[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1028250C

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91109845.3

[51]Int.Cl[5]

[45]授权公告日 1995 年 4 月 19 日

D21C 3/22

[24]颁证日 95.1.29

[21]申请号 91109845.3

[22]申请日 91.10.24

[30]优先权

[32]90.10.24[33]US[31]602,605

[73]专利权人 美商贝洛特公司 地址 美国威斯康星州

[72]发明人 E·K·安德鲁斯 F·E·梅拉

L·K·斯威夫特 D21C 9/10

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

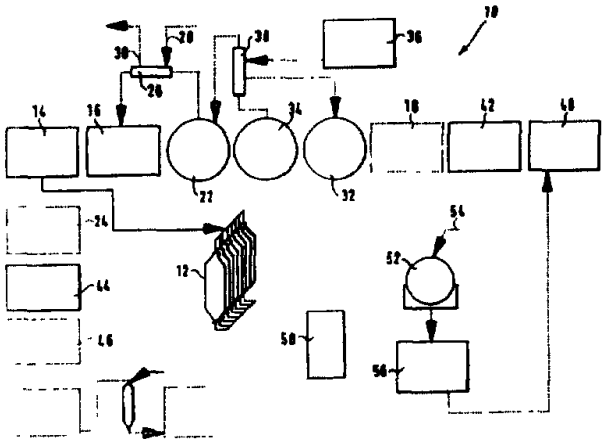
代理人 刘元金 魏金玺

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 制浆工艺

[57]摘要

一种纸浆制备工艺，其中纸浆处理被扩大到包括以前在蒸煮器外面用孤立工艺设备进行的各种蒸煮器内处理。具体地说，公开了一种蒸煮器内漂白的方法，较好是使用不含氯的漂白药剂。



权利要求书

1.一种用于脱除纤维素纤维中的木质素以使该纤维游离供纸产品形成等后续加工使用的纤维素纸浆制备工艺，所述工艺包括：

把一批纤维素材料和蒸煮液装入一个间歇式蒸煮器中；

蒸煮这一批纤维素材料和蒸煮液；

在把一个脱除了木质素的纸浆柱基本上原封不动地保持在该蒸煮器中的同时，通过向该蒸煮器中泵入能置换该蒸煮液的加压液体，定量置换加压热废液；和

通过该蒸煮器泵送外加处理药液，以置换以前供给该蒸煮器的液体，进一步使该蒸煮器中的纸浆脱木质素、增白和增亮。

2.根据权利要求 1 的工艺，其中，所述通过该蒸煮器泵送外加处理药液包括：把漂白药剂泵入该蒸煮器，以置换该蒸煮器中的液体，和随后又进一步把液体泵入该蒸煮器，以通过该蒸煮器完全置换该漂白药剂。

3.根据权利要求 1 的工艺，其中通过向该蒸煮器中泵入漂白药剂，用于定量置换该蒸煮器中以前工艺步骤留下来的药液，来漂白该蒸煮器中的纸浆。

4.根据权利要求 3 的工艺，其中在所述通过向该蒸煮器中泵入漂白药剂来漂白该纸浆的步骤之前，先向该蒸煮器中泵入一定体积的废漂白药剂。

5.根据权利要求 4 的工艺，其中所述漂白药剂选自由过氧化氢、氧、多硫化钠、亚硫酸钠、硼氢化钠、亚硫酸氢钠、臭氧和过氧乙酸组成的一组不含氯的药剂。

6.根据权利要求 3 的工艺，其中所述漂白药剂选自由过氧化氢、氧、多硫化钠、亚硫酸钠、硼氢化钠、亚硫酸氢钠、臭氧和过氧乙酸组成的一组不含氯的药剂。

7.根据权利要求 1 的工艺，其中纤维素材料为木片，包括：

把木片和蒸煮液装入一个蒸煮器中；

在所述蒸煮器中用所述蒸煮液把所述木片蒸煮成一个基本上静止的柱，产生纸浆和热黑液；

当所述蒸煮完成时，在把所述纸浆于所述蒸煮器中保持成一个基本上不受扰动的和静止的柱状的同时，通过把一种置换液体引进该蒸煮器底部，经由所述蒸煮器顶端的一个出口，把黑液从所述蒸煮器中置换出来；和

在把所述纸浆于所述蒸煮器中保持成一个基本上不受扰动的和静止的柱状的同时，向该蒸煮器中泵入一种漂白药剂，以置换该蒸煮器中的置换液体。

8.根据权利要求 7 工艺，其中，在所述向该蒸煮器中泵入一种漂白药剂之前，先向所述蒸煮器中泵入废漂白药剂。

9.根据权利要求 8 的工艺，其中，所述向该蒸煮器中泵入漂白药剂是用许多步骤进行的，其各相继步骤采用不同的漂白药剂。

10.根据权利要求 9 的工艺，其中，在每次所述向该蒸煮器中泵入漂白药剂之前，先向该蒸煮器泵入废的类似漂白药剂。

11.根据权利要求 9 的工艺，其中，所述向该蒸煮器中泵入漂白药剂，是利用从由过氧化氢、氧、多硫化钠、亚硫酸钠、硼氢化钠、亚硫酸氢钠、臭氧和过氧乙酸组成的一组不含氯的药剂进行的。

12.根据权利要求 1 的工艺，包括：

在一个蒸煮器中蒸煮木片和制浆液，在该蒸煮器中得到一个脱了木质素的纸浆柱；

向该蒸煮器中泵入置换液，使该蒸煮步骤终止；和

通过向该蒸煮器中泵入漂白药剂进行该纤维素纤维的蒸煮器内漂白，连续进行增白、增亮和脱木质素，然后取出该蒸煮器中的纸浆。

13.根据权利要求 12 的工艺，其中所述连续增白、增亮和脱木质素是通过向该蒸煮器中相继泵入多种漂白药剂进行的。

14.根据权利要求 13 的工艺，其中所述连续增白、增亮和脱木质素按如下进行：先将废漂白药剂泵入该蒸煮器中，然后将漂白药剂泵入该蒸煮器中，对多种漂白药剂中的每一种都按此顺序泵送。

15.根据权利要求 12 的工艺，其中所述连续增白、增亮和脱木质素包括把废漂白药剂泵入该蒸煮器中，然后把漂白药剂泵入该蒸煮器中。

16.根据权利要求 12 的工艺，其中所述连续增白、增亮和脱木质素是通过向该蒸煮器中泵送从由过氧化氢、氧、多硫化钠、亚硫酸钠、硼氢化钠、

亚硫酸氢钠、臭氧和过氧乙酸组成的一组不含氯的漂白药剂中选择的漂白药剂进行的.

本发明一般地涉及化学蒸煮工艺领域，更具体地说，涉及一种纸浆蒸煮工艺，其中纤维材料在化学品存在下于高温、高压下蒸煮，随后在该蒸煮器中进一步处理，使纤维与该材料中的粘合剂分离，并使纸浆变白.

在典型的纤维素化学制浆操作中，木质纤维是通过在化学品存在下于高温、高压下蒸煮木片而与木质素分离的. 在这些称为蒸煮器的蒸煮容器中可以达到一定水平的脱木质素，再把由其形成的纸浆从蒸煮器转移到后续操作工序. 后续操作通常包括各种洗涤阶段，以脱除残留化学品及其它纸浆成分；以及各种漂白阶段，其中,纸浆再进行进一步的化学处理，以进一步脱除木质素并增加所形成的纸浆的白度. 漂白操作在单独的漂白容器中进行，随后又有各种洗涤阶段，以便从纸浆中除去漂白化学品. 洗涤阶段经常是在鼓型洗涤机中进行，其中该浆状物在一台连续运转的鼓上洗涤. 漂白装置及有关的洗涤工段需要极其宽阔的不动产用来安装设备，也需要大量基本投资.

