

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012 年 10 月 4 日 (04.10.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/129962 A2

(51) 国际专利分类号:
C01D 7/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2012/000404

(22) 国际申请日: 2012 年 3 月 29 日 (29.03.2012)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201110082099.0 2011 年 3 月 27 日 (27.03.2011) CN

(72) 发明人: 及

(71) 申请人: 崔怀奇 (CUI, Huaiqi) [CN/CN]; 中国内蒙古自治区鄂尔多斯市乌审旗乌审召镇, Inner Mongolia (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,

LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 不包括国际检索报告, 在收到该报告后将重新公布(细则 48.2(g))。
- 国际申请的申请日在优先权期限届满后两个月内(细则 26 之二.3)。

(54) Title: FULL CIRCULATION PROCESS BASED ON HOU'S PROCESS FOR SODA MANUFACTURE

(54) 发明名称: 一种联合制碱大循环工艺

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is a full circulation process based on Hou's process for soda manufacture, which comprises: a. preparing a raw brine for manufacturing soda by solution mining; b. obtaining hydrogen sulfide and biogas by utilizing microbial resource in the brine; c. evaporating and concentrating thin alkali liquid by utilizing natural energy; d. producing various types of products by combining Trona process and chemical combination process; e. producing subsidiary products by combining coal chemical industry deep processing and soda-making process; and f. producing series of products by combining an electrolytic process and a chemical combination process. The provided process is used to the full circulation process based on Hou's process for soda manufacture. The provided process has the beneficial effects that wasted or concealed natural soda resources are explored for raw material supply, biological energy and natural energy are comprehensively utilized for energy utilization, potential of coal chemical industry deep processing is developed and an activated carbon purification technology is applied to low-carbon economy so as to serve the purposes of energy conservation and environmental friendliness so that technologies in various fields are closely integrated with the soda-manufacturing process, thus fundamentally realizing the full circulation and greatly lowering the cost.

[见续页]



WO 2012/129962 A2



(57) 摘要:

本发明涉及一种联合制碱大循环工艺，该工艺包括：a、采用渗溶采碱法得到制碱原料。b、将碱卤中的微生物资源利用得到硫化氢和沼气。c、对自然能源的利用实现淡碱液蒸发浓缩。d、将天然碱法与化合法结合制得多种产品。e、将煤化工深加工与制碱工艺结合制得辅助产品。f、将电解法与化合法结合制得系列产品。以本发明方法进行联合制碱大循环，从原料的供应上，挖掘了天然碱废弃资源和隐藏资源，从能源的利用上，综合利用了生物能和自然能，从节能环保上发挥了煤化工深加工的潜力并将活性炭净化技术应用于低碳经济，使各领域技术与制碱工艺紧密结合，从根本上实现了联合制碱的大循环，并大大降低了制碱成本。

一种联合制碱大循环工艺

技术领域

本发明涉及天然碱法与化合法相结合的联合制碱大循环工艺，特别涉及开采天然碱残贫矿床中砂间晶体的渗溶采碱技术、地下卤水厌氧消化制取硫化氢和沼气技术、自然能蒸发技术、强制结晶、强制化合技术、化合法多元转化技术、多功能气化技术、二氧化碳回收利用技术和煤化工深加工技术为主体的联合制碱大循环工艺。

背景技术

纯碱的生产，目前广泛采用的是天然碱法和化合法。化合法分为氨碱法和联合制碱法。氨碱法使用精制盐为原料，经氨化、碳酸化制得碳酸氢钠，再经煅烧制得纯碱。氨碱法在生产过程中由于钠利用率低，废液排放量大，所以导致成本高，污染严重。联合制碱法也是使用精制盐为原料，经氨化、碳酸化制得碳酸氢钠，再经煅烧制得纯碱。并将废液中的氯化氨加以利用制成氯化铵无机肥，在制碱过程中将制碱与制氯化铵交替进行，构成一个循环过程。天然碱法是使用含碳酸钠单一成分纯度极高的天然碱原料经常规蒸发浓缩出一水碳酸钠，再经煅烧制得纯碱。这三种方法生产纯碱设备投资高、能耗大、程序多，生产周期长，废水、废气、废渣等排放物对环境的污染也严重。联合制碱法虽然实现了生产主产品和副产品的交替循环，但因其副产品是一种无机化合肥料，也存在对下游市场的环境污染，而且其生产的规模及数量受下游市场的需求决定，因此其生产中的联合是存在可变性

的，循环是局部性的。

从目前全世界采用的制碱技术和制碱工艺综合分析，天然碱法因其程序比较简单，生产周期比较短的特点占据一定优势，然而其原料选择性强的局限性和液体蒸发强度大的高耗能现实形成了其生产的弱势，因此，未来制碱领域的生存和发展不单单是制碱技术单方面改进的问题，而是整体工艺革新的问题，只有完善长效联合，整体循环的制碱工艺才能最大化的实现节能减排、综合利用的目的。

发明内容

本发明是对现有制碱技术的综合和改进。发明中采用渗溶采碱法对天然碱残贫矿床的砂间晶体进行渗透溶解，或采用渗溶采碱法对盐矿进行渗透溶解，将溶解后的地下卤水在隔绝空气的条件下提取，使用全封闭蒸硫法分离出卤液中的硫化氢气体并与氢氧化钠反应生成硫化钠；将蒸硫后的碱液或盐卤经厌氧消化制出沼气；沼气经分离二氧化碳后将剩余的甲烷与氯气氯化制成氯甲烷并经水解制成甲醇和盐酸；将厌氧消化后的热碱液（含盐、碱、硝的混合溶液）或盐卤导入太阳能蒸发浓缩器内蒸发、浓缩，而后经自压式强制蒸发、降温，盐卤采用电解法制取氢氧化钠、氯气和氢气；碱液经冷却后使用依附结晶分离法提取十水碳酸钠，将十水碳酸钠经热蒸自溶、强制重结晶提取一水碳酸钠；再将一水碳酸钠经煅烧制得纯碱；在全封闭压力式强制化合器内将分离十水碳酸钠后的母液碳酸化以使残留的碳酸钠转化成碳酸氢钠；剩余的母液经氨化、碳酸化转化其中的氯化钠制成碳酸氢钠，碳酸氢钠经煅烧制成纯碱；经氨化、碳酸化后的母液中生成

的氯化铵与氢氧化钙化合后驱出氨气返回氨化工序，残留于母液中的氯化钙和硫酸钠经静态澄清使氯化钙固形物沉降并排出制成成品；最后剩余的硫酸钠溶液经浓缩提取无水硫酸钠制取元明粉或经熔融法与二氧化硅熔融制成硅酸钠；熔融过程中产生的高温尾气中富含二氧化硫，尾气经串联式多功能气化热风炉、间接热风炉换热、降温后将二氧化硫溶于水中生成亚硫酸。

以上过程中所需要的热量、二氧化碳气体、氨气大部分来自多功能气化热风炉，通过串联式多功能气化热风炉对煤矸石、煤粉、木材结杆、畜粪在外来热源的参与下经热风干馏管在相应热量温度下对炉腔内物料进行干馏产出焦炭粉、活性炭、草木灰粪渣和甲烷气、煤气、氨水、焦油。煤矸石焦渣经研磨、稀释，其流体与煤焦炭粉，重质焦油按一定比例混合压制成焦油煤砖，其中的腐殖酸与草木灰粪渣混合制成草炭肥；活性炭用于二氧化碳的吸附回收。

电解氯化钠产生的氢氧化钠与硫化氢化合生成硫化钠；与二氧化碳化合生成碳酸钠；产生的氯气与干馏畜粪产生的甲烷或沼气中分离出的甲烷化合生成氯甲烷；再经水解制成甲醇和盐酸；产生的氢气与熔融炉尾气中产生的亚硫酸化合生成硫化氢；硫化氢与氢氧化钠化合生成硫化钠。

以本发明实现的制碱工艺，不但从制碱技术上完成了联合，而且从制碱过程中产生的各种主副产品的相互应用上实现了大循环，依此可达到如下目的：1、从原料的供应上挖掘出了地表浅层天然碱遗弃资源和隐藏资源；2、利用生物化学技术对地下碱卤、盐卤中潜藏的有机微生物资源实现创造性的开采并将其应用于联合制碱工艺中；3、使太阳能、风能等自然能源合理地利

用于碱液的蒸发和浓缩；4、使煤化工能实现深加工并在联合制碱中得以多元转化；5、通过干馏法不但能使木材产生可燃气体、木焦油、氨水，而且使其副产品活性炭可作用于工业和城市二氧化碳的回收并将二氧化碳利用于制碱工艺中；6、实现天然碱法和化合法的结合和互补。为此本发明提供一种联合制碱大循环工艺，该工艺包括：a. 用渗溶采碱法提供原料碱卤、盐卤；b. 将碱卤、盐卤中的微生物资源应用于制碱工艺中；c. 利用太阳能蒸发浓缩器和自压式强制蒸发器对该碱液进行蒸发浓缩；d. 采用依附结晶分离法，全封闭压力式强制化合法对碳酸钠溶液、氯化钠溶液进行强制氨化，强制碳酸化以达到转化、分离、提纯的目的和进一步处理制成纯碱成品；e. 利用串联式多功能气化热风炉对煤矸石、煤粉、木材桔杆、畜粪进行干馏制得制碱工艺中的辅助产品和对干馏后产生副产品的应用制得系列产品；f. 采用渗溶采碱法对盐矿进行溶采，并使用步骤 b、c 对盐卤进行处理，然后电解制得氢氧化钠、氯气和氢气。

根据本发明的一种实施方式，在步骤 a 中将天然碱残贫矿床表面挖壕筑坝分割成若干个蓄水池塘（池塘可发展渔业），提取大于 16° C 的深井淡水灌注池塘使水下渗，在淡水下渗过程中渗透溶解地层中的砂间晶体，根据地层中砂间晶体的深度钻凿多管机井，机井深度不得穿透地下不透水岩层。经过机井抽取地下经渗漏溶化了的碱卤，在隔绝空气的条件下送入步骤 b。从地层深处提取的深井淡水不断补充池塘因渗漏而下降的水位，使渗漏溶解处于连续状态。

根据本发明的一种实施方式，在步骤 b 中将步骤 a 在隔绝空气的条件下送入的碱卤导入厌氧消化器的全封闭脱硫器内，并

加温至 60° C, 包含在碱卤中的硫化氢成分受热挥发逸散, 经气管吸入空气压缩泵, 使气体压力保持在大于 2000Pa 的状态下送入强制硫化器底部的环形进气圈后上行, 由于强制硫化器顶部限压阀的作用使气体在全封闭压力式强制硫化器内形成规定压力, 当气体压力超过限压阀限压极限时向外排出, 排出的尾气经活性炭脱硫器脱除残留的硫化氢后排空。将步骤 f 中经离子膜电解氯化钠工艺中制取的浓度在 32%-35% 的氢氧化钠溶液在全封闭压力式强制化合器内分层喷成雾状下射, 在下射过程中与保持在大于 2000pa 分压的硫化氢气体接触产生气雾混合式对流交换, 在压力条件下氢氧化钠雾滴迅速吸收硫化氢气体, 产生如下化合反应: $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, 硫化钠溶液经浓缩, 结晶、分离, 干燥制成成品。

