



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102995478 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201110267128. 0

(22) 申请日 2011. 09. 09

(73) 专利权人 吉林化纤集团有限责任公司

地址 132115 吉林省吉林市九站街 516-1 号

(72) 发明人 王进军 丛之敏 赵建芬 张佰丰
薛振军

(74) 专利代理机构 沈阳亚泰专利商标代理有限公司 21107

代理人 韩辉

(51) Int. Cl.

D21C 9/153(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1297085 A, 2001. 05. 30,

EP 0905307 A1, 1999. 03. 31,

CN 1168706 A, 1997. 12. 24,

谢来苏, 詹怀宇. 化学浆的无元素氯与全无氯漂白. 《制浆原理与工程》. 2001,

张伯坤. 麦草无污染分解制备微晶纤维素工艺研究. 《中国学位论文全文数据库》. 2011, 第 34-43 页.

审查员 耿秀娟

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种制备高质量低污染竹材溶解浆的漂白方法

(57) 摘要

一种制备高质量低污染竹材溶解浆的漂白方法,其特点是包括有以下步骤:1. 脱除杂细胞,采用筛除法或洗浆法进行杂细胞的脱除;2. 氧化反应,除去过渡金属化合物,脱除蒸煮后未漂浆料中的残余木素,经过洗涤的浆料进行臭氧漂白;3. 强化的碱精制;4. 二氧化氯漂白;5. 高温酸化处理. 本发明有针对性地对未漂竹材溶解浆进行了分步的脱木素、动力粘度调整、提高白度、减少细小纤维产生、活化反应能力,在提高纤维强度、白度、过滤性能等质量的基础上,降低了漂白废水的污染负荷,制得了产品质量高、环境污染低的竹材溶解浆,为粘胶纤维生产提供了高质量的原料。

1. 一种制备高质量低污染竹材溶解浆的漂白方法,其特征在于包括有以下步骤:

(1) 脱除杂细胞:

采用筛除法或洗浆法进行杂细胞的脱除,其中:

筛除法:筛浆浓度 0.7-2.5%,筛板规格 $\Phi 0.10-2.5\text{mm}$,出浆纯度 $\leq 200\text{kgCOD/adt}$;或

洗浆法:上浆浓度 0.5-3.0%,温度 50-90℃,出浆纯度 $\leq 200\text{kgCOD/adt}$;

(2) 氧化反应:

1) 酸化预处理:

在脱除杂细胞的后浆料中加入预处理剂,预处理剂为无机酸或有机酸,工艺参数为:

预处理反应 PH: ≤ 6 ,

预处理时间:10-40 分,

预处理温度:20-60℃

用酸量 1-3 kg/adt,

螯合剂用量:1-2 ‰;

2) 氧脱木素:

将经过预处理的未漂竹材溶解浆与氧气均匀混合后置于氧反应器中,使氧气与浆料发生氧化、脱色反应,继续脱除蒸煮后未漂浆料中的残余木素,提高浆料纯度,并使动力粘度下降,工艺参数为:

氧反应时间:30-90 分,

反应温度:50-105℃,

用氧量:0.5-2.0%

动力粘度下降速率:5-15%

洗浆后纯度: $\leq 100\text{kgCOD/adt}$;

3) 臭氧漂白:

经过洗涤的浆料进入臭氧反应器,与臭氧发生反应,工艺参数为:

臭氧用量:0.4-1.0%,

反应时间:1-10 分;

温度:20-60℃,

臭氧浓度:1.5-3.5%,

洗浆后纯度: $\leq 50\text{kgCOD/adt}$;

(3) 强化的碱精制:

碱精制介质为强碱氢氧化钠,用氧(O)和 / 或过氧化氢(H₂O₂) 强化碱精制,工艺参数为:

碱精制时间:30-90 分,

PH:10.5-14,

温度:60-90℃,

过氧化氢(H₂O₂) 用量:0.25-0.75%,

氧气(O) 用量:0.2-0.6% ,

洗后含碱量: $\leq 0.06 \text{ g/l}$;

(4) 二氧化氯漂白:

碱精制后采用无元素氯漂白,漂白剂为二氧化氯,二氧化氯漂白在中浓条件下进行,工艺要求为:

二氧化氯用量:0.8-1.5%,

反应浓度:8-14%

反应温度:60-80℃,

反应时间:80-160分;

反应酸度:0.08-0.20g/l,

洗后含酸量: ≤ 0.02 g/l;

