



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101558197 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 04

(21) 申请号 200780045781. 4

(22) 申请日 2007. 12. 11

(30) 优先权数据

0655467 2006. 12. 13 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/063743 2007. 12. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02008/071718 EN 2008. 06. 19

(73) 专利权人 ITT 制造企业公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 纪尧姆·皮彭 多米尼克·拉舍纳尔

克里斯蒂娜·希拉

让-克里斯托弗·奥斯塔希

阿希姆·里德

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 蔡胜有 王春伟

(51) Int. Cl.

D21C 9/153(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1176673 A, 1998. 03. 18, 说明书第 7、8、11、12 页.

CN 1069304 A, 1993. 02. 24, 全文.

CN 1124988 A, 1996. 06. 19, 全文.

WO 2005/059241 A, 2005. 06. 30, 全文.

审查员 丛丰

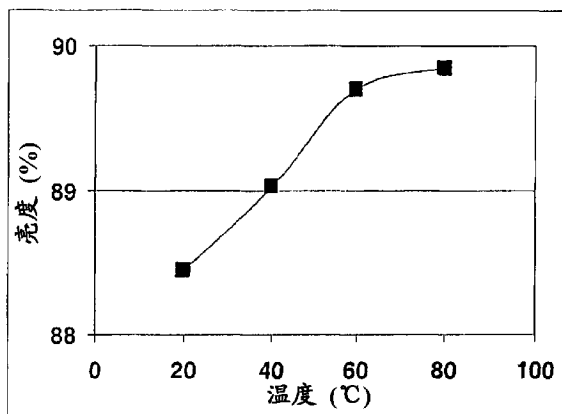
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

通过最终高温臭氧处理漂白化学纸浆的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种处理预漂化学纸浆的方法, 所述方法包括所述纸浆的臭氧处理步骤, 该步骤在高于 60°C 的温度下实施, 优选在高于 65°C 的温度下实施, 更优选地, 在高于或等于 70°C 的温度下实施。



1. 一种处理预漂化学纸浆的方法,所述方法包括所述纸浆的臭氧处理步骤,该步骤在等于或高于 80°C 的温度下实施,其中所述预漂化学纸浆的残余木质素含量对应于低于 2.5 的卡伯值,和其中在所述臭氧处理步骤中使用的臭氧量,以干纸浆的重量计,在 0.01% 至 0.5% 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述臭氧处理步骤在 80°C 至 90°C 的温度下实施。

3. 根据权利要求 2 所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述臭氧处理步骤在接近 80°C 的温度下实施。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述预漂化学纸浆的亮度水平高于 70%。

5. 根据权利要求 4 所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述预漂化学纸浆的亮度水平高于 80%。

6. 根据权利要求 5 所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述预漂化学纸浆的亮度水平接近 85%。

7. 根据权利要求 1 所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述预漂化学纸浆的残余木质素含量对应于低于 2 的卡伯值。

8. 根据权利要求 7 所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述预漂化学纸浆的残余木质素含量对应于低于 1 的卡伯值。

9. 根据权利要求 1 所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于在所述臭氧处理步骤中使用的臭氧量,以干纸浆的重量计,在 0.05% 至 0.2% 之间。

10. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述臭氧处理步骤在 2 至 10 的 pH 值下实施。

11. 根据权利要求 10 所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述臭氧处理步骤在 4 至 8 的 pH 值下实施。

12. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述臭氧处理步骤对浓度为 1% 至 45% 的纸浆实施。

13. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述臭氧处理步骤在最终的预漂步骤之后直接实施,而不进行中间清洗。

14. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的处理预漂化学纸浆的方法,其特征在于所述化学纸浆是牛皮浆或亚硫酸盐浆。

通过最终高温臭氧处理漂白化学纸浆的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学纸浆的漂白,特别是牛皮浆或亚硫酸盐浆的漂白。

[0002] 在本发明的情况下,已证实在漂白工序的末段在高温下实施臭氧处理,能特别提高纸浆的亮度而不降低其品质。

背景技术

[0003] 在生产漂白化学纸浆的方法中,称为去木质素的第一阶段包括将纸浆中存在的大多数木质素除去。该操作,传统上通过使用氧(O)的化学处理来实施,由于消耗褐色的木质素而自然伴随着纸浆的漂白。