根据本发明的一种实施方式, 分离出硫化氢后的热碱液顺流至厌氧消化器内, 保持 60°C 左右的温度和小于 -330 毫伏的氧化还原电位及小于 10 的 PH 值为消化器内食氢产甲烷菌、食乙酸产甲烷菌提供良好的生长繁殖条件, 使沼气发酵得以快速进行并制出沼气。

根据本发明的一种实施方式, 在步骤 c 中将步骤 b 所得的经厌氧消化后的热碱液导入太阳能蒸发浓缩器, 在太阳能蒸发浓缩器内碱液首先蓄于储液溢流池, 然后扩散外溢, 在蒸发平面区膜状溢行。由于碱液在厌氧消化器内保持 60° C 左右的温度, 自身蒸汽压力比较强, 当进入太阳能集热蒸发器内高温低压的环境下后, 水分迅速蒸发逸散, 逸散的水蒸汽与蒸发器顶部弧形内衬塑料薄膜接触, 被吸附其上凝结聚珠并沿壁下滑至集水槽外流, 以此实现碱液脱水。

根据本发明的一种实施方式，经初步脱水后的碱液导入自压式强制蒸发设施的高位压力罐，高位压力罐的容积、高度根据蒸发系统所设雾化喷嘴数量而定。靠高位压力罐中碱液的自身压力为雾化喷嘴提供大于 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力使碱液通过喷嘴雾化，雾化的碱液与自然界干燥空气接触，部分水分瞬间被干燥空气吸收，液体浓度增高。

根据本发明的一种实施方式，在步骤 d 中将步骤 c 所得的并经自然空气降温的浓度为 25%-30.8% 的碱液导入液体冷却器，经冷却降温至 16°C - 25°C 时采用依附结晶分离法析出混合溶液中的十水碳酸钠，对得到的十水碳酸钠晶体在 100°C 左右温度的条件下加入适量的除尘碱强制碱液变为一水碳酸钠晶浆，再经离心脱水，煅烧制成纯碱。将分离十水碳酸钠晶体后的母液在压力式强制化合器内与二氧化碳化合使其中剩余的碳酸钠转化为碳酸氢钠；剩余的母液经氨化、碳酸化转化其中的氯化钠制成碳酸氢钠；经氨化、碳酸化后的母液中生成的氯化铵与氢氧化钙加热分解，分解后驱出的氨气返回氨化工序；残留于母液中的氯化钙与硫酸钠经静态澄清使氯化钙固形物沉降并排出；最后剩余的硅熔融制成硅酸钠；熔融过程中产生的高温尾气中富含二氧化

硫，尾气通过对串联式多功能气化热风炉干 liou 供热后再经间接热风炉降温，在雾化水脱硫器内将二氧化硫溶于水中生成亚硫酸，尾气导入活性炭吸附脱硫器脱除残余的二氧化硫后排放。

该实施方式进一步包括：经各种方式分离后的淡母液采用高压雾化蒸发技术进行浓缩，蒸发过程中所需要的热量来自串联式多功能气化热风炉消化余热后的间接热风炉。

根据本发明的一种实施方式，在步骤 e 中使用多功能气化热风炉对煤矸石、煤粉、木材桔杆、畜粪进行干馏制得煤气，木煤气、甲烷气、焦渣、木炭、草木灰粪渣和焦油、氨水以及余热。

该实施方式进一步包括，通过步骤 d 熔融过程中所产生的高温尾气对气化炉内的干馏加热管提供热源，使炉内物料的温度在 500°C - 300°C 之间进行低温干馏，干馏产生的煤气经清水雾化洗涤后制成的煤气用于步骤 d 或发电系统的蒸汽锅炉，洗涤煤气中产生的焦油经沉降分离出重油、轻油及氨水。

该实施方式进一步包括，通过干馏煤粉所产生的焦炭粉与重质焦油和干馏煤矸石所产生的焦渣经稀释制成的胶粘剂按比例混合，再经压制制成焦油煤砖。

该实施方式进一步包括，通过干馏煤矸石所产生的焦渣与干馏畜粪所产生的草木灰粪渣混合制成草炭肥。

该实施方式进一步包括：通过干馏木材桔杆所产生的木炭经湿蒸制成活性炭，再将活性炭用于城市空气净化器或工业废气净化器以吸附空气中的二氧化碳。

根据该发明的一种实施方式，将经过步骤 a. b. c 所得到的氯化钠浓卤水经离子膜电解法电解制得浓度为 32%-35% 的氢氧化钠溶液和氯气、氢气，氢氧化钠用于步骤 b. d 中与硫化氢或二氧化碳化合分别制得硫化钠或碳酸钠；氯气用于步骤 b. e 中与甲烷氯化制得氯甲烷；氢气用于步骤 e 中与亚硫酸氢化制得硫化氢。

该发明进一步包括，甲烷氯化是在 400°C 的温度条件下，甲烷气体和氯气经混合在甲烷氯化器内产生剧烈的化学反应生成氯甲烷，其反应式： $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ 。

根据该发明的一种实施方式，将氯化后的一氯甲烷通入水

中经水解生成甲醇和盐酸，其反应式： $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ 。

根据该发明的一种实施方式，将步骤 d 中熔融法制硅酸钠尾气中的二氧化硫经水雾脱硫法溶于水中制得亚硫酸，再将亚硫酸处理制得硫化氢，更进一步处理制得硫化钠。

附图简要说明

图 1 是根据本发明一种实施方式的联合制碱大循环的示意性工艺流程图。

图 2 是根据本发明一种实施方式的厌氧消化系统装置示意图

图 3 是根据本发明一种实施方式的太阳能蒸发器的示意图。

图 4 是根据本发明一种实施方式的自压式强制蒸发系统装置示意图。

图 5 是根据本发明一种实施方式的水冷风冷联合冷却器的示意图。

图 6 是根据本发明一种实施方式的纤维网依附结晶器的示意图。

图 7 是根据本发明一种实施方式的一水碱强制结晶器的示意图。

图 8 是根据本发明一种实施方式的全封闭压力式强制化合器的示意图。

图 9 是根据本发明一种实施方式的全封闭夹套式增压混合气燃烧熔融炉的示意图。

图 10 是根据本发明一种实施方式的多功能气化热风炉的示意图。

图 11 是根据本发明一种实施方式的加热式全封闭强制化合器的示意图。

图 12 是根据本发明一种实施方式的城市街道灯塔式空气净化器的示意图。

实施本发明的方式

根据本发明的一种实施方式，本发明目的的实现是通过下述方法来完成的。

通过渗溶采碱法来实现对地表天然碱残贫矿床中地下砂间晶体的开采，具体方法包括：1、将露天早采过的天然碱残贫矿床表面根据地形的不同分成若干个区，再通过挖壕或筑坝将划分的区分割成若干个蓄水池。2、从水池中凿钻深井，井的深度要穿透地下不透水层岩石以提取地下淡水。3、将过程（2）中提取的淡水灌入过程（1）中的水池，使淡水在水池中渗漏，淡水在下渗的过程中遇到砂层中的砂间晶体便变为溶剂，淡水溶济不断溶解砂间晶体并继续下渗，由于温度的作用，淡水溶剂在溶解晶体的过程中浓度达到一定程度便变为饱和溶液，当饱和溶液下渗到地底不透水层岩石的上面时，由于碱溶液的浓度关系和岩层的密度关系无法下渗，积于岩层上部成为地下碱卤水。4、选择合适位置钻凿多管机井，机井的深度不得穿透不透水层的岩石，利用机械抽吸力提取卤水。

晶盐矿床的溶采也适应本方法。

碱卤或盐卤在渗溶的过程中，不但溶解了砂间晶体，而且也将地层上部淤泥中的有机物和生长于其中的微生物夹带下漏。在漫长的地质年代里，由于地热运动的作用将深埋地层中的有机

物发酵，在地底缺氧的环境下为发酵性细菌创造了生存和繁殖的条件，地表淡水的渗漏，一方面夹带的有机物为其提供了养分，另一方面经渗溶下漏夹带于有机物中的无机盐不断浸蚀和破坏地下微生物群体并给其带来恶劣的生存环境，微生物在漫长的地质年代里不断地灭绝、衍生，久而久之便适应了碱卤中的生存环境并发育蜕变成碱性细菌，因此其中的一部分噬硫干菌族在有机物作还原剂的厌氧环境中将硫酸盐分解生成碳酸盐和硫化氢，其反应过程为 $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{碳氢化合物细菌 } \text{S}^{2-} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{S}^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{S}$ 。硫化氢既有高可溶性，又有易反应性，还具备易挥发逸散的特点，因此本实施方式通过厌氧消化系统中的脱硫器，在隔绝空气的条件下加热，将其挥发逸散并采用强制硫化法使硫化氢气体与氢氧化钠溶液在强制硫化器内发生气雾混合式的反应生成硫化钠，其反应式： $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 。

由于地热运动的作用和缺氧条件的具备，形成了地底有机物质发酵的良好环境，因此便产生出发酵性细菌、产氢产乙酸菌、耗氢产乙酸菌等产酸菌族，在吸收地表渗漏的有机物质养分的同时，也吸收着无机盐养分。无机盐是微生物生长所不可缺少的物质，它的主要功能是构成细胞成分和酶的组成部分，维持酶的活性，调节细胞渗透压，调节酸碱度（PH 值）等。碱卤中无机盐在为细菌提供养分的同时也在刺激着微生物的生命活动，使微生物不断适应 PH 值较高的生存环境，并通过其生命活动把各种复杂的有机物进行厌氧降解，为产甲烷细菌提供了合成细胞物质和产甲烷所需的食物。当地下卤水在隔绝空气的条件下被抽出并送入厌氧消化器内时，在生存温度改变的情况下，甲烷菌族便应用而生，随既沼气产生，因此本实施方式使用厌氧消化器使富含微

生物的卤水在 60℃ 温度的环境下，卤液浓度在 12%—16% 的条件下迅速产生沼气。

将产生过沼气后的碱液经太阳能蒸发、自压式强制蒸发后导入冷却系统。产过沼气的盐卤经太阳能蒸发、自压式强制蒸发，浓缩后经离子膜电解产出浓度为 32%—35% 的氢氧化钠和氯气、氢气。

因为沼气是由多种成分组成的混合气体，其中主要成分是甲烷（50%—60%），和二氧化碳（30—40%），还有少部分硫化氢，硫化氢已从上述过程中分离。如果先用氯化法分离甲烷，便会造成一氯甲烷在水解的过程中使二氧化碳溶于水的结果，因此需先分离二氧化碳。