近年来，环境意识的提高，已使制浆造纸工业受到人们的密切注视，因为各制浆工段、洗涤工段和漂白工段会导致排放对环境有潜在危害的废水溶液. 典型的漂白工艺包括氯的使用，而且漂白废水可能含有剩余氯，这在环境中被认为是令人讨厌的. 氯回收工艺的困难在于废水的腐蚀性质对普通金属是有害的，需要昂贵的设备来进行化学回收. 此外，这样的回收工艺是极其复杂和昂贵的，同时其建设所需的基本费用在财政上无法回收.

在典型间歇式蒸煮工艺中，当蒸煮完成时，蒸煮器泄料阀就打开，蒸煮器中的高温、高压液体便呼啸而出，从而使蒸煮器排空. 近年来，置换加热和蒸煮技术已逐渐普及，其中，在蒸煮完成前或后，利用蒸煮液置换来节约能源和化学药剂.

在如美国专利 4，578，149 中所述的一种已知工艺中，在蒸煮完成时，蒸煮器中的热废蒸煮液用后续洗涤工段的废水置换，使这种热废蒸煮液能用来预热和预处理某一蒸煮器中的后续木片装料. 这种蒸煮工艺同普通间歇式工艺相比，有更低的蒸

汽要求，环境上更可接受，产生更高质量的纸浆，及回收更多的、投入该工艺的能源和化学药剂. 在蒸煮结束时的置换之后，在蒸煮器顶部加压，使蒸煮好的纸浆片从蒸煮器中排出，然后把纸浆转入后续普通处理，例如进一步的纸浆洗涤、漂白、再洗涤等，美国专利申请 07／068，721 提到一种工艺，通过在蒸煮器中利用置换洗涤技术，可以达到相当于一个或几个独立洗涤工段的效果. 美国专利 3，425，898 公开两步连续化学蒸煮工艺，其中置换是沿径向向外进行，而纤维是连续向下移动. 因此此文献教导的是包括纤维和／或浆片与液体的并流移动.

因此，本发明的主要目的之一，是进一步扩大在纤维素纸浆蒸煮器中进行的工艺步骤，最大限度减少纤维材料在离开蒸煮器之后的后续处理所需的设备和空间.

本发明的另一个目的，是提供一种可用能完成各种洗涤和漂白阶段的间歇工艺操作而不必把纸浆从间歇式蒸煮器转移到后续工艺设备的纤维素制浆工艺.

本发明的进一步目的，是提供一种使设备的不动产要求达到最低限度的制浆工艺，使制浆装置占地面积更小，同时又能生产质量合格的纸浆.

本发明又一个进一步的目的，是提供一种不需要使用氯而且在环境上比以前已知的使用氯的工艺更为可取的纸浆漂白工艺.

本发明还有另一个目的，是提供一种同普通对等工艺相比减少了从开始到结束的总工艺时间的制浆工艺.

在本发明中，这些目的和其它目的是通过利用一种间歇式蒸煮工艺达到的，其中，在一次于高压、高温下的间歇式蒸煮完成时，用蒸煮液置换技术洗涤浆片并从中除去残液，再通过使用以用于纸浆漂白的化学品进行的蒸煮器内置换，进一步使浆片脱木质素. 在一种较好的工艺中，漂白是用除含氯药剂外的化学品进行的，得到白度合格的纸浆.

本发明的进一步目的和优点，从以下的详细说明和附图，将变得显而易见.

图 1～10 说明按照本发明在一个蒸煮器中进行扩大的纸浆处理的一种较好工艺顺序.

图 1 说明木片装料步骤;

图 2 说明冷液装料;

图 3 说明温液装料；

图 4 说明热液装料；

图 5 说明该蒸煮过程中的时至温（升温）步骤和时在温（保温）步骤；

图 6 说明蒸煮置换步骤结束；

图 7 说明蒸煮后的氧化绿液处理；

图 8 说明过氧化物处理步骤；

图 9 说明过氧乙酸处理；

图 10 说明纸浆放料步骤；

一种符合本文中前述目的的工艺应当有大家熟悉的单元操作，而且能与后续的先有工艺步骤相容．在上述美国专利 4，578．149 中，已知一种间歇式蒸煮工艺利用大家熟悉的设备，并导致节能，扩大蒸煮能力，化学碱性装料的有效重复利用和再循环使得需要较少新鲜化学药液装料就能达到可接受脱木质素水平，和一个蒸煮器内褐色物料洗涤阶段．

本发明需要在蒸煮器中连续进行各工艺步骤，其中，附加的置换是利用各种外加化学品和／或废液进一步溶解木质素和使纸浆增白来进行的．为进一步脱木质素和增白而选择的化学品，较好包括非氯型药剂，其中包括但不限于过氧化氢、氧、多硫化钠、亚硫酸钠、硼氢化钠、亚硫酸氢钠、臭氧和过氧乙酸．其它药剂也可用于同一目的，只要符合一般选择标准即可．这组适用漂白剂包括这样一些漂白剂：它们能溶解木质素并使纸浆增白，能与工艺设备相容，能与实用化学品回收及物料平衡相容，而且较好是，如果发生事故性流失或泄漏，其副产物对环境是相对无害的．

本工艺可采用各种各样的方式进行，其中，利用附加的蒸煮器内置换来影响制浆操作和漂白操作，并进行必要的洗涤，从而，同普通和惯用工艺相比，减少了达到类似脱木质素结果所需的下游处理．

本发明的下列实例代表了用中试装置操作所做的试验．

实例 1

按照 Beloit Corporation 出售的快速置换加热(RDH)技术，以惯用硫酸盐法置换加热工艺蒸煮南方黄松木．这种工艺基本上是美国专利 4，578，149 中公开的工艺．RDH 蒸煮持续至目标卡伯值为 16，此后,进行惯用的 RDH 置换．置换之后，没有像在 RDH 工艺中一般所知道的那样把纸浆排出，而是用 30 分钟时间让过氧化氢溶液通过 80℃的浆片柱置换．得到一种显著较白的纸浆，在 16 卡伯时，测得 31.9%I.S.O.，而在普遍 RDH 纸浆中为 30.0%I.S.O.．

实例 2

用惯用 RDH 硫酸盐制浆法以惯用方式，再次将南方黄松木蒸煮到目标卡伯值 16．在惯用 RDH 置换之后，让氧化绿液（低碱度多硫化钠）通过浆片柱置换，然后，再用适量过氧化氢进行两次后续置换和处理，发现所得到的纸浆的卡伯值为 7.5，蒸煮器放料白度为 55%I.S.O.

实例 3

进行类似于实例 2 的蒸煮，然后，用 2%过氧化氢进行 2 次单独的蒸煮后处理．达到大约 10 的卡伯值，处理后的白度为 40．7%I.S.O．作为最终处理，用乙酸-乙酸钠的 pH 为 4 的缓冲溶液使过氧乙酸水溶液通过浆片柱置换．这种处理排出的纸浆卡伯值大约为 6，白度为 50.8%I.S.O.