(5) 高温酸化处理

用盐酸或硫酸来处理浆料,工艺参数为:

反应浓度:4-8%

反应温度:50-80℃,

反应时间:30-90分,

反应酸度:0.8-1.8g/l,

洗后含酸量: ≤ 0.02 g/l;

其中所述二氧化氯漂白步骤分成两段进行,称为D1段与D2段,D1段用氯量占总氯量的55-80%;D2段用氯量占总氯量的20-45%。

一种制备高质量低污染竹材溶解浆的漂白方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种能提高溶解浆反应性能、强度、改善过滤性能及减少环境污染的高质量低污染竹材溶解浆的漂白方法,特别是涉及一种以竹材为原料,通过采用脱除杂细胞→氧化反应→强化的碱精制→二氧化氯漂白→高温酸化处理来制备反应能力好、过滤性能高、环境污染少的制备高质量低污染竹材溶解浆的漂白方法,属于纤维用浆粕制造工艺技术领域。

背景技术

[0002] 传统的非棉纤维素溶解浆粕漂白方法,主要采用含氯高的 CEH 三段漂白方法,即氯化(C)、碱化(E)、次氯酸盐(H)漂白。此传统的含氯漂白产生因缺点及危害太大而逐渐被淘汰,因为氯是一种强氧化剂,反应无选择性,在脱除木素的同时,与碳水化合物(纤维素)发生反应,使纤维素受到破坏并降解,其缺陷主要有:①成品白度低、强度低、脱除木素效果差,浆粕反应能力差;②制得的粘胶的过滤性能和可纺性差。

[0003] CEH 三段漂白产生的废水污染非常严重,除高负荷的 BOD、COD 外,还有大量的有机氯化物(AOX),有的毒性极大,具有强致癌性,废水难于处理,在生化处理中还有一大部分有机氯化物不能降解。漂白水耗高。因此,CEH 三段漂白不符合提高质量、保护环境、节约能源、可持续发展的要求。

[0004] 竹材溶解浆具在与棉、木溶解浆不同的独特性能,采用目前较落后的设备与工艺,产品质量差,环保也难于达标,在制备过程中其与棉、木等溶解浆的差异主要表现在:纤维动力粘度不易控制,散差范围大;可漂性差;反应能力低等。造成这一现象的主要原因有:①浆料中残余木素的存在;②金属离子;③抽出物;④细小纤维及杂细胞;⑤竹材品种。

[0005] 若仍采用常规的 CEH 漂白,而为了达到提高浆料白度和继续脱除残余木素的目的,只能是使用强氯进行氧化处理,造成的后果是纤维强度剧烈下降,动力粘度的散差范围扩大,均度不能保证;反应性能、过滤性能恶化。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于解决现有技术存在的上述问题,而提供一种能提高溶解浆反应性能、强度、改善过滤性能及减少环境污染的制备高质量低污染竹材溶解浆的漂白方法。本发明针对竹材溶解浆在制备过程中自身的特性,通过采用脱除杂细胞→氧化反应→强化的碱精制→二氧化氯漂白→高温酸化处理漂白方法来克服以上缺点和问题,制备出成浆色泽浅、强度高、反应能力好、过滤性能高、环境污染少的漂白溶解竹浆。

[0007] 本发明所采用的技术方案是:这种制备高质量低污染竹材溶解浆的漂白方法,其特点是包括有以下步骤。

[0008] 1. 脱除杂细胞。

[0009] 采用筛除法或洗浆法进行杂细胞的脱除,其中:筛除法:筛浆浓度 0.7-2.5%,筛板规格 $\Phi 0.10-2.5\text{mm}$,出浆纯度 $\leq 200\text{kgCOD/adt}$;或洗浆法:上浆浓度 0.5-3.0%,温度

50-90℃, 出浆纯度 $\leq 200\text{kgCOD/adt}$ 。

[0010] 竹材中所含细胞主要有纤维细胞、薄壁细胞、导管、石细胞、表皮细胞等。竹浆纤维细胞约占总面积比的60~70%, 低于针叶木高于一般草类。石细胞较多, 约占总面积的20~30%, 是竹的特征之一。薄壁细胞、导管、石细胞、表皮细胞及部分细小纤维以下统称为杂细胞。经显微镜观察, 杂细胞的大小在5-110 μm 间, 杂细胞较多时浆料的滤水性能较差。经过对杂细胞化学成分的分析, 其木素含量、灰份、铁份极高, 木素含量高达48.6%。