[0004] 下一阶段,称作漂白,包括将残余的木质素完全除去,从而仅保留纯白的“碳水化合物”部分(纤维素和半纤维素)。

[0005] 通常,化学纸浆是由称作漂白工序的一连串处理进行漂白的,使用诸如二氧化氯(D)、过氧化氢(P)、苛性钠(E)和氧(O)的试剂。

[0006] 例如,一种现代的生产漂白化学纸浆的简单方法可包含所有四个 ODED 阶段。

[0007] 可以通过增加更多的阶段或通过增加氧(O)或过氧化氢(P)增强E段来提高漂白性能。因此,工业中也有 OD(EO)D、OD(EP)D、OD(EO)DED、OD(EO)DP、D(EO)D(EP)D 等类型的生产漂白化学纸浆的方法。

[0008] 自 1992 年以来,臭氧(Z)被添加到用于化学纸浆漂白的试剂名单中。臭氧对木质素来说是高效氧化剂。然而,该试剂在水性介质中快速分解,且可以部分氧化纤维素,因此在使用时需要非常精确地控制操作条件。

[0009] 世界上已有 30 家工厂将臭氧段引入到其漂白工序中。实施了各种不同的工序,其中臭氧段总是处于漂白的起始阶段,即通常在使用氧去木质素之后,例如像在 OZED、OZDED、OOZDED 方法中那样。换言之,臭氧处理发生在碱抽提(E)之前,所述碱性提取可为 E 或 EOP 或 EO 或 EP 的形式。

[0010] 在这类方法中,已进行了若干研究来确定促进臭氧漂白作用的操作条件。

[0011] 因此,在 TAPPI JOURNAL(纸浆与造纸工业技术协会杂志)1992 年 1 月刊的综述中,由 N.Liebergott 等发表的题为“*A survey of the use of ozone in bleaching pulps*(臭氧在漂白纸浆中的应用调查)”的文章总结了使用臭氧漂白纸浆的必须条件。其中特别描述了要获得最佳漂白,介质的 pH 值必须是酸性的,优选为约 2,并且首要的是温度也必须尽可能低,接近 20℃,以防止臭氧的过度分解,从而获得木质素的较好降解。根据该教导,臭氧处理因此只能在漂白步骤的早期在低温下实施,称为预漂。

[0012] 在更近的文献中,例如在 TAPPI JOURNAL(纸浆与造纸工业技术协会杂志)1997 年 9 月刊(80 卷 9 期 209-14 页)的综述中,提出了在漂白末期使用臭氧。将臭氧段应用在未完全漂白的因而包含残余木质素的纸浆上,使该木质素实际上瞬间消失,从而快速提高纸浆的亮度。虽然所述方法很奇特,但是如果希望避免使用过多的臭氧以及避免降低纤维素的品质,其在大多数情况下只用于将亮度提高 2 至 3 个百分点。根据该现有技术教导,所报

道的试验均是在小心避免过度升高温度的情况下实施的。

[0013] 文献 W02005/059241 也报道了在 20 至 60°C 之间实施的臭氧处理, 但该处理是在碱抽提之前, 且必须伴随在非常高的温度下预先酸化的步骤。该文献也不赞成超过这些温度, 因为报道了在高于该温度水平时纸浆降解 (粘度降低) 且效率下降。

发明内容

[0014] 本发明的一个目的是提供更为有效的臭氧处理, 既不增加引入臭氧的量也不损害被处理的材料。

[0015] 因此, 本发明涉及一种处理预漂化学纸浆的方法, 该方法包括在高温下对所述纸浆实施臭氧处理步骤。

[0016] 事实上, 已出人意料地发现, 与现有技术中温度越高、臭氧活性越低的教导相反, 如果将臭氧处理的温度升高 20°C 以上, 臭氧的作用更有效。

[0017] 根据本发明, 该步骤有利地在高于 60°C、有利地高于 65°C、甚至更有利地高于或等于 70°C 的温度下实施。

[0018] 根据一个优选的实施方案, 臭氧处理在 80 至 90°C 之间的温度下实施。实际上, 为了利用本发明而又不损害设备的能量平衡以及不必在压力下工作, 约 80°C 的温度是优选的。

[0019] 优选地, 所述臭氧处理在不超过 100°C 的温度下实施。

[0020] 用于使用根据本发明的方法处理的化学纸浆有硬木浆和软木浆以及非木纸浆如一年生植物纸浆。本发明的方法也可用于处理硫酸盐法、亚硫酸盐法和烧碱蒸煮后的纸浆。