沼气经空气压缩机压缩后通入全封闭压力式碳酸化器并上行（根据碳酸化工作原理：在一定温度条件下气相中被吸收气体的分压越大，推动力越大，其被吸收的速度也越快，转化率越高。由于沼气中二氧化碳的含量低，因此需增加其在转化过程中的压力）。调节碳化器顶部限压阀的限压极限为 3000Pa，使沼气在碳化器内形成强压气流。将氯化钠离子膜电解工艺中制取的浓度为 32%—35% 的氢氧化钠溶液在压力式碳化器内分层喷成雾状喷洒下射，在下射过程中与碳化器内沼气强气流接触产生气雾混合式对流交换，在压力条件下氢氧化钠雾滴迅速吸收沼气中的二氧化碳，产生如下反应： $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。碳酸钠溶液经浓缩、结晶、分离、干燥成纯碱成品。

分离出二氧化碳后的沼气中剩余的甲烷气体与电解氯化钠中产生的氯气经混合器中混合再通入甲烷氯化器，混合气体在 400℃ 的环境下化合生成一氯甲烷，其反应方式： $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow$

$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$, 将一氯甲烷通入水中水解生成甲醇和盐酸, 其反应方式: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ 。

将与沼气分离后的碱卤导入太阳能蒸发浓缩器进行蒸发浓缩。具体方法包括: 将脱除沼气后的碱液(浓度为 12%-16%, 温度为 60℃)或提浓的海水导入太阳能蒸发器内的储液溢流池, 当溢流池的碱液储满后便向前扩散外溢, 在蒸发平面区呈水平膜状溢行, 由于碱液在进入蒸发器内时温度已达到 60℃左右, 其自身蒸汽压力比较强, 加之蒸发器是由弧形玻璃大棚及弧形塑料薄膜内衬组成, 而且玻璃大棚外侧有弧形镜面不锈钢聚光器向其直射聚集的太阳强光, 因此蒸发器内形成高温低压的环境, 自身温度在 60℃左右的碱液在高温低压的蒸发器内膜状溢行, 水蒸气迅速逸散, 逸散的水蒸气与蒸发器顶部的弧形内衬塑料薄膜接触并被吸附其上凝结聚珠, 当水珠的重量大于薄膜表面张力时便会改变薄膜平面角度, 使水珠附着点呈凹形下坠, 当薄膜平面角度产生变化时周边的细碎水滴便簇拥而至, 聚集的细水滴不断下滑的惯力对水珠形成一种推动力, 不断推动水珠向前滑动, 由于薄膜呈弧形壁面, 滑动的水珠与不断簇拥而至的细水滴在下滑中顺弧形成一条凹线, 越滑越快, 周边的细水滴不断向凹线簇拥便形成一条条水线, 直至弧棚底部的集水槽, 入槽后向外排出。

在蒸发平面区膜状溢行的碱卤在高温低压环境下水分迅速蒸发, 为了使碱卤膜状溢流能够平缓运行, 蒸发器内间段设置溢流池, 溢流池的横向长度与蒸发平面区宽度相等, 每个溢流池的溢流走向面依次降低, 以便各区段蒸发平面膜状溢流能够平缓运行。

蒸发器外侧的弧形聚光器集收太阳光短波辐射后折射回蒸

发器玻璃大棚，聚光器折射光与大棚玻璃平面形成直角角度，聚集的强光直射入弧形玻璃大棚，穿透玻璃、薄膜向温室输送热量，温室内液体反射出的长波辐射受到薄膜及玻璃的阻挡大部分折回温室，因此温室的温度不断增高，对水分的蒸发强度增强。

经蒸发的水分通过蒸发器顶部塑料薄膜内衬流入大棚两侧根部的集水槽并经水道放出。

经过太阳能蒸发器初步蒸发提浓的热碱液温度在 80℃ 左右，其自身产生的蒸气压力足以使部分水蒸气自行逸散，如果使其与空气接触的面积扩大，会更加有效地实现水分蒸发的目的，这一方式通过自压式强制蒸发法来完成。

所述强制蒸发法是将溶液靠压力的作用使其雾化，无数倍地扩大液滴与空气接触的表面积，以达到迅速逸散水分的目的。溶液雾化的形成需要有足够的压力，压力可来自于机械压力和自身压力，此方式采取溶液自压式压力法，是将热碱液蓄于容积足以满足所需压力的高位压力式倒锥体储液罐，罐内溶液产生的压力集于锥体底部的导流管，导流管末稍为高压喷嘴，喷嘴的数量可根据需要及溶液自身所产生的压力而定。因为强制蒸发的过程是由雾滴与自然界干燥空气的接触来完成，而自然空气中存在风力的因素，所以喷嘴应该垂直向下，并设置空气过滤墙，以减小风力对雾化的影响。根据喷嘴喷射力的大小来确定喷嘴离地面的高度，根据雾团的直径和空气的干燥程度来确定喷嘴与喷嘴的间距及空气过滤墙的宽度。在强制蒸发过程中为了使压力保持均衡，高位储液罐的液面应保持稳定的刻线。热碱液经雾化后与流动的干燥空气接触产生强力浓缩效果，使碱液浓度迅速提高。

经两次蒸发后的碱液，将浓度浓缩为 25%-30.8%，经冷却系

统冷却至 16°C - 25°C ，采用依附结晶分离法（专利申请号：DCT-CN2009-071178）分离出混合溶液中的十水碳酸钠，对得到的十水碳酸钠晶体在热蒸自容器内将温度保持在 35.4°C - 109°C 的条件下热蒸自溶，自溶后的热碱液中将干燥过程中产生的粉状除尘碱加入，使其变为晶种并将碱液增浓至 40% 以上，再经降温至 35.4°C 以上使一水碱快速结晶，结晶后的一水碳酸钠晶体经分离，煅烧制成纯碱。将分离十水碳酸钠后浓度为 25% 以上的母液在压力式强制碳化器内雾化与经过压缩的、压力在 2000Pa 以上的二氧化碳气体产生气雾混合式对流交换，并吸收二氧化碳制得碳酸氢钠。剩余的母液在压力式强制氨化器内依上述方式氨化得到氨盐水，氨盐水在压力式碳化器内重复上述碳化方式进行碳酸化制得碳酸氢钠。经氨化、碳酸化后的母液中生成的氯化铵与氢氧化钙加热分解（反应式： $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ）后驱出氨气，氨气返回氨化工序重复利用，残留于母液中的氯化钙与硫酸钠经静态澄清使氯化钙固形物沉降并排出，经大于 200°C 的温度干燥成无水氯化钙成品。最后剩余的硫酸钠溶液经浓缩至浓度为 32%-56.7% 后提取无水硫酸钠制成元明粉或经熔融法与二氧化硅熔融制成硅酸钠，反应方式： $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} + 2\text{MsiO}_2 \rightarrow 2\text{NaO} + 2\text{MSiO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$ ，残流循环于蒸发浓缩系统。熔融法生产硅酸钠过程中产生的高温尾气中富含二氧化硫，因此将尾气通过对多功能气化热风炉干馏供热后再经间接热风炉降温，在雾化水脱硫器内将二氧化硫溶于水生成亚硫酸，其反应方式： $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ ，尾气导入活性炭吸附脱硫器脱除残留的二氧化硫，再将亚硫酸与氯化钠电解产生的氢气在类同上述压力式强制化合器内加温产生气雾混合式强制转化产生硫化氢气体： $\text{H}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow$

$\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$, 硫化氢气体重复本发明实施方式步骤 b 中的硫化工序制成硫化钠。 $(\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O})$ 。

硅酸钠的生产是一个消耗热量的过程, 熔池温度达到 1350°C 才能将硫酸钠与二氧化硅熔融化合, 因此从熔炉中排出的尾气、出料口放出的熔浆会消耗很大的热量, 为了将尾气余热和熔浆热量充分利用, 本发明采取从熔池尾气出口处设置储热室, 将储热室的热量利用于多功能气化热风炉中的干馏, 将熔浆泄入水封蒸汽锅炉进行水淬并获取高温水蒸气。

煤粉经筛选, 将筛选出的煤渣小块粒度小于 10mm , 含渣率不超过 15% 的煤粉或经粉碎的煤矸石粉末装入多功能气化热风炉, 热风炉侧炉膛经管道与夹套式增压混合气燃烧熔融炉的储热室连接, 并在末端引风机的抽力作用下使储热室的热风进入侧炉膛, 经干馏加热管对炉腔内的物料加热并进行干馏。根据热风风速, 热风管受热面积, 煤粉初始温度, 煤粉传热速度, 煤粉流动速度等一系列比例关系, 计算热值消耗量, 以此调节风速及风量以控制炉内温度, 使炉内物料温度不得超过各物料的自然极限。热风经过炉体上部的环形风圈在末端引风机的抽力作用下进入下一个串联气化炉, 经再次参与干馏后进入间接热风炉。煤气经过顶部的管道抽出经水雾洗涤脱除焦油后进入下一道工序, 焦油经重力沉降法分离出重质焦油、轻质焦油及氨水, 氨水经蒸氨用于氨化工序。

将木材桔杆, 优选树木枝条或沙柳, 切割成长度及宽度不超过 20mm 的小块或小圆柱, 依照上述方式装入热风炉进行干馏, 由于木材和畜粪的密度关系使其自然极限低于煤粉, 所以采取将干馏木材和畜粪的气化炉与干馏煤粉的气化炉串连, 使干馏木材

和畜粪的气化炉取用干馏煤粉的余热，将干馏温度保持在 300℃ 左右，重复上述流程完成木材和畜粪的干馏。

对上述干馏方式所得到的煤矸石焦渣粉，经研磨并与碱液稀释，流状物与煤粉焦渣，重质焦油按 25: 70: 5 的比例混合，经压缩制成焦油煤砖。富含腐殖酸的固形物与草本灰粪渣按 30: 70 的比例混合制成草炭肥。对上述干馏方式所得到的木炭，经过高温蒸汽湿蒸清除毛细孔中的杂质制成活性炭，将活性炭填入城市空气净化器或工业废气净化器中，以吸附 CO₂ 或 SO₂，当净化器内的活性炭吸附空气或废气中的二氧化碳或二氧化硫达到饱和时，将其取出装入结构与多功能气化热风炉相同的干蒸装置，经加热管加热至 170℃ 以上将活性炭内的二氧化碳或二氧化硫驱出并利用。

概括的说，如附图 1 所示，本发明上述方式通过渗溶采碱法提取深井淡水渗漏溶解天然碱残贫矿床地下砂间晶体或盐矿食盐；然后靠多管机井将渗溶的碱卤水提取并在隔绝空气的条件下将其导入蒸硫器后加热脱除硫化氢气体；并将硫化氢气体与氢氧化钠溶液化合生成硫化钠；脱硫后的碱卤顺流至厌氧消化器，在 60℃ 的温度环境下使其厌氧发酵产出沼气；碱液导入太阳能蒸发器浓缩；沼气中的二氧化碳与氢氧化钠化合产出碳酸钠；脱除二氧化碳后沼气中剩余的甲烷气体与氯气进行化合制取一氯甲烷；一氯甲烷经水解制取甲醇。