[0011] 杂细胞的存在破坏了成浆的强度, 降低了成浆白度, 制约的反应性能的提高, 脱除杂细胞有利于提高反应性能, 有利于改善纤维的可纺性, 提高纤维强度和白度。

[0012] 2. 氧化反应。

[0013] (1) 酸化预处理。

[0014] 在脱除杂细胞的后浆料中加入预处理剂, 处理剂可为无机酸, 也可为有机酸。工艺要求为。

[0015] 预处理反应 PH : ≤ 6 。

[0016] 预处理时间 : 10-40 分。

[0017] 预处理温度 : 20-60℃。

[0018] 用酸量 1-3 kg/adt 。

[0019] 螯合剂用量 : 1-2%。

[0020] 在制浆期过程, 过渡金属保留在纸浆中并导致在氧化反应段副反应发生, 氧脱木素的选择性受影响。为了避免有害的副反应, 提高氧化反应段脱木素效率, 得到低卡伯值高动力粘度的浆, 过渡金属化合物必须被去除, 因此纸浆的预处理是十分必要的。

[0021] (2) 氧脱木素。

[0022] 将经过预处理的未漂竹材溶解浆与氧气均匀混合后置于氧反应器中, 使氧气与浆料发生氧化、脱色反应, 继续脱除蒸煮后未漂浆料中的残余木素, 提高浆料纯度, 并使动力粘度略有下降。工艺要求为。

[0023] 氧反应时间 : 30-90 分。

[0024] 反应温度 : 50-105℃。

[0025] 用氧量 : 0.5-2.0%。

[0026] 动力粘度下降速率 : 5-15%。

[0027] 洗浆后纯度 : $\leq 100\text{kgCOD/adt}$ 。

[0028] 氧脱木素过程中, 氧气主要与木素结构中的酚阴离子发生反应, 产生酚自由基, 使木素产生脱甲基化, 进而芳环开环降解为水溶性有机酸, 达到脱除木素的作用。

[0029] 氧脱木素的主要优点是 : 改进漂白过程效率, 允许较短的漂序 ; 废液中无氯离子, 可通过硫酸点回收系统处理 ; 降低后续漂段的化学品消耗。

[0030] (3) 臭氧漂白。

[0031] 经过洗涤的浆料进入臭氧反应器, 与臭氧发生反应。工艺要求为。

[0032] 臭氧用量 : 0.4-1.0%。

[0033] 反应时间 : 1-10 分。

[0034] 温度 : 20-60℃。

[0035] 臭氧浓度 : 1.5-3.5%。

[0036] 洗浆后纯度 : $\leq 50\text{kgCOD/adt}$ 。

[0037] 臭氧漂白期间,体系中会产生大量的活性氧自由基,其氧化电势很高,可以使多糖的配糖键断裂,臭氧的主要作用是调整浆料动力粘度,使动力粘度控制在工艺要求范围内,浆料均度提高 ;其二,较强的活性氧作用于发色基团并与之反应,提高了浆料白度。

[0038] 3、强化的碱精制。

[0039] 碱精制介质为强碱氢氧化钠,它是一个相对好的亲核试剂,可使大部分有机结合氯被脱除,减少 AOX ;并且中和部分并工段降解的酸性片段,得到的负离子形式增加了木素的可溶性。用氧(O)和 / 或过氧化氢(H_2O_2) 强化碱精制,可以在无严重的纤维素降解的情况下,降低 D 段二氧化氯需用量和降低卡伯值。并且,氧气(O)和过氧化氢(H_2O_2) 可同时添加使用或只添加使用其中的一种。工艺要求为。

[0040] 碱精制时间 :30-90 分。

[0041] PH :10.5-14。

[0042] 温度 :60-90℃。

[0043] 过氧化氢(H_2O_2) 用量 :0.25-0.75%。

[0044] 氧气(O) 用量 :0.2-0.6%。

[0045] 洗后含碱量 : $\leq 0.06 \text{ g/l}$ 。

[0046] 4、二氧化氯漂白。

[0047] 针对竹材溶解浆的自身特性,碱精制后采用无元素氯漂白,漂白剂为二氧化氯。在漂白过程中,二氧化氯有选择性地同木素发生反应并去除木素 ;而纤维氧化降解少,细小纤维产生少,提高了纤维强度 ;白度稳定性好 ;废水中 COD 负荷低,大幅度降低毒性大的有机氯化物含量。通过二氧化氯漂白竹材溶解浆,有效减少了纤维降解,降低了木素含量,使得浆粕活性得到进一步的提高,反应能力、过滤性能得到改善。二氧化氯漂白在中浓条件下进行,工艺要求为。