此外，把使用过氧化物（P）和过氧乙酸（A）的几种其它漂白序列同使用二氧化氯（D）的类似序列做了比较，后者类似于过氧乙酸，但有令人讨厌的氯原子．得到了如下结果：（表见文后）

可以看到，与使用二氧化氯的类似序列相比，使用对环境更为有利的只含过氧化氢和过氧乙酸的序列，能得市售纸浆的白度．然而，得到了在蒸煮器内处理的优点，包括漂白装置安装费用较低和工艺步骤较少，而且消除了使用令人讨厌的氯基药剂．虽然由于各阶段之间洗涤较少而可能造成化学品利用量较高，但由于所使用的所有化学品都再循环到化学品回收循环中，从而抵消了这些缺点．如果需要，可在各工艺步骤之间使用通过置换进行的附加洗涤，包括在相继两次化学处理之间使用化学品进行中和，或另行制备蒸煮器内容物，以便更有效地使用通过浆片柱置换的反应物．进行这样的洗涤或制备的一种有效方法是，首先用以前处理中、也许在另一个蒸煮器中的处理中产生的废化学药剂进行处理置换．

RDH 蒸煮工艺之后的蒸煮器内漂白导致一次木片装料较短的工艺时间．从蒸煮前在蒸煮器上装填木片到漂白浆到达高密度贮存时，惯用工艺需要

大约 15 小时，而使用本发明的蒸煮器内漂白工艺使全过程时间缩短到大约 9 小时。虽然在蒸煮器内一次装料需要更多的工艺时间，但在一个制浆厂中可以比典型漂白和洗涤序列所需费用更低的安装费用提供额外的蒸煮器能力。同需要以多次重复步骤进行增稠、混合、稀释和反应的惯用洗涤和漂白工艺相比，因置换工艺的固有效率而节省了时间。

现在更具体地参照附图，说明按照本发明的一个较好工艺过程中的各个步骤。

在图 1 中，说明了一种用来实施本发明的适用工艺设备布局 10。提供了一组蒸煮器 12，用于按照置换加热技术蒸煮木片，和用于按照本发明对浆化木片进行后续反应步骤。图 1～10 中的工艺布局，图示了许多基本容器、槽等，其中有是些在超大气压力下运行的，另一些在常压下运行。那些在加压下运行的容器用圆圈表示，方块则代表常压容器。各种备选工艺用虚线画出的任选槽和容器说明，还要用后面的附图更具体地加以说明。

在图 1 中，说明了该制浆工艺的木片装填步骤，其中，本片从木片贮存地点 14 移到蒸煮器 12 中的任何一个，开始该制浆过程。这些木片可以是已用已知方法如喷蒸汽等预热的，这取决于所用的木片和所希望的制浆结果。一般来说，蒸汽装填器(也非本发明的组成部分) 将用来给蒸煮器装料。

图 2 说明惯用的 Beloit Corporation RDH 工艺的第二步，称之为冷液装料。来自冷黑液累积器 16 的冷黑液从蒸煮器底部泵入蒸煮器，直至把蒸煮器装满，使冷黑液从蒸煮器顶部流出，再回到冷黑液累积器 16。这种冷液装料使空气从蒸煮器中排出，并使木片浸没于该黑液中。木片与该黑液的直接接触使这些木片预热，而冷黑液中剩余的残留化学剂则开始了这些木片脱木质素的初期反应。在这种用冷黑液装料期间，为了增强这些预蒸煮反应，冷黑液或其一部分可以通过添加来自多硫化物绿液贮罐 18 的冷废多硫化物绿液而增强其药效。此外，也可以添加来自氧化绿液贮罐 20 的氧化绿液。

图 3 说明与 RDH 工艺有关的惯用温液装料，其中，把来自累积器 22 的温黑液泵到含有木片和冷液的蒸煮器中，这样，冷黑液便被后续数量的温黑液置换出来，并转移回到冷黑液累积器 16。提供给蒸煮器的温黑液可以通过添加来自任选贮罐 24 的蒽醌而增强其药效。

为了产生热水和／或减少累积器 22 中温黑液的体积，可以让温黑液通过热交换器 26，其热交换关系是在 28 供给冷水，在 30 取出所产生的热水，并将额外体积的冷黑液送到冷黑液累积器 16。

图 4 说明 RDH 工艺的热液装料，其中，将来自热白液贮罐 32 的热白液泵入蒸煮器中，或许再添加来自热黑液累积器 34 的热黑液。热白液是借助于让来自冷白液槽 36 的冷白液通过与来自热黑液累积器 34 的热黑液存在热交换关系的热交换器 38 加热的。离开热交换器 38 的热黑液送到温黑液累积器 22。随着把热白液泵进蒸煮器，蒸煮器中的温黑液被置换出来，并送到温黑液累积器 22。当温黑液从蒸煮器中完全置换出来时，部分热液可能从蒸煮器流出，然后转移到热黑液累积器 34。

图 5 说明借助于泵 40 使蒸煮器中的药液通过蒸煮器循环的蒸煮序列。在所说明的工艺中，药液是用泵 40 从蒸煮器在其顶端和底端之间的中点抽出，同时送到蒸煮器顶部和底部的入口。可以使用外热源如蒸汽（未画出）使药液升至所希望的温度刻度。在达到所希望的温度之后，把这一温度保持一段规定的时间，直至达到预期的脱木质素水平为止。这些时至温和时在温操作，对于各木种、工艺和所希望的结果都是众所周知的。

图 6 说明蒸煮阶段的结束，其中，把贮罐 18 的冷废多硫化物绿液泵入蒸煮器底部，以便从中置换出蒸煮结束时存在的蒸煮液。把从蒸煮器置换出来的蒸煮液送到热黑液累积器，温黑液累积器，或回到冷废多硫化物贮罐，视恰当与否而定。

图 7 说明在蒸煮器中的蒸煮后多硫化物绿液处理。把贮存单元 18 的多硫化物绿液在已将氧化绿液贮罐 20 的氧化绿液加入蒸煮器之后泵入其底部。把置换出来的药液送到冷黑液贮存累积器。

图 8 说明一种蒸煮后过氧化物处理，其中，把冷废过氧化氢贮罐 42 的冷废过氧化氢药液与贮罐 44 的新鲜过氧化氢混合，然后把混合物泵入蒸煮器底部，以从其中置换出废多硫化物药液，再把后者送到多硫化物药液贮罐 18。

图 9 说明一种备选的过氧乙酸处理，其中，将贮罐 46 的过氧乙酸与贮罐 48 的置换液合并，泵入蒸煮器底部，以便把过氧化氢置换到过氧化氢贮

罐 42 中.

图 10 说明一种适用的纸浆放料循环，其中，当处理完成时，把蒸煮器中的纸浆移至卸料槽 50，然后移至洗涤工段 52，后者可以包括在 54 添加热水．蒸煮器向卸料槽排料可以用几种方法中的任何一种进行，包括在蒸煮器顶部施加流体（液体或气体）压力，使蒸煮器中的纸浆和剩余液体从蒸煮器底部送到卸料槽 50．蒸煮器也可以通过泵送煮器中的内含物使之排空，这既可用一种如以前所知的连续泵送方法进行，也可以通过如美国专利申请序号 07／412，079 中所述的间歇循环泵送法进行．洗涤可以用任何一种已知的惯用带式或鼓式真空和加压洗涤机进行，或者，最终洗涤可以用上述美国专利申请 07／068，721 所公开的方法进行．洗涤工段产生的废液送到褐色物料洗涤机滤液槽 56，和送到置换液贮槽 48 以备以后使用．