经浓缩后的盐卤采用离子膜电解法电解产出氢氧化钠、氯气和氢气，分别利用于相应化合工序。

进入太阳能蒸发器的热碱液在聚合的太阳强光加温间内经膜状溢行，水分快速蒸发。经初步浓缩后的热碱液用泵打入自压

式强制蒸发器的高位储液罐，在大于 20kg/cm² 的压力条件下经喷嘴雾化与流通的干燥空气接触，干燥空气吸收碱液中的水分并对碱液降温，经浓缩和降温后的常温碱液再由泵打入碱液冷却器进一步降温。冷却后的碱液使用依附结晶分离法提取十水碳酸钠，将十水碳酸钠经热蒸自溶强制重结晶提取一水碳酸钠，再由一水碳酸钠经煅烧制得纯碱；将分离十水碳酸钠后的母液碳酸化提取残留的碳酸钠制成碳酸氢钠；剩余的母液经氯化、碳酸化转化其中的氯化钠制成碳酸氢钠；经氯化、碳酸化后母液中的氯化铵与氢氧化钙化合后驱出氨气返回氨化工序，残留于母液中的氯化钙和硫酸钠经静态澄清使氯化钙沉降排出，在大于 200℃ 的温度下干燥制成无水氯化钙成品；最后剩余的硫酸钠溶液经浓缩提取无水硫酸钠制取元明粉或经熔融法与二氧化硅熔融制成硅酸钠；熔融过程中产生的高温尾气中富含二氧化硫，尾气经串联式多功能气化热风炉、间接热风炉换热后再经雾化水脱硫并制成亚硫酸；亚硫酸与电解氯化钠产生的氢气经加温氢化后取得硫化氢气体；再将硫化氢气体与氢氧化钠化合制取硫化钠；在硅酸钠熔融过程中熔池出料带出的热量经水封蒸汽锅炉水淬后转变为高温水蒸气加以利用。

煤矸石、煤粉、木材桔杆、畜粪因其密度不同，自然极限温度也有区别，因此采取将四种热风炉串联连接，梯次供热干馏。经干馏产生的煤气用于发电锅炉、熔融炉及物料干燥；煤粉焦渣，重质焦油与制取腐殖酸产生的流体胶粘剂混合制成焦油煤砖；腐殖酸与草木灰粪渣制成草炭肥；木炭制成活性炭。

综合上述说明，以本发明方法进行联合制碱大循环，从原料的供应上，挖掘了天然碱废弃资源和隐藏资源，从能源的利用

上,综合利用了生物能和自然能,从节能环保上不但发挥了煤化工深加工的潜力和多元转化,而且将活性炭净化技术合理地应用于城市低碳经济,使各领域技术与制碱工艺紧密联合,环环相结,从根本上实现了联合制碱的大循环,并大大降低了制碱成本。

通过以下实施例将更详细地说明本发明的方法,但是这些实施例仅用于说明目的,而不应理解为对本发明范围的限制。

一、通过渗溶采碱法溶解地下砂间晶体,其实施方法是:将矿床表面根据地形的不同分割筑坝挖池,并在池中打凿多管机井。所属多管机井是由一个金属集流器分支数根塑料支管组成,分管的末梢2-3米通身钻开小孔并用粗纱布缠裹,即便于液体通畅又阻止砂土侵入。以集流器安装处为圆心,以5-10米为半径整圆,沿圆周长线用井钻钻孔,钻孔数量根据需要而定,以保证地下卤水足以满足集流器抽水负荷。将各分管末梢向下插入钻孔淹埋。从深井中抽取地下淡水将池塘灌满使其渗漏,然后将集流器与自吸水泵连接并启动抽吸,抽取的碱液根据井管埋设的深度不同得到的碱液浓度也有区别,井管浅埋的碱液浓度低,井管深埋的碱液浓度高,由此说明,淡水在渗漏过程中由上向下对砂间晶体做缓慢渗透溶解,当溶解至地下不透水岩层时无法下渗,溶解停止,接近不透水岩层的碱液浓度最高。因此安装多管机井的深度以接近不透水岩层为最佳。在渗溶采碱工作过程中,深井水的补充量要大于碱液的抽出量。

二、采用生物化学技术从天然碱卤水和盐卤水中提取硫化氢、制取沼气。该实施过程是通过厌氧消化系统来完成的。所述的厌消化系统,包括脱硫器、封闭式压力强制转化器,厌氧消化器及沼气储存罐组成。经过下述过程来提取硫化氢和制取沼气。

将碱液在隔绝空气的条件下导入厌氧消化器(图示2)的脱硫器进液口(图示2-1),使卤液的液位保持在溢流导管(图示2-2)以下,通过加热器(图示2-3)给装置内卤液加温,温度不得大于60℃,启动搅拌器(图示2-4),卤液在受热后将夹带其中的硫化氢迅速升华逸散,经空气压缩机增压后从气体输出管道(图示2-5)通过全封闭压力式强制化合器的环形气圈(图示2-6)进入转化器(图示2-7)。进入转化器的硫化氢气体在限压阀(图示2-8)的作用下调整气体分压,当气体分压达到限压阀规定的压力时,限压阀开启。氢氧化钠溶液通过高压泵(图示2-9)加压至20kg/cm²以上的压力,经高压喷嘴(图示2-10)喷成雾状液滴,雾滴与转化器内蓄满的、并具有一定压力的硫化氢气体相混合,产生如下反应: $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。反应生成物硫化钠溶液经筛盘(图示2-11)接于集液盘(图示2-12),再经漏管(图示2-13)流入下部锥体集液器(图示2-14)。

脱硫后的卤液经溢流导出管导入厌氧消化器(图示2-15)的底部,在搅拌器(图示2-16)的搅动下使微生物快速吸收养分并便于沼气快速逸散,产出的沼气经气体输出管道(图示2-17)进入气体储存罐,产气后的卤液经溢流口(图2-18)排出。

三、通过太阳能蒸发浓缩装置对厌氧消化器排出的热碱液进行蒸发浓缩。

将(图示2-18)排出的热碱液导入太阳能蒸发浓缩器(图示3)的第一个储液溢流池(图示3-1),当溢流池的卤液储满后便向前扩散外溢,在蒸发平面区(图示3-2)呈水平膜状溢行,为了使碱卤膜状溢流能够平缓运行,蒸发器内应间段设置溢流池,溢流池的横向长度与平面蒸发区的宽度相等,每个溢流池的

走向面（图示 3-3）梯次降低。从（图 3）溢流池的走向面高度的变化可以看出： $A=A'$ ， $B=B'$ ， $C=C'$ ， $A'-B=b$ ， $B'-C=c$ ， $A'-(b+c)=C$ ，... ..

太阳能蒸发器的顶部由弧形玻璃大棚（图示 3-4）及弧形塑料薄膜内衬（图示 3-5）组成，玻璃大棚有镜面不锈钢板制成的弧形聚光器（图示 3-6），聚光器对大棚的角度可通过伸缩杆（图示 3-7）调节，高度可通过升降器（图示 3-8）调节，聚光器集收聚合的太阳强光并向玻璃大棚直射，碱卤在蒸发器内高温低压的环境下水分迅速蒸发逸散，逸散的水蒸汽与蒸发器顶部弧形内衬塑料薄膜接触，并吸附其上凝结、聚珠、下滑，滑落至大棚两侧根部的集水槽（图示 3-9）后经水道放出。

四、通过自压式强制蒸发装置对太阳能蒸发浓缩后的热碱液再次蒸发并降温。

该实施过程是通过自压式强制蒸发系统来完成的（图示 4）。所述的自压式强制蒸发系统，包括高位倒锥体压力式储液罐、导流管、高压喷嘴、风力减速墙、托盘式液体集收器组成，经过下述过程来完成蒸发浓缩。

将热碱液送至自压式强制蒸发系统的高位压力罐（图 4-1），罐内溶液的压力集于倒锥体底部的导流管（图示 4-2），导流管末稍为高压喷嘴（图示 4-3），喷嘴的数量可根据需要及溶液自身所产生的压力而定。因为强制蒸发的过程是由雾滴与自然界干燥空气的接触来完成，而自然界干燥空气存在流动产生风力的因素，所以喷嘴应该垂直向下，并设置空气过滤墙（图示 4-4）以减小风力对雾滴的影响。所述的空气过滤墙，是由中空间隔一定距离的二层以上金属丝网构成，过滤墙围圈的直径根据雾化所形

成的雾冠落于托盘式液体集收器（图示 4-5）部位的直径而定。根据喷嘴喷射力的大小来确定喷嘴离液体集收器的高度，根据雾团的直径和空气的干燥程度来确定喷嘴与喷嘴之间的距离。在强制蒸发过程中为了使压力保持均衡，高位储液罐的液面应保持稳定的刻线。经雾化蒸发过的碱液集于托盘式液体集收器，经导出管（图示 4-6）导出并集中。在正常干燥空气流动状态下每雾化蒸发一次可使碱液浓度提高 3%以上。

五、通过排管式水冷风冷联合冷却器对碱液进行换热冷却。

所述水冷却是内部排满列管，使管内液体与管外液体隔绝的容器，所述风冷却也是内部排满列管使管内冷风与管外液体隔绝的容器，二者结合组成水冷风冷联合冷却器（图示 5）。其实实施方式是：将温度为 16℃以下的深井冷水从冷水入口管道（图示 5-1）导入水冷器下部冷水集中区（图示 5-2）并连续导入，在水平压力的作用下，通过列管内（图示 5-3）上行至顶部溢流口（图示 5-4）进入下一个相同的容器并重复上述步骤。碱液经碱液入口管道（图示 5-5）导入水冷器，在列管外上行并经溢流口（图示 5-6）进入下一个相同的容器并重复上述步骤。上述步骤连续进行，列管内的冷水与列管外的碱液相向而行进行换热，碱液依序前行，温度不断降低，冷水依序前行温度不断升高，最后经末端溢流口（图示 5-7）溢流排出。碱液前行至冷水初始入口容器后经溢流管道（图示 5-8）进入风冷容器。碱液进入风冷容器后重复上述步骤依序前行并与列管内经冷风入口（图示 5-9）送入的冷风继续换热，以此延续以实现最佳冷却效果。