[0048] 二氧化氯用量 :0.8-1.5%。

[0049] 反应浓度 :8-14%。

[0050] 反应温度 :60-80℃。

[0051] 反应时间 :80-160 分。

[0052] 反应酸度 :0.08-0.20g/l。

[0053] 洗后含酸量 : $\leq 0.02 \text{ g/l}$ 。

[0054] 5、高温酸化处理。

[0055] 用酸来处理浆料时,酸中的 H^+ 将纤维素上的 Fe^{++} 、 Mg^{++} 或 Ca^{++} 交换掉,重新变成 COOH (羧基),众多的金属离子被溶解在水中而洗去,从而降低了浆粕的灰份。使用强化的(高温高酸)处理工艺不仅可以降低灰份和铁质,还可以去除溶解浆中的戊糖、己烯糖醛酸,从而大大提高浆粕的反应能力,为黄化制胶提供优质浆粕。酸处理用盐酸或硫酸来进行,工艺要求为。

[0056] 反应浓度 :4-8%。

[0057] 反应温度 :50-80℃。

[0058] 反应时间 :30-90 分。

[0059] 反应酸度 :0.8-1.8g/l。

[0060] 洗后含酸量： $\leq 0.02 \text{ g/l}$ 。

[0061] 为更好地实现本发明的目的，所述二氧化氯漂白步骤也可分成两段进行，称为 D1 段与 D2 段，D1 段用氯量占总氯量的 55-80%；D2 段用氯量占总氯量的 20-45%。

[0062] 本发明与现有技术相比，其有益效果是。

[0063] 通过该工艺方法，对未漂竹溶解浆进行了深度的木素脱除处理，活化了纤维细胞的性能，有效调整了竹材溶解浆料的动力粘度范围，使之更加的均一稳定，提高浆料的白度和强度，通过该技术方案制得的竹材溶解浆，动力粘度 10-26mpa. s，甲种纤维素含量大于 95%，木素含量低于 0.6%，成品白度 (ISO) $\geq 86\%$ 。反应性能 < 250 秒，粘胶纤维干断裂强度 $\geq 2.4 \text{ CN/dtex}$ ，湿断裂强度 $\geq 1.5 \text{ CN/dtex}$ ，过滤 KW 值 60-100ml。

[0064] 在漂白过程中，使用臭氧和二氧化氯作用反应药剂，臭氧漂白适应性强，温度低，漂白后的溶解物仅为木素和碳水化合物的降解产物，二氧化氯有选择性地同木素发生反应并去除木素；而纤维氧化降解少，细小纤维产生少，大幅度降低毒性大的有机氯化物含量。因而大大减轻了漂白废液所造成的污染，漂白废水 COD $< 30 \text{ kg/t}$ 风干浆，AOX $< 0.08 \text{ kg/t}$ 风干浆。

[0065] 通过以上的技术方案，有针对性地对未漂竹材溶解浆进行了分步的脱木素、动力粘度调整、提高白度、减少细小纤维产生、活化了反应能力，在提高纤维强度、白度、过滤性能等质量的基础上，降低了漂白废水的污染负荷，制得了产品质量高、环境污染低的竹材溶解浆，为粘胶纤维生产提供了高质量的原料。

[0066] 通过以上技术方案制得的漂白竹材溶解浆、粘胶纤维、漂白废水，与常规 CEH 漂白质量对比如下：

[0067]

序号	项目	单位	对 比	
			CEH	本发明方案
1	动力粘度	mpa. s	8-12	10-26
2	甲种纤维素	%	90-95	>95
3	木素	%	1.0	<0.6
4	成品白度	%	78-80	≥ 86
5	反应性能	秒	不过	<250
6	过滤性能	Kw 值, ml	40	60-100
7	干强	CN/dtex	1.9-2.2	≥ 2.4
8	湿强	CN/dtex	1.0-1.2	≥ 1.5
9	废水 COD	kg/t 风干浆	60-120	<30
10	废水 AOX	kg/t 风干浆	2-5	<0.08

