电解池电解用的电压，从而操作成本可以保持在较低水平。