六、通过依附结晶分离法提取混合碱液中的十水碳酸钠晶体，并对得到的十水碳酸钠晶体热蒸自溶，（已申请专利，申请

号: PCT-CN2009-071178, 但实施例有所不同)。其处理过程是在纤维网依附结晶器(图示6)内来完成的。

经冷却温度大于 16°C 小于 25°C 、浓度大于 25% 小于 30.8% 的碱液由进液口(图示6-1)导入纤维网依附结晶器, 依附结晶器是一个半径尺寸大于高度的圆柱形容器, 因为结晶过程受溶液压力强度的影响, 所以结晶器不宜过高。结晶器内每间隔 150mm 悬挂一圈纤维网格布(图示6-2), 网格布上端与下端与上圈梁(图示6-3)和下圈梁(图示6-4)连接固定, 作业人员从中间人孔进出(图示6-5), 碱液导入结晶器并注满, 过饱和的混合碱液与网格布接触, 溶解度最小的碳酸钠先行结晶变为十水碳酸钠晶体并附着其上变为晶种, 晶种不断吸引同种介质的分子向其结晶粘附, 结晶器内的网格布变成一圈圈的十水碳酸钠晶体墙, 当每圈墙体结晶厚度达到 100mm 左右时, 从排液口(图示6-6)排出剩余的母液。根据十水碳酸钠晶体在温度大于 35.4°C 的环境下会溶解于自身水中的特点, 将高温水蒸气从蒸气入口(图示6-7)通入并在蒸汽出口限压阀(图示6-8)的作用下形成规定压力对十水碳酸钠晶体进行溶解, 将溶解后的十水碳酸钠溶液从放料口(图示6-9)导入一水碱结晶器进行重结晶。

七、将自溶后的碱液重结晶提取一水碳酸钠

自溶后的浓碱液经高压泵加压, 通过高压喷嘴(图示7-1)从结晶器顶部雾化并向下喷射, 热风经环形进风圈(图示7-2)在引风管道(图示7-3)的吸力作用下进入结晶器并上行, 上行的热气流对雾化液滴进行强制蒸发, 水蒸气经引风管道抽出。经强制蒸发浓缩后的碱液积于结晶器, 液位保持在溢流口(图示7-4)以下, 高温热蒸汽从蒸汽入口(7-5)进入结晶器内的加热

盘管（图示 7-6）对液体加温，使碱液温度控制在 50°C – 109°C 之间，加温后的蒸气从蒸汽出口（图示 7-7）排出。将纯碱干燥煅烧过程中产生的除尘碱粉末经螺旋输送机（图示 7-8）送入结晶器，在搅拌刷（图示 7-9）的刷拥下溶于热碱液，热碱液不断溶解除尘碱使碱液浓度快速增高，当热碱液浓度增至 40%–45% 时一水碳酸钠晶体迅速析出，结晶器内的碱液变为晶浆。为了避免液面上结晶形成的晶皮增厚结壳，搅拌刷上面的破晶柱（图示 7-10）在搅拌刷转动的同时将晶皮划破落入筛盘（图示 7-11）并经搅拌刷刷碎下沉，结晶器下部聚结的晶浆在“v”形搅拌刷（图示 7-12）的搅拌下避免粘壁。碱液连续经雾化器进入，晶浆间段的从排放口（图示 8-13）排出并经冷却至 35.4°C 以上后脱水制成一水碳酸钠。

八、采用化合法提取一水碱分离后母液中剩余的碳酸钠。其处理装置是一个全封闭压力式强制化合器（图示 8），其处理过程是将二氧化碳气体经空气压缩泵（图示 8-1）压缩，通入进气管（图示 8-2）进入化合器的环形气圈（图示 8-3），由气圈进入化合器并上行，上行气体在顶部限压阀（图示 8-4）的作用下形成一定压力，当压力超过设定界限时限压阀开启。混合溶液通过高压泵（图示 8-5）增压将液体压力增至 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上后经喷枪喷嘴（图示 8-6）雾化，被雾化的混合溶液与上升的并具有充足气压的二氧化碳气体接触，混合溶液中的碳酸钠介质迅速吸收二氧化碳，生成碳酸氢钠并随混合溶液落于筛盘（图示 8-7），经筛眼流入筛盘下面的液体集收托盘（图示 8-8）后通过汇流管（图示 8-9）聚集到转化器底部的锥体集液器（图示 8-10），碳化后的二氧化碳尾气经气体导出管（图 8-11）导入活性炭脱碳

器（图 8-12）脱除残留的二氧化碳后排空。本装置安装筛盘的作用是既能使下部气体经筛眼通畅上行，又能避免上层雾化下落的液滴对下层雾化效果的影响，每层雾化转化后的液滴落入筛盘经液体集收托盘中的汇流管聚集。

九、对碳酸化后剩余母液中的氯化钠进行氨化和碳酸化。

氯化钠的氨化反应原理为： $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$ ，参与氨化的氨气是从 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 的反应中得到，氨化的过程是在全封闭压力式强制化合器内进行，过程的实施步骤与实施例八相同，将过程中的氨盐水与二氧化碳化合得到碳酸氢钠，反应式： $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ，再将氯化铵溶液与氢氧化钙在加热的条件下化合生成氨气和氯化钙，氨气用于前述过程中的氨化，氯化钙与残留于母液中的硫酸钠经静态澄清使氯化钙固形物沉降并排出，经大于 200°C 的温度下干燥成成品。

十、对硫酸钠进行提取和转化。

提取氯化钙后的溶液为硫酸钠溶液，将溶液蒸发浓缩到 32%-56.7% 时结晶出无水硫酸钠，为了使硫酸钠和二氧化硅在熔融炉内快速而且均匀的转化，将含有 8% 左右游离水的无水硫酸钠与含二氧化硅质量为 99% 以上的石英砂、熔融法制泡花碱水淬过程中产生的含硅酸钠 15% 左右的水玻璃及反应中所需要量的煤粉均匀混合并压制成坯砖，经焙干，粉碎、筛选，将直径 2mm 以下的细碎颗粒投入熔池，在 1350°C 的温度下制得固体硅酸钠。其处理装置为全封闭夹套式增压混合气燃烧熔融炉（图示 9），其处理方法为：煤气经空压机增压至 5000pa 以上，经煤气管道送至煤气喷嘴（图示 9-1）向炉内气体混合区（图示 9-2）喷射，

水蒸汽在保持 2000pa 的压力下经过蒸汽管道进入气体混合区与煤气混合,混合气经电子点火器(图示 9-3)引燃,煤气中的可燃元素在水蒸汽内氧气的参与下火焰温度剧增,烈焰使水蒸汽中的氢原子产生裂解聚变反应,温度急剧提升,强热气流在尾气管道抽力作用下向炉腔内深入,熔融池内的物料在顶部、侧面夹层(图 9-4)、底部窜火道(图示 9-5)的加温下温度增至 1350° C 以上,物料迅速熔融,熔融后高温熔浆变成熔融新添物料的介质,物料在熔炉顶部靠螺旋输送机(图示 9-6)向投料口(图示 9-7)均匀送料并向下撒洒,洒入熔池的物料被熔池内的高温熔浆迅速熔融,投料连续进行,熔融后的熔浆经熔池上部的溢流管道(图示 9-8)流出经水淬槽(图示 9-9)泄入水封蒸汽锅炉(图示 9-10),高温熔浆进入水淬蒸汽锅炉内与水相遇迅速传热使水沸腾并产出高温水蒸汽,高温水蒸汽经蒸汽管道(图示 9-11)导入下一道工序利用,经水淬后的硅酸钠从水封锅炉低部的出料口(图示 9-12)泄漏经刮板输送机(图示 9-13)运出。该系统的供料根据熔融的消化量可增设若干个(图示 9-14),混合气喷射装置可根据熔炉热量的需求从炉腔侧部增设(图示 9-15)。尾气经走火道(图示 9-16)进入储热室(图示 9-17)在多功能气化热风炉末端引风装置的作用下抽出。

十一、利用多功能气化热风炉对煤矸石、煤粉、木材桔杆、畜粪进行低温干溜制取煤气、甲烷气、焦渣、木炭、草木灰粪渣及焦油、氨水。其处理装置为多功能气化热风炉(图示 10)。

煤矸石、煤粉经粉碎、筛选,选出含渣率不超过 15%、渣屑块小于 10mm 的粉料,木材桔杆切割成长度及宽度不超过 20mm 的小段,畜粪碾碎。根据几种物料密度及自然极限的不同和串联热

风炉内热风温度逐级递减的情况,分别将不同的物料依次选装气化炉干馏,其次序为:煤矸石(所需温度 400°C - 600°C) $\rightarrow$ 煤粉(所需温度 400°C 左右) $\rightarrow$ 木材桔杆(所需温度 300°C - 350°C) $\rightarrow$ 畜粪(所需温度 300°C 以下)。将以上物料分别装入多功能气化热风炉顶部的斗型或锥型卸料器(图示 10-1),经过板式滑料筒(图示 10-2)向炉腔内供料,热风炉内胆(图示 10-3)为倒置式圆锥体,内胆与外圈壁(图示 10-4)之间的空间为加热区(图示 10-5),熔融炉的余热经过进风管(图示 10-6)在串联热风炉末端引风机的抽力作用下进入加热区,通过干馏加热管(图示 10-7)对炉腔内的物料加热干馏后进入上部环形风圈(图示 10-8)经出风口(图示 10-9)引入下一个装置,炉腔内的物料受到密布的加热管内热量的烘烤,内部的挥发性成分受热逸散,聚集在煤气聚集区(图示 10-10),经煤气出口管(图示 10-11)抽出。经干馏后的焦炭(或木炭、草木灰渣)料经炉底往复炉排(图示 10-12)排出,干溜程序完成。物料连续进入,焦渣连续排出,余热进入下一道工序。

十二、利用常规间接热风炉技术将多功能气化热风炉的余热转换成洁净热风并加以利用,再将降温后的尾气加压通入全封闭压力式强制化合器。(方法与实施过程二、八相同)使含有二氧化硫的气体分压保持在 2000pa 的压力下与雾化水产生气雾混合式接触并使水雾迅速吸收二氧化硫生成亚硫酸,反应式 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$,将亚硫酸在加热式全封闭强制化合器(图示 11)内雾化,化合器内的温度经加热器(图示 11-1)加温至 105°C 以上使雾化水气化,由离子膜电解法分解氯化钠产生的氢气经加压至 2000pa 通过环形气圈(图示 11-2)进入化合器上行,上行的氢

气与正在气化的亚硫酸通过气雾混合吸收，产生如下反应：
 $\text{H}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。硫化氢气体通过限压放气阀（图示 11-3）排出重复实施过程二制取硫化碱，反应生成的水通过排水阀（图示 11-4）排出。

十三、对多功能气化热风炉产生的各种副产品加以综合利用。

将干馏煤矸石所产生的焦渣与碱液稀释，其固形体物中富含腐殖酸成分，将其与干馏畜粪所产生的草木灰粪渣按 30: 70 的比例混合制成草炭肥。用于城市花园和园林苗木的施肥。其流体物因其粘结性能好，可作为胶粘剂，与干馏煤粉所产生的煤焦渣、重质焦油按 25: 70: 5 的比例混合并压制成焦油煤砖。将干馏木材秸秆所产生的木炭经湿蒸制成活性炭，用于空气中二氧化碳的吸附回收。