[0021] 根据本发明的方法是在去木质素段之后和漂白工序的第一常规步骤之后实施的。因此它是在称为预漂纸浆的纸浆上实施的。

[0022] 更恰当地, 对化学纸浆进行预漂的事实可根据其亮度水平和 / 或其残余木质素含量进行评价。

[0023] 因此, 本发明方法有利地用于亮度水平高于 70%、有利地高于 80%、优选接近 85% 的纸浆。亮度水平根据标准 NF IS03688 确定。

[0024] 用本发明方法处理的预漂纸浆的第二个选择标准是残余木质素含量。有利地, 本发明方法用于卡伯值低于 2.5、有利地低于 2、优选低于 1 的纸浆, 所述卡伯值与纸浆的残余木质素含量相关。应当将这些值与未漂纸浆的卡伯值对比, 未漂纸浆的卡伯值通常在 20 至 30 之间。用于测定卡伯值的标准是标准 NF IS0302。

[0025] 本发明的方法有利地用于符合这两个准则 (亮度和卡伯值) 至少之一或两个准则都符合的纸浆。

[0026] 根据一个实施方案, 臭氧处理是本发明方法仅有的步骤, 并因此是纸浆处理的最终步骤。臭氧处理因此是上述那些类型的更复杂的生产方法的一部分, 该方法包括使用氧、二氧化氯、苛性钠、过氧化氢的步骤和可选的使用臭氧的步骤。例如, 结合本发明方法的完整工序是 ODEDZ *、ODEDPZ *、OZEDZ * 类型, 其中 Z * 是根据本发明的处理步骤。

[0027] 很明显, 本发明的方法有利地在处理末期、尤其是已经进行上游碱抽提 (E) 的纸浆上实施。

[0028] 与现有技术相反, 不要求对纸浆进行预先处理, 特别是预先高温酸化处理。

[0029] 作为替代方案,本发明的方法包括所述臭氧处理步骤和至少一个随后的漂白步骤。然后,它涉及新的臭氧处理(Z*)或使用过氧化氢(P)、二氧化氯(D)、苛性钠(E)和/或氧与过氧化氢的组合(OP)的处理。最终的漂白处理,即本发明方法的主体,可因此而改变。

[0030] 由于待处理的化学纸浆中少量的残余木质素,本发明的臭氧处理实施时只用少量的臭氧;每吨干纸浆少于5kg臭氧(或以重量计0.5%),优选每吨干纸浆少于2kg臭氧(或以重量计0.2%)。这些适中的量减少了对其品质有害的纤维素氧化的风险。

[0031] 在所述臭氧处理步骤中使用的臭氧量,以干纸浆的重量计,在0.01%至0.5%之间。有利地,以干纸浆的重量计,所引入臭氧的最小比例为0.01%或0.05%(每吨纸浆分别用0.1kg和0.5kg臭氧)。

[0032] 在本发明的情况下,待处理的纸浆的pH值不是问题,因为臭氧处理步骤可在pH值为2至10时进行。特别地,已证明本发明在接近7的中性pH值下同样有利。在不需预先酸化的情况下,本发明方法可在pH值等于或大于4时进行。由于能够在中性pH值下实施的显著优势(不加入硫酸,腐蚀性液体少),臭氧处理有利地在pH值为4(纸浆经二氧化氯处理后的自然pH值)至8(接近纯水的pH值)时进行。

[0033] 尤其是由于可接受的pH值范围很宽,本发明的臭氧处理可直接在用于预先漂白(预漂)的工序的最终步骤之后实施,并因此不进行中间清洗。例如,当最终阶段为使用二氧化氯处理时,可以是这种情况。

[0034] 根据本发明的方法,特别是臭氧处理步骤,可在浓度范围很宽的纸浆上实施,所述浓度对应于纸浆和混合物(纸浆+水)之间的质量比。有利地,所述臭氧处理在浓度为1%至45%的纸浆上实施,更具体地,当使用低浓度技术时在浓度为2%至3%的纸浆上实施,当使用中浓度技术时在浓度为3%至12%的纸浆上实施,当使用高浓度技术时在浓度为35%至40%的纸浆上实施。