已经发现，可以利用各种药剂在蒸煮器中连续进行纸浆处理，同时把纸浆保持成一个基本上静止的柱．在惯用 RDH 工艺中的最终置换之后，可以让漂白化学药剂通过纸浆柱置换，连续进行木质素脱除和纸浆增白与增亮．有效的漂白反应无需以前要求的混合、掺合、增稠和反应等独立步骤就能发生．由于不需要时间来进行各工段之间的纸浆转移，所以，对于给定体积的纸浆，在蒸煮器中连续进行漂白和洗涤工艺便节省了从开始到结束的总工艺时间．虽然对于任何给定的本片装料都需要额外的蒸煮器时间，但缩短的总工艺时间在某种程度上使所增加的在蒸煮器中需要的时间减少了．

要认识到，在典型制浆操作中，这组蒸煮器 12 中各蒸煮器在不同时间将运行于不同工艺阶段．然而,各累积器及贮罐和贮槽将根据需要接纳来自其中每个蒸煮器的药液和化学品，和／或向其供给药液和化学品．这提供了通过在添加药剂之前制备用于处理的浆片柱，增强用选定的药剂进行的各种处理并使其更有效的能力．例如，如果需要在一个蒸煮器中进行过氧化物处理，那么，在实际过氧化物处理置换之前可以先用从另一个蒸煮器中的过氧化物处理得到的废过氧化物药液进行一次置换．通过在实际处理置换之前进行一次废药液置换，之所以获得工艺效率，其原因在于初期反应是由废药液开始的，从而使随后置换中新鲜药液处理更为有效．实现了废药液中剩余药剂的更完全利用．这使得某些处理能使用比蒸煮器体积小的置换体积进行，因为必要的处理将按如下发生：处理液层随着它被后来其它液体的添加沿蒸煮器置换，便通过蒸煮器向上推进．因此在蒸煮器中某一给定时间，可能存在多层不同的药液．置换在层之间发生，一个相当窄的反应剂层被后继料液推着，通过纸浆柱而与浆片反应．由于并非全部浆片都同时浸在反应剂中，因此可以利用通过蒸煮器置换比蒸煮器体积小得多的药液体积来进行．

已经发现，各种不使用氯的漂白序列，在不使用氯的情况下也能产生类似、优异的漂白纸浆结果．这些更符合环境保护要求的药剂对漂白置换是较好的．

虽然在此已详细说明和描述了在一个蒸煮器中进行扩大纸浆处理的一般概念，但那些熟悉本门技术的人应当认识到，在不脱离本发明范围的情况下可以做各种变化．

序列	惯用 RDH	样品 4	样品 5
(EOP)–A–P–A	84.8	86.3	…
A–P–A	…	82.2	86.9
(EOP)–D–P–D	90.6	89.7	…