具体实施方案

[0068] 以下结合实施例来对本发明作进一步的描述。

[0069] 本发明给出的这种制备高质量低污染竹材溶解浆的漂白方法包括有以下步骤。

[0070] 1、脱除杂细胞。

[0071] 杂细胞的存在破坏了成浆的强度,降低了成浆白度,制约的反应性能的提高,脱除杂细胞有利于提高反应性能,有利于改善纤维的可纺性,提高纤维强度和白度。杂细胞的脱除主要有筛除法、洗浆法。

[0072] 实施例 1。

[0073] 筛浆浓度 0.7%。

[0074] 筛板规格 $\Phi 0.10\text{mm}$ 。

[0075] 出浆纯度 :200kgCOD/adt。

[0076] 实施例 2。

[0077] 筛浆浓度 2.5%。

[0078] 筛板规格 $\Phi 2.5\text{mm}$ 。

[0079] 出浆纯度 :100kgCOD/adt。

[0080] 实施例 3。

[0081] 上浆浓度 0.5%。

[0082] 温度 50°C 。

[0083] 出浆纯度 :150kgCOD/adt。

[0084] 实施例 4。

[0085] 上浆浓度 3.0%。

[0086] 温度 : 90°C 。

[0087] 出浆纯度 :120kgCOD/adt。

[0088] 2、氧化反应。

[0089] (1) 酸化预处理。

[0090] 在脱除杂细胞的后浆料中加入预处理剂,处理剂可为无机酸,也可为有机酸。

[0091] 实施例 5。

[0092] 预处理剂 :盐酸。

[0093] 预处理反应 $\text{PH} \leq 6$ 。

[0094] 预处理时间 :40 分。

[0095] 预处理温度 : 60°C 。

[0096] 用酸量 1kg/adt。

[0097] 螯合剂用量 :1%。

[0098] 实施例 6。

[0099] 预处理剂 :硫酸。

[0100] 预处理反应 $\text{PH} \leq 4$ 。

[0101] 预处理时间 :25 分。

[0102] 预处理温度 : 40°C 。

[0103] 用酸量 2kg/adt。

[0104] 螯合剂用量 :1.5‰。

[0105] 实施例 7。

[0106] 预处理剂 :盐酸。

[0107] 预处理反应 PH : ≤ 2 。

[0108] 预处理时间 :10 分。

[0109] 预处理温度 :20℃。

[0110] 用酸量 3kg/adt。

[0111] 螯合剂用量 :2‰。

[0112] (2) 氧脱木素。

[0113] 将经过预处理的未漂竹材溶解浆与氧气均匀混合后置于氧反应器中,使氧气与浆料发生氧化、脱色反应,继续脱除蒸煮后未漂浆料中的残余木素,提高浆料纯度,并使动力粘度略有下降。