[0035] 根据本发明的臭氧处理方法特别适用于牛皮浆或亚硫酸盐浆。

[0036] 如前所述,在本发明的条件下观察到更有效的臭氧处理,既不增加所引入的臭氧量也不损害被处理的材料。

[0037] 典型地,已观察到对某种类型的硬木浆(落叶木)来说,这种处理进一步用于除去“沥青”型残余化合物,并由此提高漂白纸浆的洁净度。

附图说明

[0038] 本发明及其优势将由下列示例性实施方案,结合附图更清楚地表现出来。但是,这些并不限定本发明。

[0039] 图1表示温度对用于混合硬木牛皮浆漂白工序末期的臭氧漂白的的影响。

[0040] 图2表示在混合硬木牛皮浆的情况下,最终臭氧漂白处理的温度对纤维素聚合度的影响。

[0041] 图3表示温度对用于软木牛皮浆漂白工序末期的臭氧漂白的的影响。

具体实施方式

[0042] 实施例1

[0043] 使用预漂 D(EP)D 工序以已知方式处理残余木质素含量对应于接近 20 的卡伯值的软木牛皮浆。所获得的亮度为 83.7% ISO。

[0044] 该纸浆经水洗和硫酸酸化至 pH 值为 2.7 后,以 35% 的浓度,在传统的实验室装置中进行臭氧处理,该装置由在水浴中的旋转玻璃反应器组成,所述水浴的温度可在 20 至 80°C 之间变化。

[0045] 接近 0.2% 的臭氧量逐渐加入到所述纸浆中。

[0046] 经此处理后,清洗该纸浆,并用常规标准方法测量其亮度。

[0047] 所得结果如图 1 中的曲线所示。结果清晰地表明,Z 段温度的增加改善漂白的结果,这与现有技术中的教导相反,根据现有技术的教导,80°C 的结果应该比 20°C 的结果差。然而,观察到将温度升高到高于 80°C 是不利的。

[0048] 有趣的是,在本实施例中观察到,臭氧段效率的增加并没有伴随着纤维素品质的明显下降,纤维素的聚合度(经硼氢化钠还原后根据标准 NF ISO5351 测定)保持在非常高的水平,如图 2 所示。

[0049] 实施例 2

[0050] 使用 DEDED 漂白工序以已知方式处理残余木质素含量对应于接近 27 的卡伯值的软木牛皮浆。所获得的亮度为 81.9% ISO。

[0051] 该纸浆经水洗后 pH 值接近 7。然后以 35% 的浓度在与实施例 1 相同的装置中进行臭氧处理。

[0052] 0.19% 的臭氧量逐渐加入到所述纸浆中。经此处理后,清洗该纸浆,并用常规标准方法测量其亮度。

[0053] 利用这种最终臭氧段漂白的结果如图 3 所示。结果类似于实施例 1 所得到的那些结果。这特别有意义,因为处理时的 pH 值为 7,根据现有技术的教导,这种 pH 值应该导致臭氧的快速分解并因此损失效率。