十四、对城市空气中二氧化碳的回收

对二氧化碳的吸附采用活性炭静态吸附法，所述静态吸附是将活性炭填充到静态吸附净化器内，使城市空气根据气压流向自然进入净化器上行并在净化器内活性炭的吸附作用下实现空气净化化的目的。本实施方式采用的净化器是城市街道灯塔式空气净化器（图示 12），所述城市街道灯塔式空气净化器是一种装有活性炭的灯塔，根据需要可做成圆形或方形。灯塔下部是基座（图示 12—1），基座由几根与地面连接的支架（图示 12—2）支撑，基座内密布竖立的筛网式排管（图示 12—3），排管中空用以流通空气，排管与排管之间的空隙填充活性炭（图示 12—4）。灯塔上部是根竖立的金属管（图示 12—5），金属管下部与基座连接并贯通，以使空气流通，顶部管壁连接灯架（图示 12—6）。

空气由基座底部进入，由于基座上部的空管通入高空的缘故，使空管内上端的气压低于下端的气压，下端的气体通过基座中的排管上行，上端空管充当气囱的作用使气流在管内自然上行并从上端管口排出。空气从基座内上行的过程中与网管外的活性炭接触，活性炭发挥其吸附作用将空气中的二氧化碳分子吸附，以此实现净化空气的目的。活性炭从上部填料口进入（图示 12—7），卸料经过下端堵板处（图示 12—8）放出。根据活性炭的吸附原理，空气净化器还可依照上述方式设计不同式样的装置对城市空气和工业尾气中的二氧化碳进行净化。

十五、对回收二氧化碳的利用

经活性炭吸附回收的二氧化碳通过实施过程十一将吸足二氧化碳的活性炭装入多功能气化热风炉内，在大于 170℃ 的温度下进行干蒸。活性炭内的二氧化碳遇热蒸发逸散，经顶部气体出口抽出并送入全封闭压力式强制化合器内与氢氧化钠化合生成碳酸钠，以此实现二氧化碳的利用。

以本发明实现的联合制碱大循环工艺，综合了无机化工技术、有机化工技术、生物化学技术、物理化学技术等自然科学中的多门技术，并且将以上技术领域的多种技术能加以结合、互溶，达到了联合制碱技术最优化组合的境界。在制碱过程中，不但大幅降低了制碱成本，而且使系列产品的附加值大大提高，尤其是对城市空气和工业废气中二氧化碳的回收和利用，不但净化了自然界空气，而且使制碱碳酸化工艺中的二氧化碳原材料能够廉价取得。以本发明进行制碱，从根本上能够实现零污染、零排放，并且能使资源实现综合利用。

权利要求书

1、一种联合制碱大循环工艺，该工艺包括：a 采用渗溶采碱法对天然碱残贫矿床的砂间晶体或盐矿的地下晶盐用淡水渗透溶解得到制碱原料。b、将碱卤、盐卤中的微生物资源随同碱卤、盐卤在隔绝空气的条件下抽出利用并得到硫化氢气体和沼气。c、利用太阳能蒸发浓缩器对碱液在膜状溢行的状态下进行蒸发并经滴流脱水实现碱液浓缩和在高位压力式倒锥体储液罐内以自身重力对雾化喷嘴产生压力，使碱液雾化与自然干燥空气接触实现强制蒸发。d、将浓缩的碱液冷却至 16°C - 25°C ，采用纤维网依附结晶分离器分离天然碱混合溶液中的十水碳酸钠，将十水碳酸钠热蒸自溶强制重结晶提取一水碳酸钠，并对分离后母液中剩余的其它成分做如下处理：1)、将母液中残留的碳酸钠在全封闭压力式强制化合器内与步骤 b 中得到沼气中的二氧化碳化合生成碳酸氢钠，尾气经活性炭吸附净化后排空。2)、将母液中剩余的氯化钠在全封闭压力式强制化合器内进行氨化、碳酸化制得碳酸氢钠，尾气循环利用。3)、将残留于母液中的硫酸钠提取并与石英砂、煤粉、低浓度水玻璃混合，经压块、焙干、粉碎，投入全封闭夹套式增压混合气燃烧熔融炉内容融制得硅酸钠。e、根据煤矸石、煤粉、木材桔杆、畜粪在高温下自燃极限的不同，分别依次选装串联式多功能气化热风炉干馏制得制碱工艺的辅助产品和对干馏后产生副产品的应用

制得系列产品。f、将采用渗溶采碱法得到的盐卤经离子膜电解制得联合制碱大循环工艺中所需的附属原料氢氧化钠、氯气、氢气。

2、如权利要求 1 所述的一种联合制碱大循环工艺，采用渗溶采碱法对天然碱残贫矿床的砂间晶体做渗透溶解，溶解的溶剂为穿透不透水岩层提取的深井淡水。溶采的方式为：将矿床表面根据地形的不同分别筑坝挖池，并在池中钻凿多管机井，将淡水注入并使其下渗，淡水在下渗的过程中溶解的碱卤靠多管机井抽出。

3、如权利要求 1 所述的一种联合制碱大循环工艺，从步骤 b 中将步骤 a 所得的地下碱卤在隔绝空气的条件下导入厌氧消化系统，经过脱硫器驱出硫化氢并利用；和

将脱硫后的卤液仍在隔绝空气的条件下导入厌氧消化器内降解、发酵并制出沼气。

4、如权利要求 1 所述的一种联合制碱大循环工艺，从步骤 c 中将步骤 b 所得的提取过硫化氢气体和沼气后的热碱液在太阳能蒸发器内做滴流脱水蒸发；和

将经过太阳能蒸发后的热碱液导入自压式强制蒸发系统的倒锥体储液罐，使其在产生足够的自身压力条件下经雾化喷嘴雾化与干燥的自然空气产生接触并蒸发。

5、如权利要求 1 所述的一种联合制碱大循环工艺，从步骤 a 中将步骤 c 所得到的浓度为 25%—30.8%的热碱液在水

冷风冷联合冷却器内冷却，使碱液温度冷却至 $16^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}$ ；
和

采用纤维网依附结晶分离器参照现有技术
(PCT-CN2009-071178) 中的依附结晶分离法分离出十水碳酸钠；和

对分离出的十水碳酸钠进行热蒸自溶强制重结晶提取一水碳酸钠；和

对分离后母液中剩余的碳酸钠成分与步骤 b 中得到的沼气中的二氧化碳气体在全封闭压力式强制化合器内化合生成碳酸氢钠；和

对母液中剩余的氯化钠在全封闭压力式强制化合器内先进行强制氨化，而后进行强制碳酸化制得碳酸氢钠；和

将由氨化生成并留于母液中的氯化铵与氧化钙反应驱出氨气并产生氯化钙，氨气循环于氨化工序，氯化钙与残留母液中的硫酸钠经静态澄清使氯化钙固形物沉降并与硫酸钠分离；和

将残留于母液中的硫酸钠提取与石英砂、煤粉、低浓度水玻璃混合，经压块、焙干、粉碎，投入全封闭夹套式增压混合气燃烧熔融炉内容融制得硅酸钠；和

将熔融炉排出的高温尾气通过对串联式多功能气化热风炉加热再经间接热风炉换热后经水雾洗涤溶解尾气中的二氧化硫生成亚硫酸；和

将亚硫酸高温气化与氢气化合生成硫化氢；和
将硫化氢与氢氧化钠化合制得硫化钠。

6、如权利要求 1 所述的一种联合制碱大循环工艺，从步骤 e 中将步骤 d 熔融炉产生的高温尾气运用于串联式多功能气化热风炉的干馏中，以制取煤气、甲烷气、煤焦渣、木炭、草木灰粪渣、焦油、氨水；和

通过气化炉干馏后的余热经间接热风炉换热取得洁净热风；和

将洗涤过的尾气再经活性炭脱硫器脱除残余的二氧化硫。

7、如权利要求 1 所述的一种联合制碱大循环工艺，从步骤 f 中将步骤 a 得到的盐卤经离子膜电解制得的氢氧化钠、氯气、氢气，并将其分别应用于联合制碱大循环工艺中的化合过程中。

8、如权利要求 1 或 2 所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述抽取地下碱卤的多管机井是由一个金属集流器分支数根塑料分管组成的、靠自吸泵抽吸地下液体的机井。且分管的末梢 2—3 米处通身钻开小孔并用纱布包裹使其插入集流器周边钻孔并将塑料管末梢向下掩埋，掩埋深度为接近不透水层。

9、如权利要求 1 或 3 所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述的脱硫器是由进液口，溢流导管，加热器，搅拌器

及气体输出管道组成的密封装置,该装置在小于 60℃ 的温度条件下对装置内卤液中的硫化氢进行蒸驱。

10、如权利要求 1 或 3 所述的一种联合制碱大循环工艺,其中所述的强制硫化是将脱硫器内蒸出的硫化氢气体经增压至 2000Pa 以上并送入全封闭压力式强制化合器与雾化了的氢氧化钠溶液接触进行化合转化生成硫化钠,分子式 $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

11、如权利要求 1 或 3 所述的一种联合制碱大循环工艺,其中所述的厌氧消化是将蒸硫后的卤液在隔绝空气的条件下导入厌氧消化器内使温度保持在 60℃ 左右,PH 值小于 10,氧化还原电位保持在 -330 毫伏的条件下进行厌氧发酵制出沼气。

12、如权利要求 1 或 3 所述的一种联合制碱大循环工艺,其中所述的沼气与二氧化碳分离是将沼气中存在的二氧化碳气体采用化合法与氢氧化钠反应生成碳酸钠后与沼气分离。

13、如权利要求 1、3 或 12 所述的一种联合制碱大循环工艺,其中所述的分离二氧化碳后的气体中存在的甲烷成份与电解氯化钠产生的氯气化合生成氯甲烷,化合过程在甲烷氯化器内产生,所需条件为温度大于 400℃。

14、如权利要求 1 或 13 所述的一种联合制碱大循环工艺,其中所述的氯甲烷水解是将氯化产生的氯甲烷通入水中

生成甲醇和盐酸。反应式： $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ 。

15、如权利要求 1 或 11 所述的一种联合制碱大循环工艺，所述的太阳能蒸发是将厌氧消化后的热碱液导入太阳能蒸发器，经溢流池扩散外溢，在平面蒸发区膜状溢行进行蒸发浓缩。

16、如权利要求 1、11 或 15 所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述的太阳能蒸发器，是由弧形玻璃大棚和弧形塑料薄膜内衬、内部为液体溢流池及高度逐级递减的溢流蒸发平面区、外部为镜面不锈钢弧形聚光器组成的、太阳光聚合直射大棚玻璃平面的、对内导热的装置。