図 1

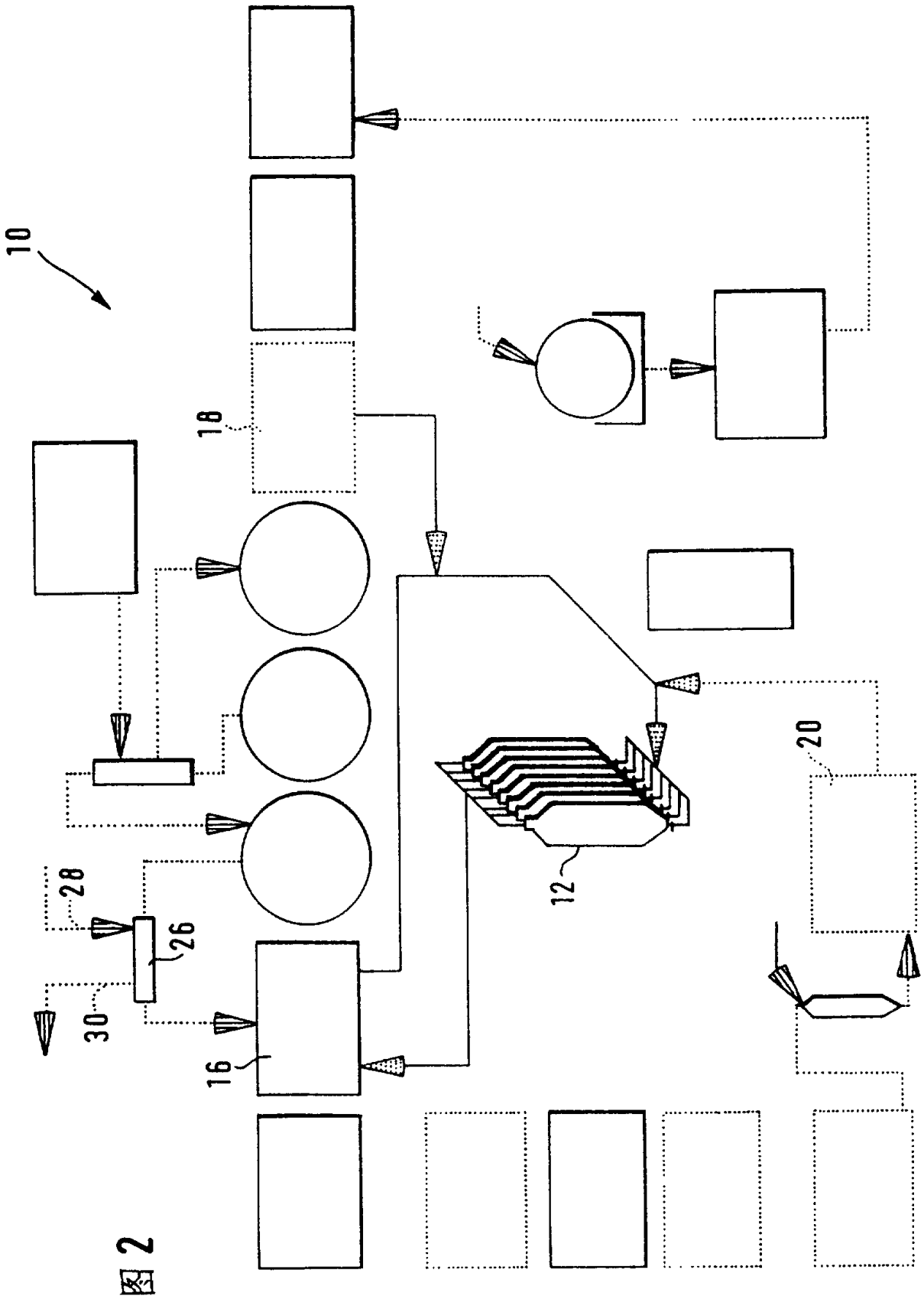


図2

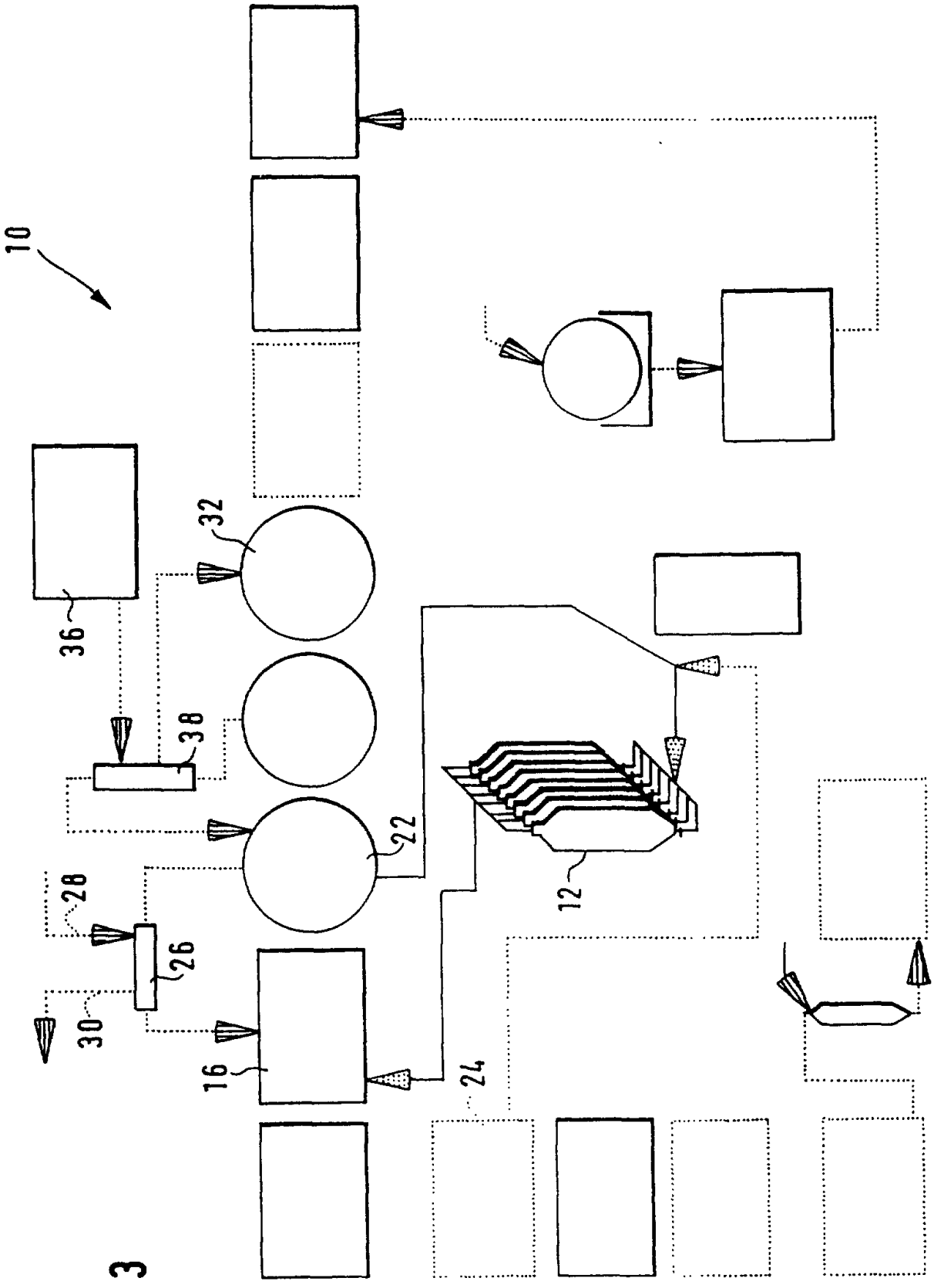


图 3