[0114] 实施例 8。

[0115] 氧反应时间 :30 分。

[0116] 反应温度 :50℃。

[0117] 用氧量 :0.5%。

[0118] 动力粘度下降速率 :5%。

[0119] 洗浆后纯度 :100kgCOD/adt。

[0120] 实施例 9。

[0121] 氧反应时间 :60 分。

[0122] 反应温度 :80℃。

[0123] 用氧量 :1.5%。

[0124] 动力粘度下降速率 :10%。

[0125] 洗浆后纯度 :80kgCOD/adt。

[0126] 实施例 10。

[0127] 氧反应时间 : 90 分。

[0128] 反应温度 : 105℃。

[0129] 用氧量 : 2.0%

[0130] 动力粘度下降速率 : 15%。

[0131] 洗浆后纯度 :60kgCOD/adt。

[0132] (3) 臭氧漂白。

[0133] 经过洗涤的浆料进入臭氧反应器,与臭氧发生反应。

[0134] 实施例 11。

[0135] 臭氧用量 :0.4%。

[0136] 反应时间 :10 分。

[0137] 温度 :20℃。

[0138] 臭氧浓度 :1.5%。

[0139] 洗浆后纯度 :50kgCOD/adt。

- [0140] 实施例 12。
- [0141] 臭氧用量 :0.7%。
- [0142] 反应时间 :5 分。
- [0143] 温度 :40℃。
- [0144] 臭氧浓度 :2.5%。
- [0145] 洗浆后纯度 :40kgCOD/adt。
- [0146] 实施例 13。
- [0147] 臭氧用量 :1.0%。
- [0148] 反应时间 :1 分。
- [0149] 温度 :60℃。
- [0150] 臭氧浓度 :3.5%。
- [0151] 洗浆后纯度 :30kgCOD/adt。
- [0152] 3、强化的碱精制。
- [0153] 实施例 14。
- [0154] 碱精制时间 :30 分。
- [0155] PH :14。
- [0156] 温度 :60℃。
- [0157] 过氧化氢(H₂O₂) 用量 :0.25%。
- [0158] 氧气(O) 用量 :0.2%。
- [0159] 洗后含碱量 :0.06 g/l。
- [0160] 实施例 15。
- [0161] 碱精制时间 :60 分。
- [0162] PH :10.5。
- [0163] 温度 :75℃。
- [0164] 过氧化氢(H₂O₂) 用量 :0.75%。
- [0165] 洗后含碱量 : 0.04 g/l。
- [0166] 实施例 16。
- [0167] 碱精制时间 :90 分。
- [0168] PH :12。
- [0169] 温度 :90℃。
- [0170] 氧气(O) 用量 : 0.6%。
- [0171] 洗后含碱量 :0.03 g/l。
- [0172] 4、二氧化氯漂白。
- [0173] 二氧化氯漂白在中浓条件下进行,此处的二氧化氯漂白也可分成两段进行,称为 D1 段与 D2 段,D1 段用氯量占总氯量的 55-80%;D2 段用氯量占总氯量的 20-45%。
- [0174] 实施例 17。
- [0175] 二氧化氯用量 :0.8%。
- [0176] 反应浓度 :8%。
- [0177] 反应温度 :60℃。

- [0178] 反应时间 :80 分。
- [0179] 反应酸度 :0.08g/l。
- [0180] 洗后含酸量 :0.005 g/l。
- [0181] 实施例 18。
- [0182] 二氧化氯用量 :1.0%。
- [0183] 反应浓度 :10%。
- [0184] 反应温度 :70℃。
- [0185] 反应时间 :120 分。
- [0186] 反应酸度 :0.15g/l。
- [0187] 洗后含酸量 :0.01 g/l。
- [0188] 实施例 19。
- [0189] 二氧化氯用量 :1.5%。
- [0190] 反应浓度 :14%。
- [0191] 反应温度 :80℃。
- [0192] 反应时间 :160 分。
- [0193] 反应酸度 :0.20g/l。
- [0194] 洗后含酸量 :0.02 g/l。
- [0195] 实施例 20。
- [0196] 二氧化氯用量 :1.2%。
- [0197] 反应浓度 :12%。
- [0198] 反应温度 :68℃。
- [0199] D1 段。
- [0200] 用氯量占总氯量的 60%。
- [0201] 反应时间 :100 分。
- [0202] 反应酸度 :0.10g/l。
- [0203] 洗后含酸量 :0.02 g/l。
- [0204] D2 段。
- [0205] D2 段用氯量占总氯量的 40%。
- [0206] 反应时间 :60 分。
- [0207] 反应酸度 :0.10g/l。
- [0208] 洗后含酸量 :0.01 g/l。
- [0209] 5、高温酸化处理。
- [0210] 使用强化的(高温高酸)处理工艺不仅可以降低灰份和铁质,还可以去除溶解浆中的戊糖、己烯糖醛酸,从而大大提高浆粕的反应能力,为黄化制胶提供优质浆粕。酸处理用盐酸或硫酸来进行。
- [0211] 实施例 21。
- [0212] 酸处理剂 :盐酸。
- [0213] 反应浓度 :4%。
- [0214] 反应温度 :50℃。

[0215] 反应时间 :30 分。

[0216] 反应酸度 :0.8g/l。

[0217] 洗后含酸量 :0.1 g/l。

[0218] 实施例 22。

[0219] 酸处理剂 :硫酸。

[0220] 反应浓度 :6%。

[0221] 反应温度 :65℃。

[0222] 反应时间 :60 分。

[0223] 反应酸度 :1.4g/l。

[0224] 洗后含酸量 :0.015 g/l。

[0225] 实施例 23。

[0226] 酸处理剂 :盐酸。

[0227] 反应浓度 :8%。

[0228] 反应温度 :80℃。

[0229] 反应时间 :90 分。

[0230] 反应酸度 :1.8g/l。

[0231] 洗后含酸量 :0.02 g/l。

[0232] 应当指出的是,在此列出的具体实施方式仅仅是说明性的,并不意味着对本发明范围进行限定,本发明的保护范围以所附的权利要求书为准。