17、如权利要求 1、11、15 或 16 所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述的太阳能蒸发器内蒸发的步骤是：将卤液流入蒸发器内的储液溢流池、当溢流池储满后便向前扩散外溢、外溢的卤液在蒸发平面区呈水平膜状溢行、玻璃大棚外侧弧形聚光器聚集的太阳光直射大棚玻璃平面使蒸发器内温度急剧升高、高温使膜状溢行的卤液快速蒸发、蒸发出的水蒸气与薄膜内衬接触并附着其上、附着于薄膜的水蒸气凝结聚珠并随弧形壁下滑至集液槽后流出。

18、如权利要求 1、4、或 17 所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述的自压式强制蒸发是将太阳能蒸发浓缩后的热碱卤导入自压式强制蒸发装置的高位储液罐，使卤液在自身压力的作用下通过雾化喷嘴雾化与干燥空气接触实现

水分蒸发；其特征是：高位储液罐为倒锥体装置；装置内液体对雾化喷嘴形成的压力为大于 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ ；喷嘴喷射方向垂直向下；每个雾化点的周围设置空气过滤墙和集液盘；空气过滤墙的直径要大于雾冠直径。

19、如权利要求 1 所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述的碱液冷却是在水冷风冷联合冷却器内进行。所述水冷却是使冷却器列管内的碱液与列管外的冷水相向而行以实现换热，所述风冷却是使冷却器列管内的冷风与列管外的碱液相向而行以实现换热。

20、如权利要求 1 或 5 所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述的一水碳酸钠强制重结晶是将热蒸自溶后浓度为 37% 的浓溶液与煅烧干燥过程中产生的除尘碱混合并在加热至 35.4°C – 109°C 的条件下将除尘碱溶化，使碱液浓度提至 40%–45% 并冷却至 35.4°C 以上，使水合物晶格结构排列顺序产生变化，溶液变为一水碳酸钠晶浆。

21、如权利要求 1 或 5 所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述的将分离十水碳酸钠后母液中的碳酸钠强制碳酸化，氯化钠强制氨化、碳酸化是在全封闭压力式强制化合器内进行，化合反应过程中所需气体分压为 2000Pa 以上；溶液雾化压力为 20kg – $60\text{kg}/\text{cm}^2$ ，化合方式为气雾混合式对流交换、转化。

22、如权利要求 1、5 或 21 所述的一种联合制碱大循环

工艺，其中所述的碳酸化反应后的尾气经活性炭净化后放空，所采用的装置为吹入式活性炭吸附净化器。

23、如权利要求 1 或 5 所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述的熔融法制取硅酸钠的过程是在全封闭夹套式增压混合气燃烧熔融炉内进行，其步骤是：1) 将无水硫酸钠、石英砂、煤粉按比例混合，掺入浓度为 15% 的水玻璃搅合并压成坯砖，经焙干、粉碎、筛选，将粒径 2mm 以下的生料经螺旋输送机送入熔炉内的熔池。2)、将洗涤过的洁净煤气经增压送风机送至煤气喷嘴向炉内喷射，煤气分压为 6000pa 以上。3)、将水封蒸气锅炉在水淬硅酸钠熔浆过程中产生的水蒸气适量送入熔炉内使氧原子助燃，氢原子裂解聚变以提高熔炉温度。4)、将熔炉内完全反应了的硅酸钠熔浆经溢流管流出通过水碎槽陷入水封蒸气锅炉。5)、尾气经走火道进入储热室并在多功能气化热风炉末端引风装置的作用下抽出。

24、如权利要求 1 或 5、23 所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述的全封闭夹套式增压混合气燃烧熔融炉是一种不通过设置空气进入口的，熔池与炉邦、炉底、炉顶隔空的，靠水蒸气提供助燃介质的，煤气靠一定压力能够大面积喷射的熔融炉。

25、如权利要求 1 或 6 所述的一种联合制碱大循环工艺，从步骤 e 中将步骤 a 熔融炉产生的高温尾气运用于串连式多

功能气化热风炉中对煤矸石、煤粉、木材结杆、畜粪进行干馏进一步包括:

根据几种物料的密度及自然极限不同和串联热风炉内热风温度逐级递减的情况,分别将不同的物料依次选装,其顺序为:一、煤矸石。二、煤粉,三、木材秸秆;四、畜粪;和

根据几种物料自然极限的不同在干馏过程中对温度的要求分别为:煤矸石: 400°C — 600°C ;煤粉: 400°C 左右;木材秸秆: 300°C — 350°C ;畜粪: 小于 300°C 。

26、如权利要求1或6所述的一种联合制碱大循环工艺,将其中所述的干馏煤矸石所产生的焦渣经研磨并通过碱溶液稀释制成腐质酸,流态物与干馏煤粉产生的焦炭粉、重质焦油混合,压制成焦油煤砖,固态物与干馏畜粪产生的草木灰粪渣混合制成草炭肥。

27、如权利要求1或6或25所述的一种联合制碱大循环工艺,将其中所述干馏畜粪所产生的甲烷气体与电解氯化钠产生的氯气化合制得氯甲烷,其过程在氯化器内进行。

28、如权利要求1或6、22所述的一种联合制碱大循环工艺,其中所述的活性炭净化空气包括:对城市空气中二氧化碳的净化采取自吸式静态吸附方式:对工厂尾气中的二氧化碳的净化采取吹入式的静态吸附方式。

29、如权利要求1或28所述的一种联合制碱大循环工

艺，其中所述的活性炭吸附二氧化碳后的回收方法为干蒸回收法，干蒸装置为多功能气化热风炉，干蒸所需温度为大于160℃

30、如权利要求1或29所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述的经干蒸出的二氧化碳气体利用于联合制碱工艺的碳酸化中。

31、如权利要求1或7所述的联合制碱大循环工艺，其中所述的氯化钠经电解产生的氢氧化钠与步骤b、d产生的硫化氢化合生成硫化钠，与步骤b、e产生的二氧化碳化合生成碳酸钠；电解产生的氯气与步骤b、e产生的甲烷化合生成氯甲烷；电解产生的氢气与步骤d产生的亚硫酸化合生成硫化氢。