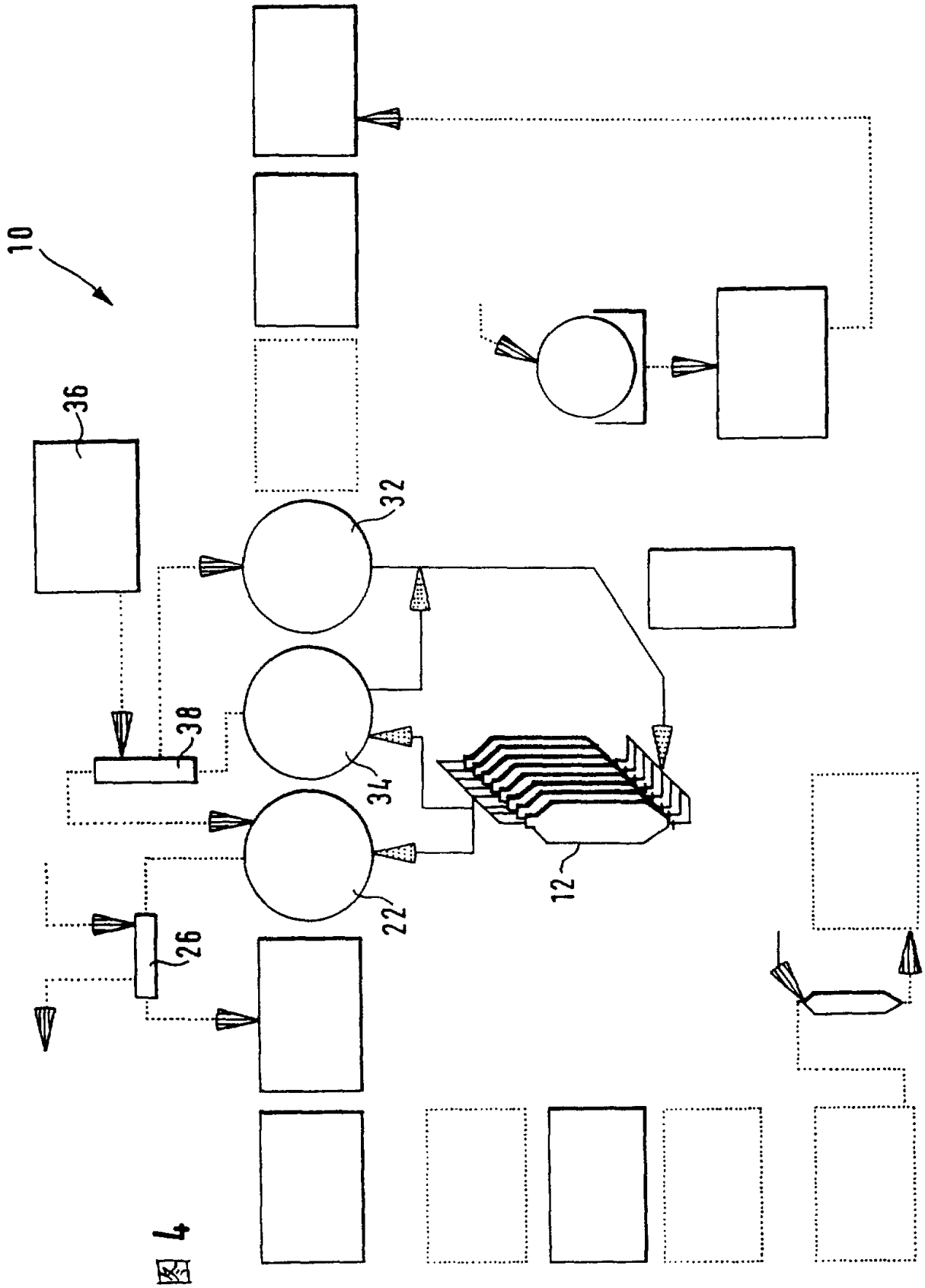


図 4

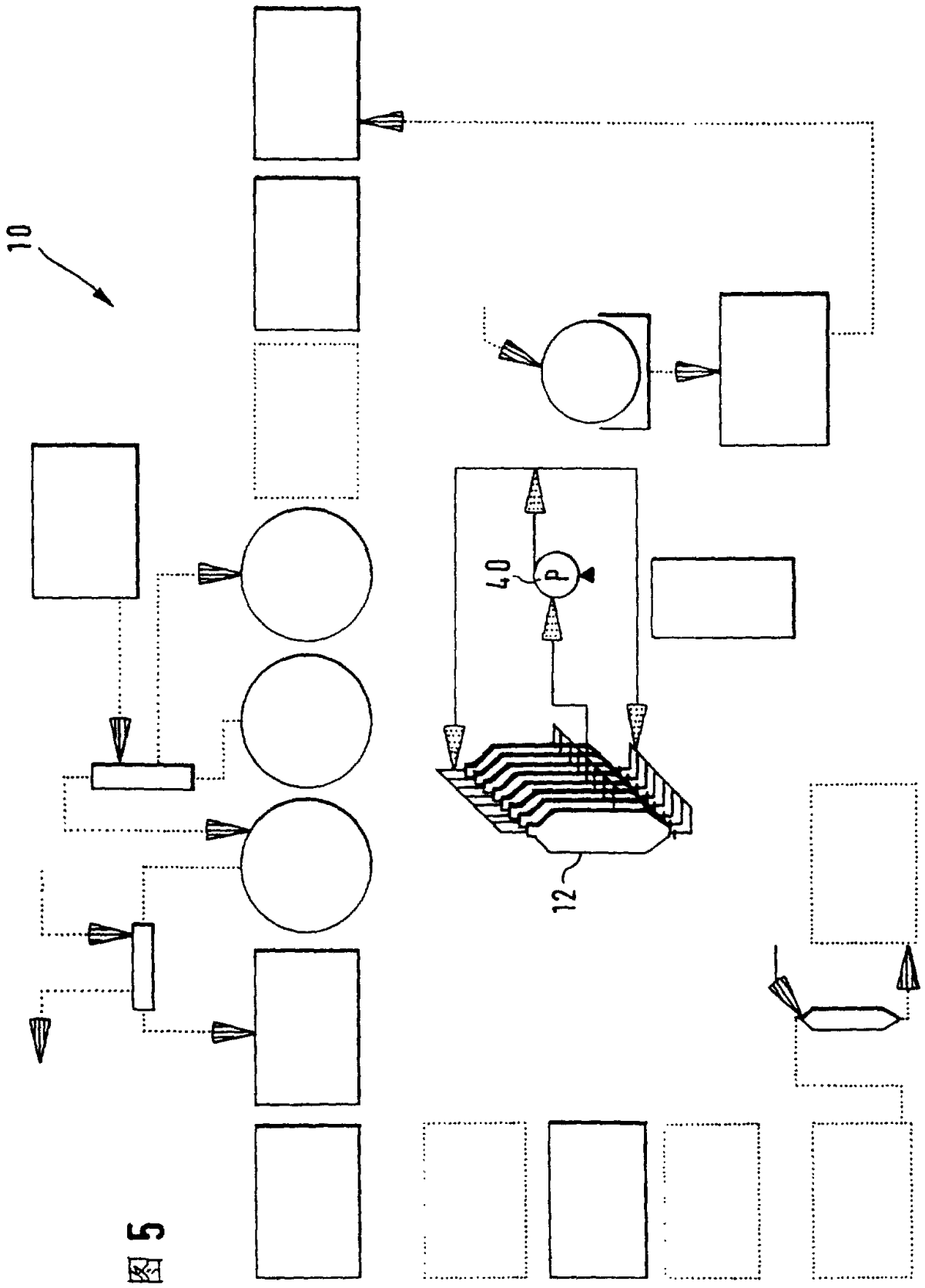


Fig 5