[0054] 在本实施例中,看起来臭氧处理性能在温度高于 80°C 时应该表现得更好。然而,应用高于 80°C 的温度可能不利于纸浆设备的热平衡。

[0055] 实施例 3

[0056] 使用 DEDED 工序部分漂白与前面实施例相同的纸浆,以获得 81.9 的亮度。

[0057] 与实施例 2 相反,该纸浆经过最终的 D 段后没有清洗,而是直接浓缩至浓度为 35%。然后,其 pH 值接近 4。

[0058] 在 80°C 的温度下在所述纸浆上实施根据本发明的臭氧处理,达到 0.19% 的臭氧消耗。

[0059] 得到 89% ISO 的亮度,表现出与实施例 2 相同的结果,在实施例 2 中在 D 段后进行了清洗。

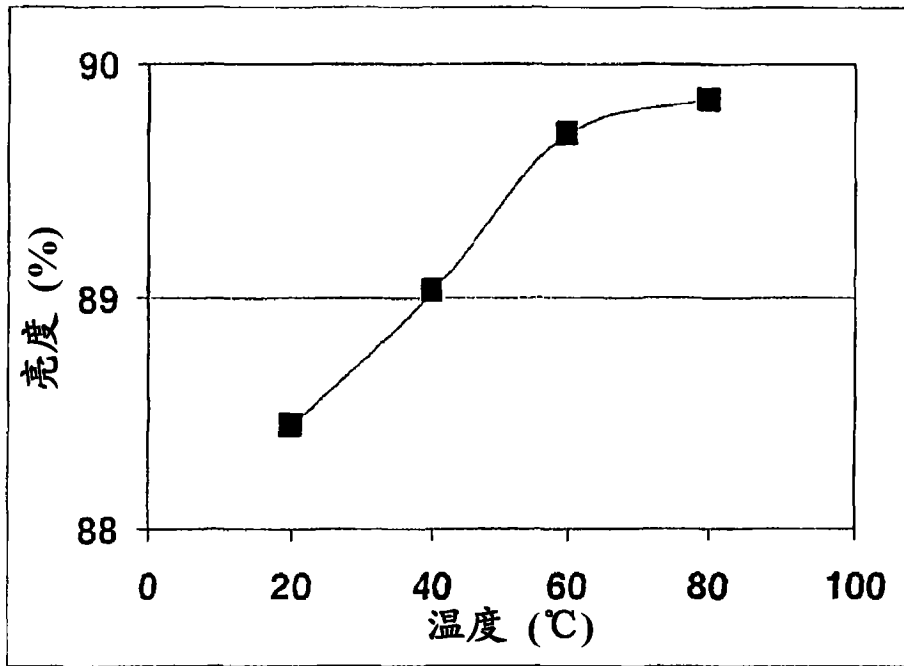


图 1

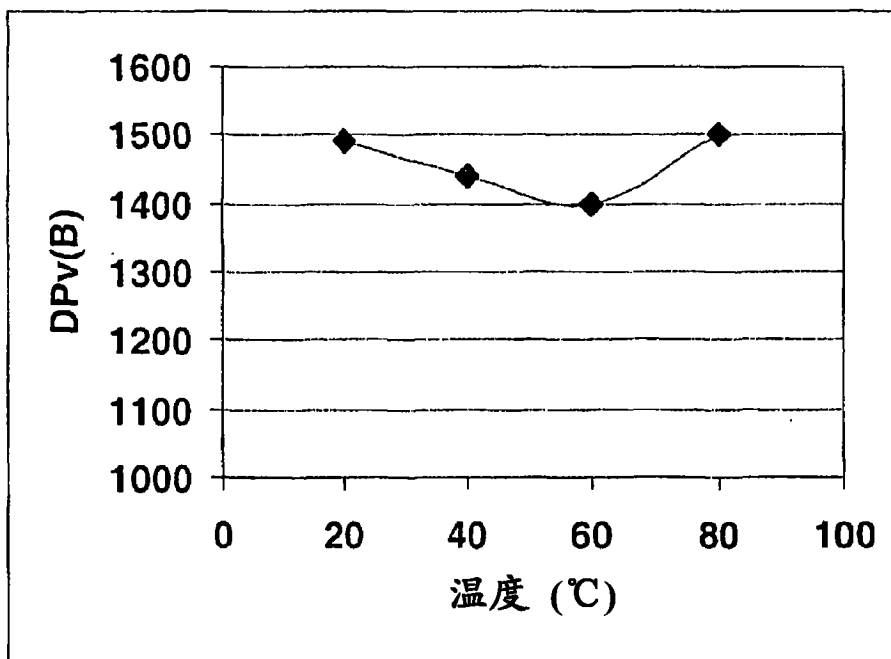


图 2

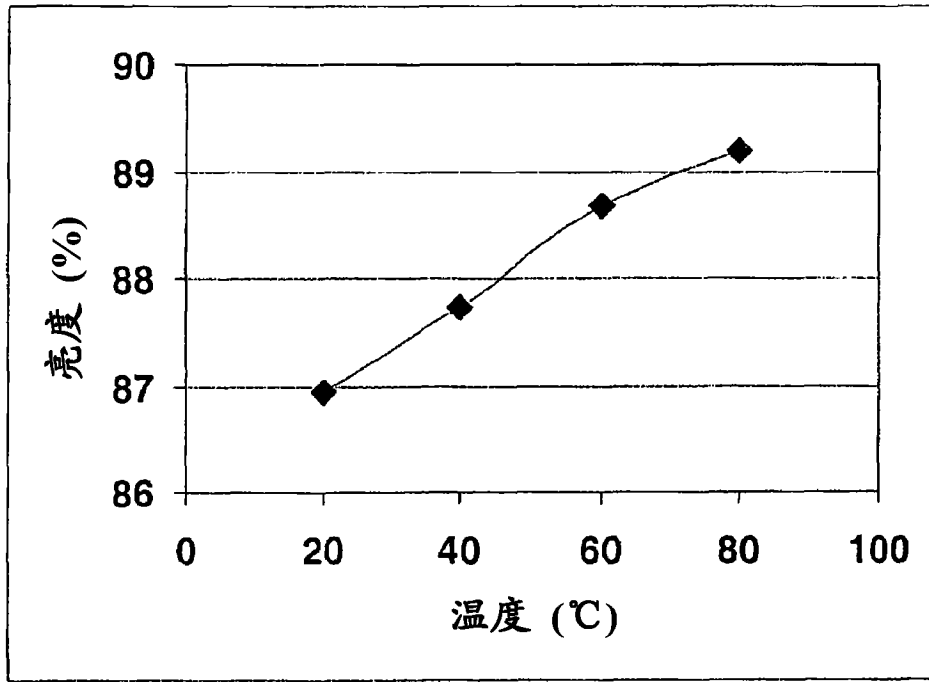


图 3