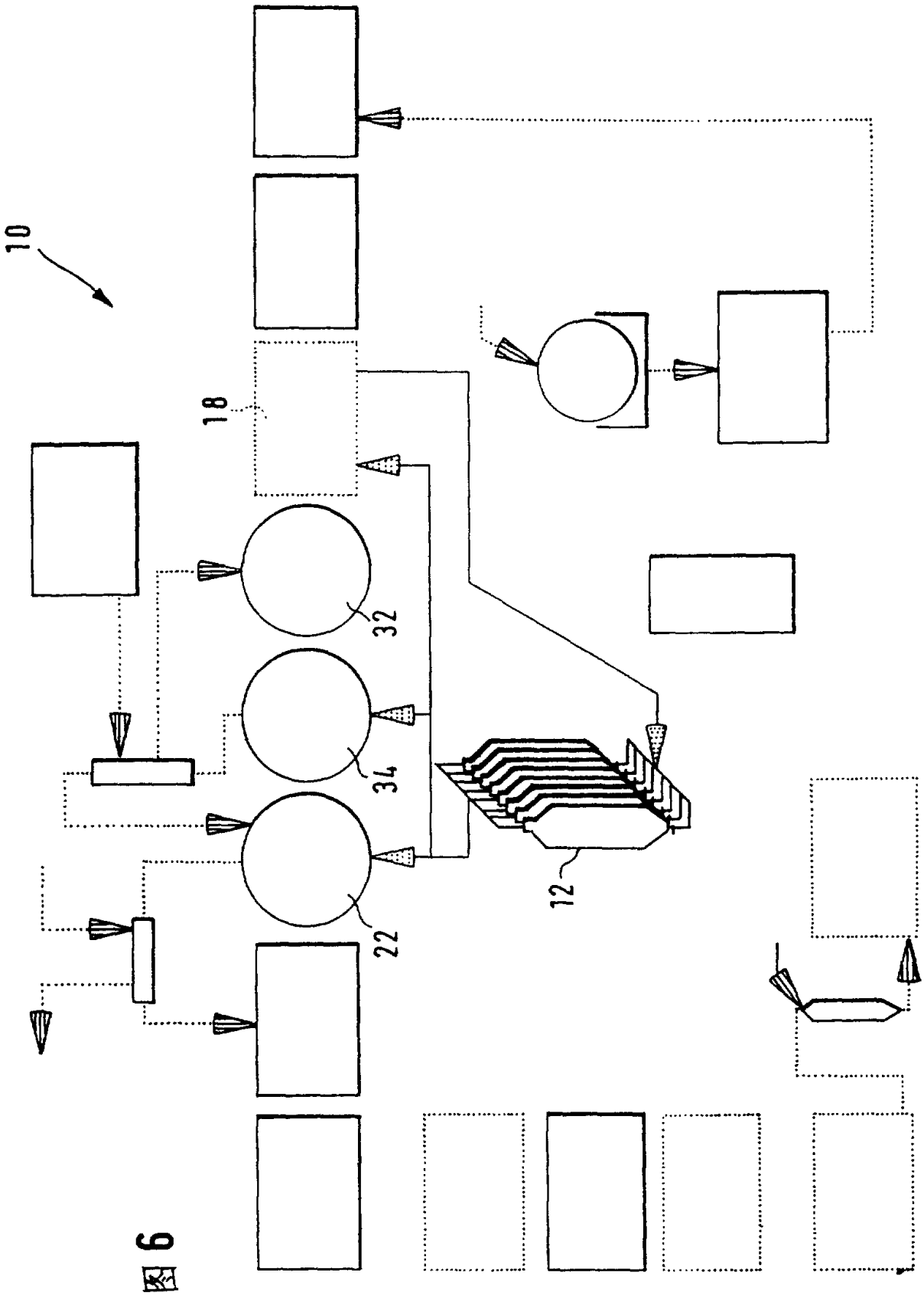


図6

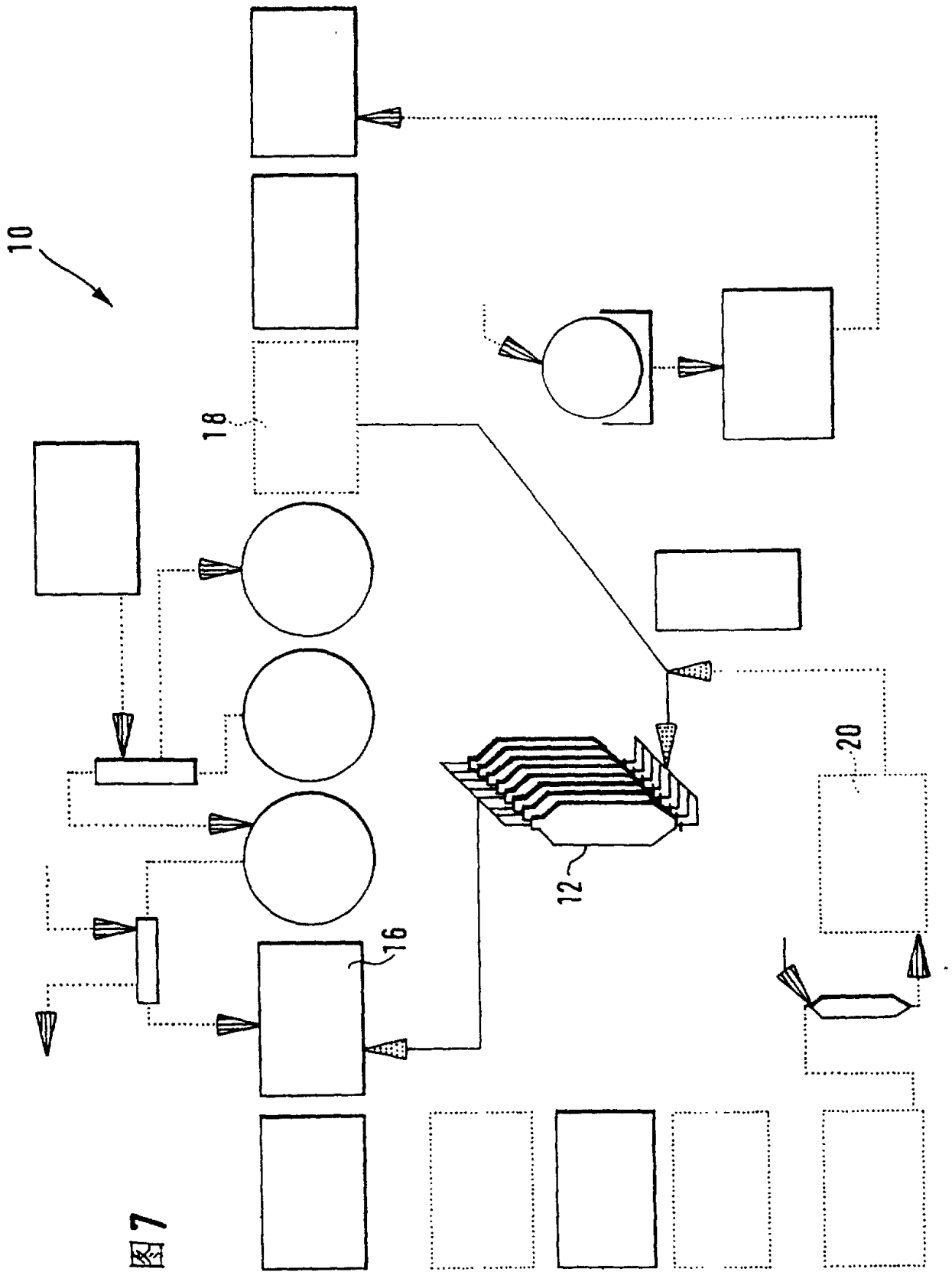


图7

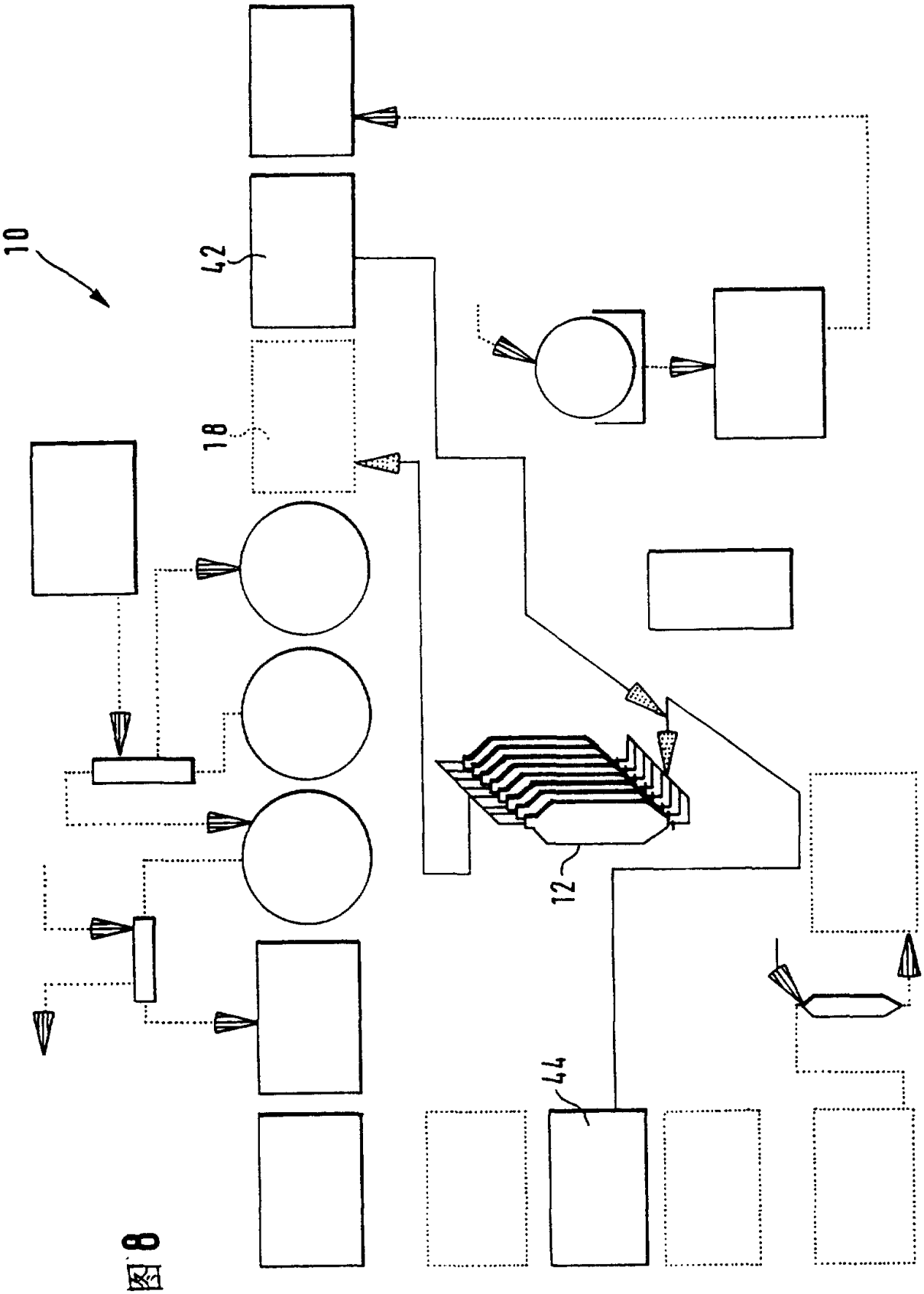


図8

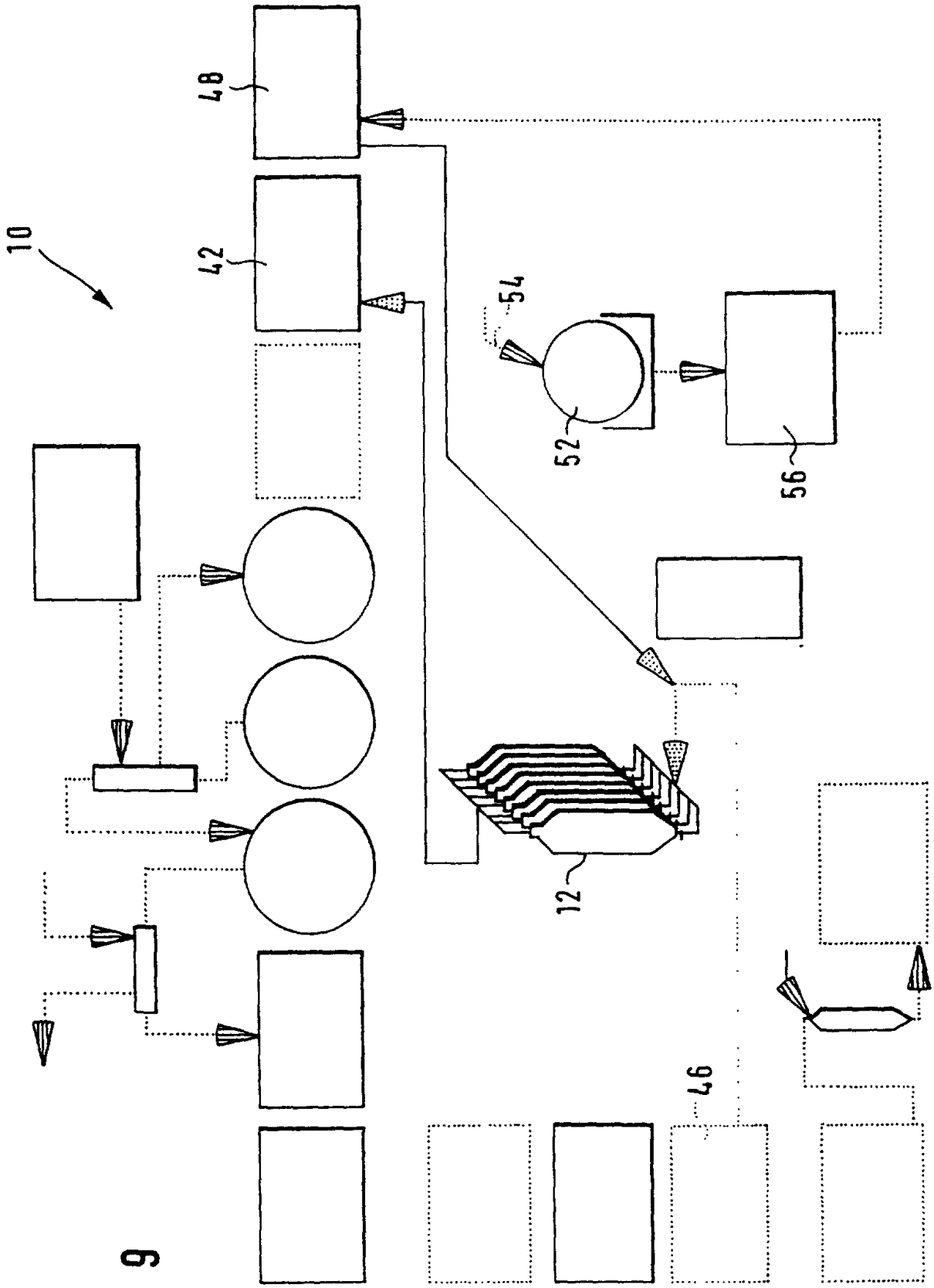


図 9

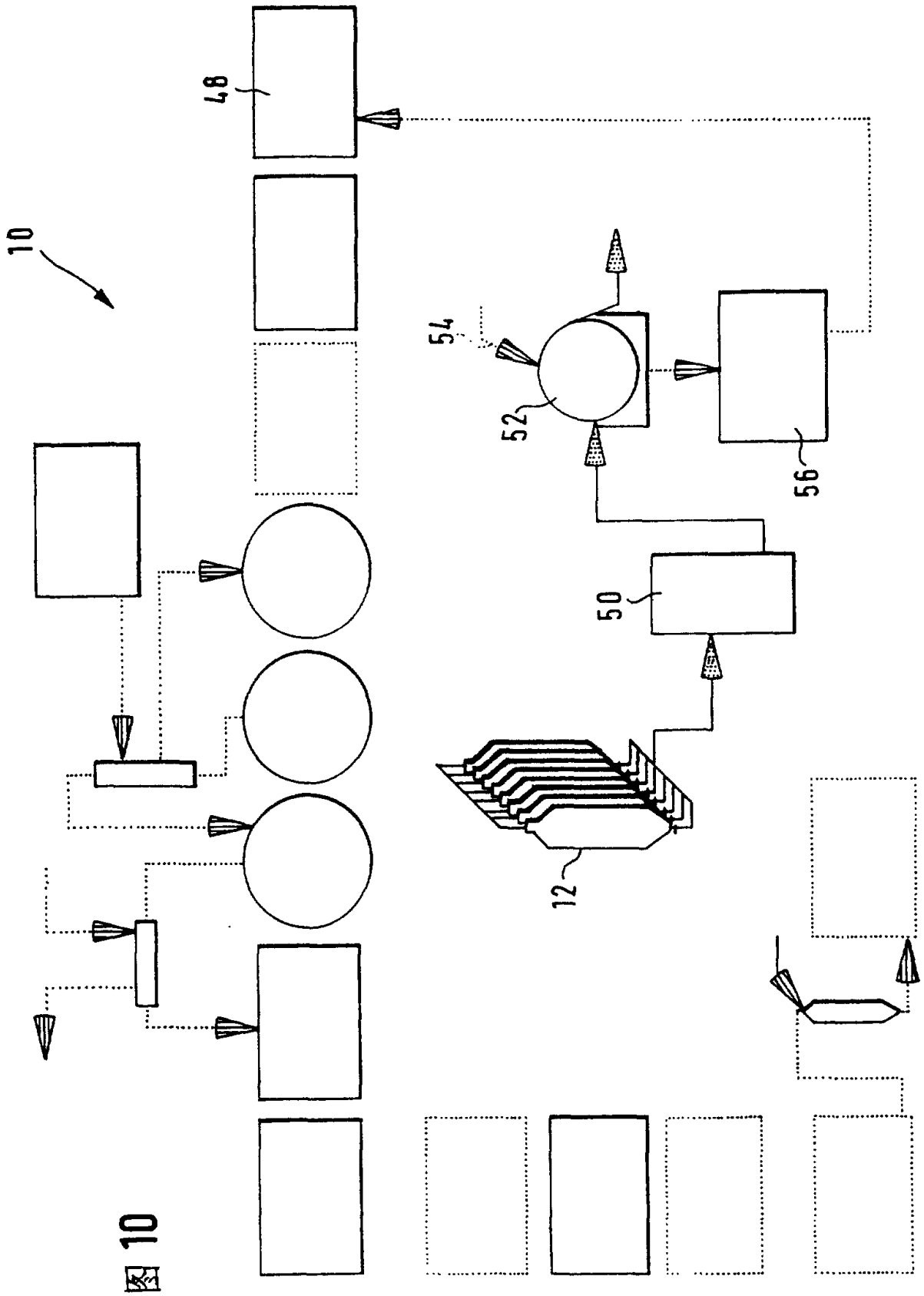


図 10