32、如权利要求1或23所述的一种联合制碱大循环工艺，其中所述熔融炉尾气中的二氧化硫经水雾脱硫法将其溶于水生成亚硫酸，其实施过程在全封闭压力式强制化合器内进行。

33、如权利要求1或32所述的联合制碱大循环工艺，其中所述的亚硫酸在加热式全封闭强制化合器内与步骤f中产生的氢气化合生成硫化氢气体。

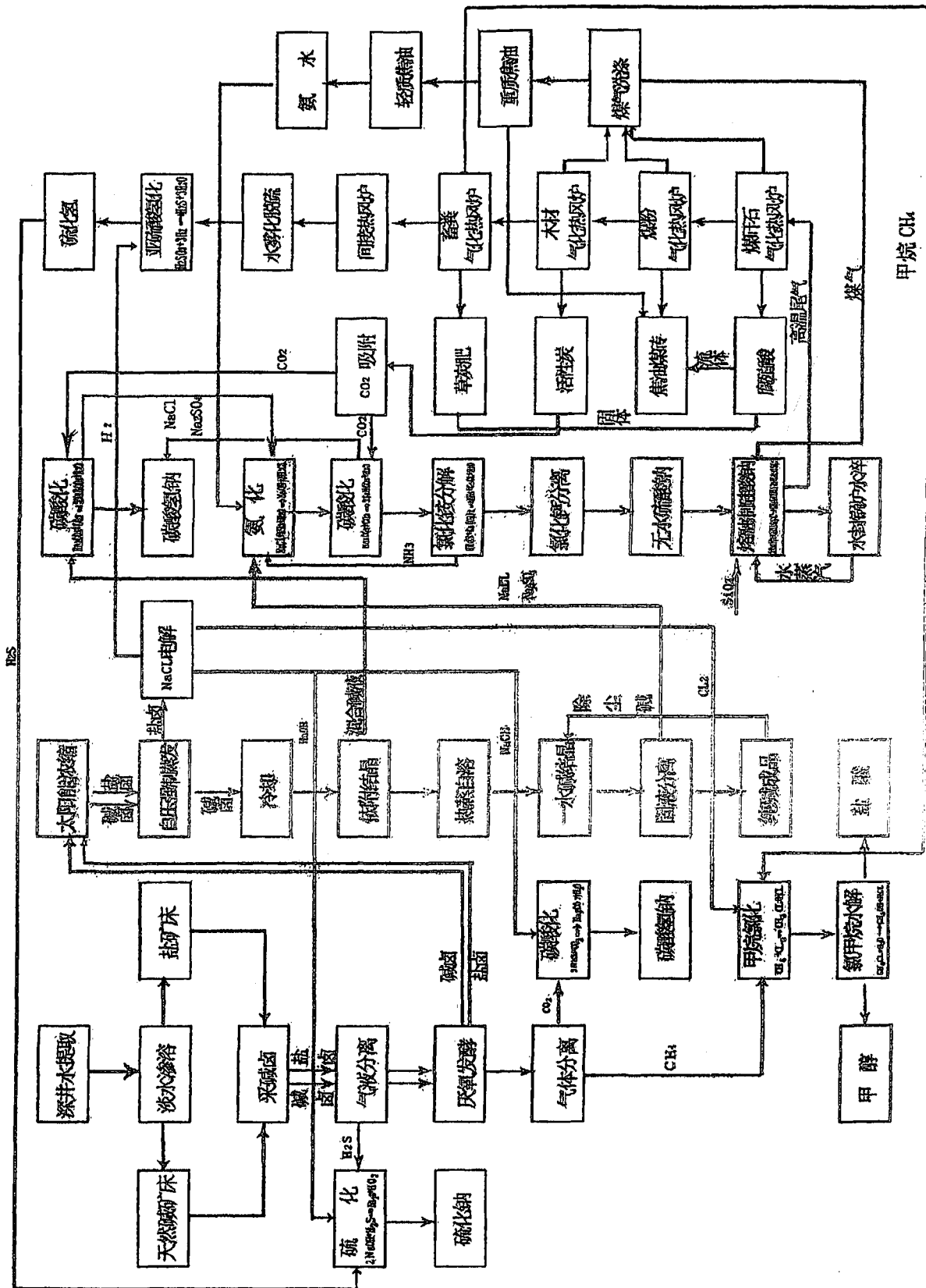


图 1

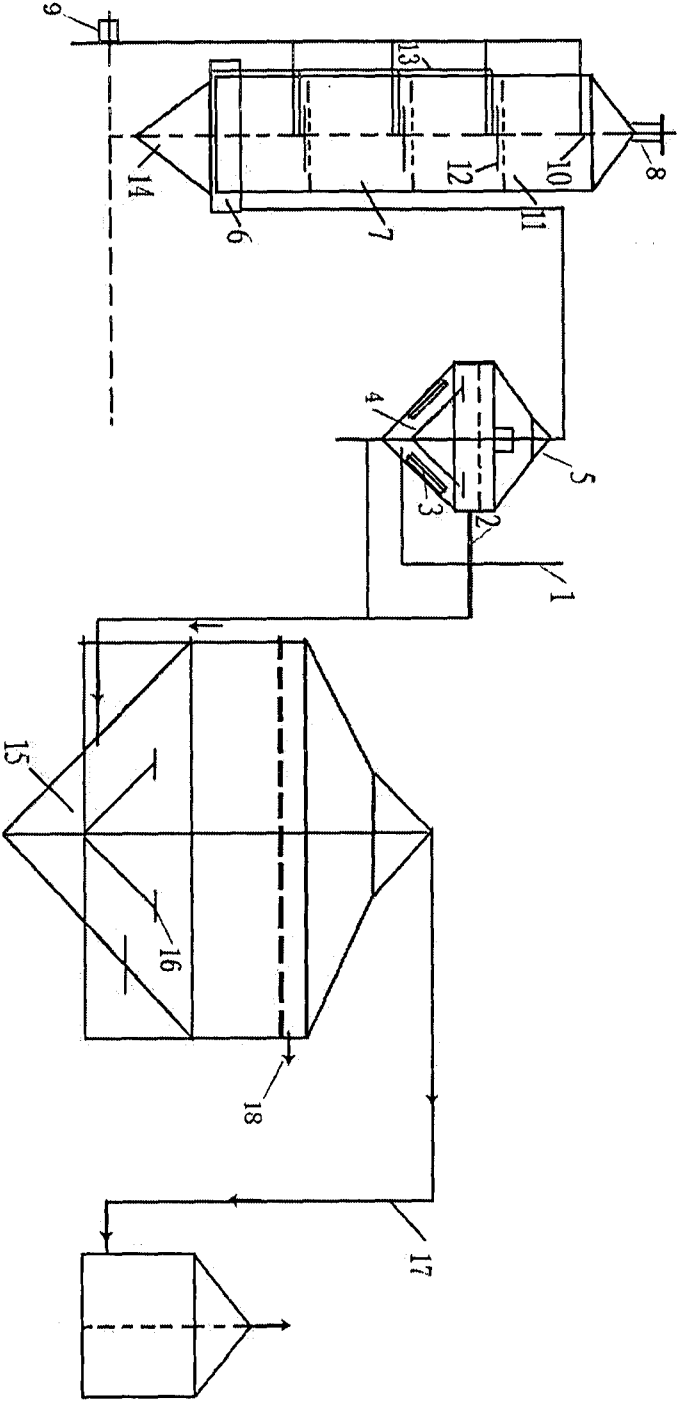
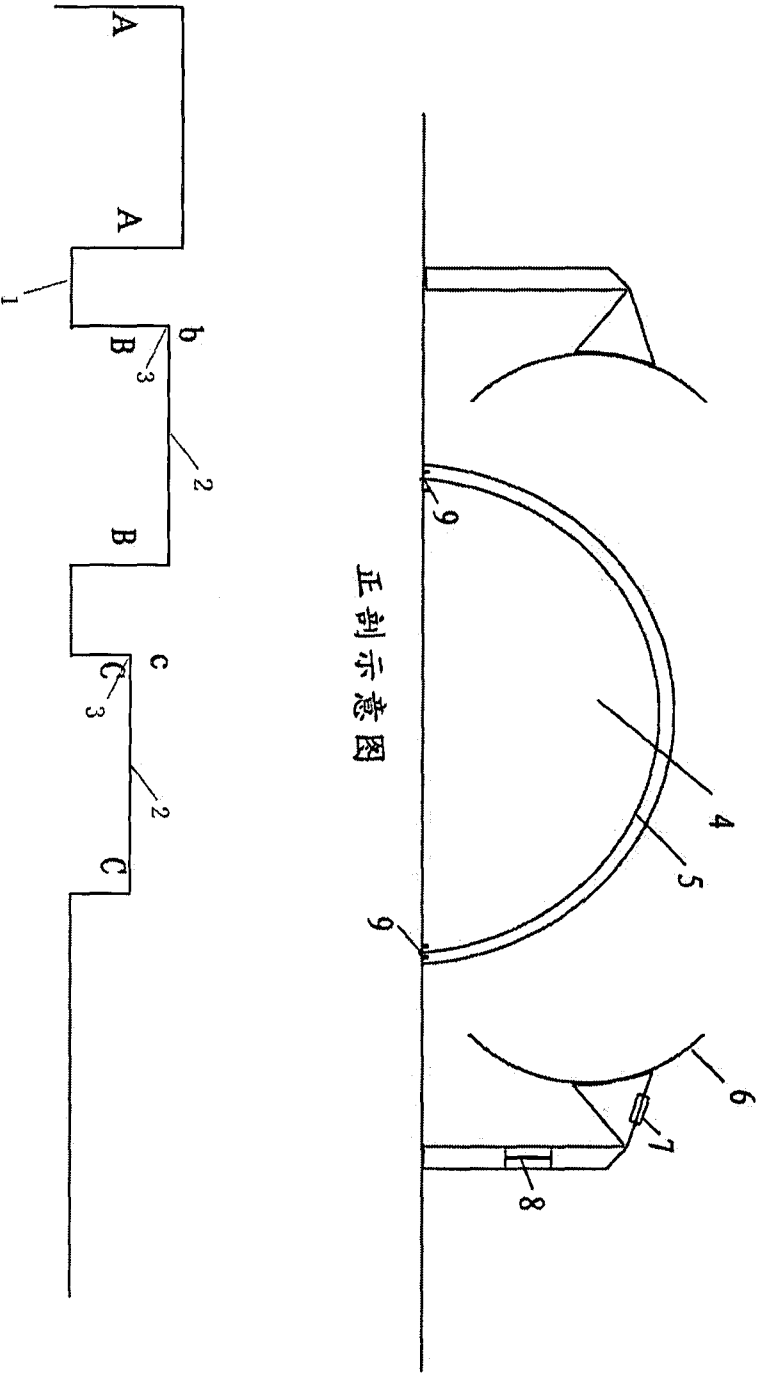


图 示 2



侧剖面示意图

正剖面示意图

图 3

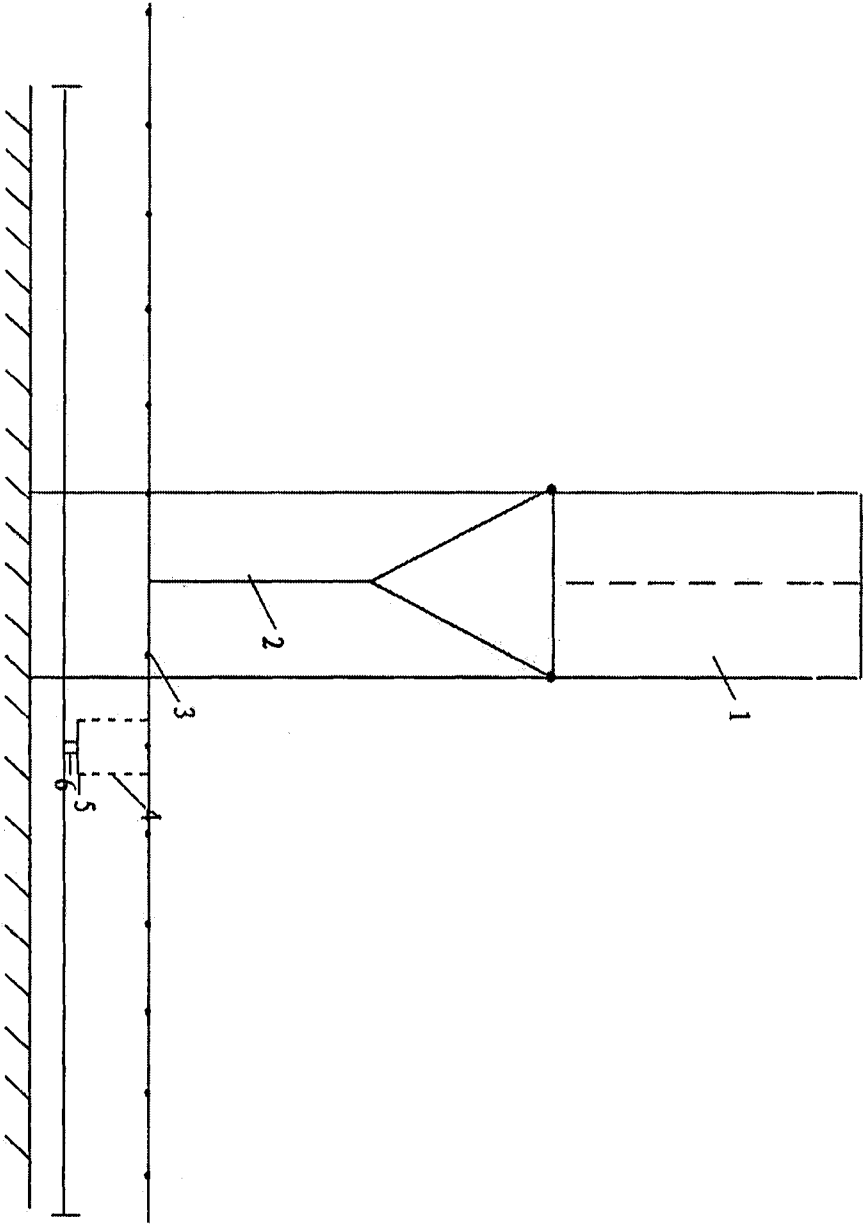


图 示 4

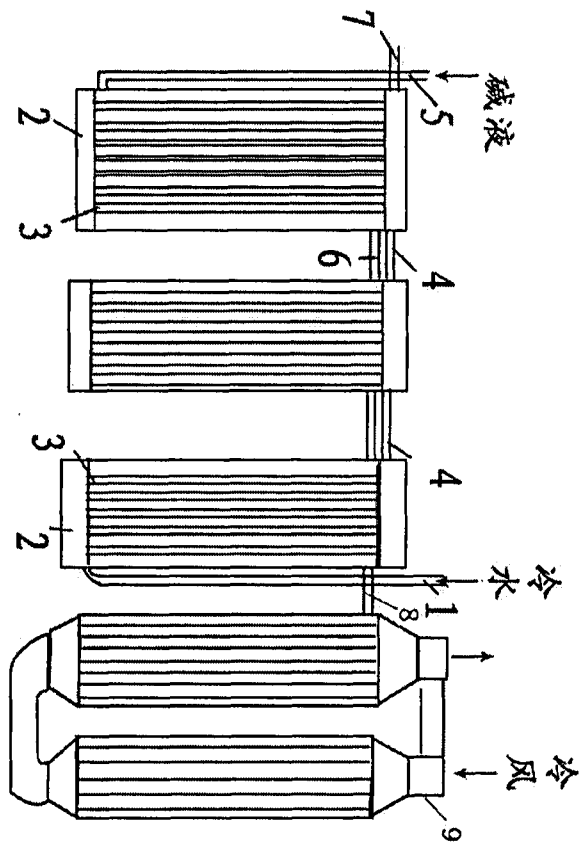


图 示 5

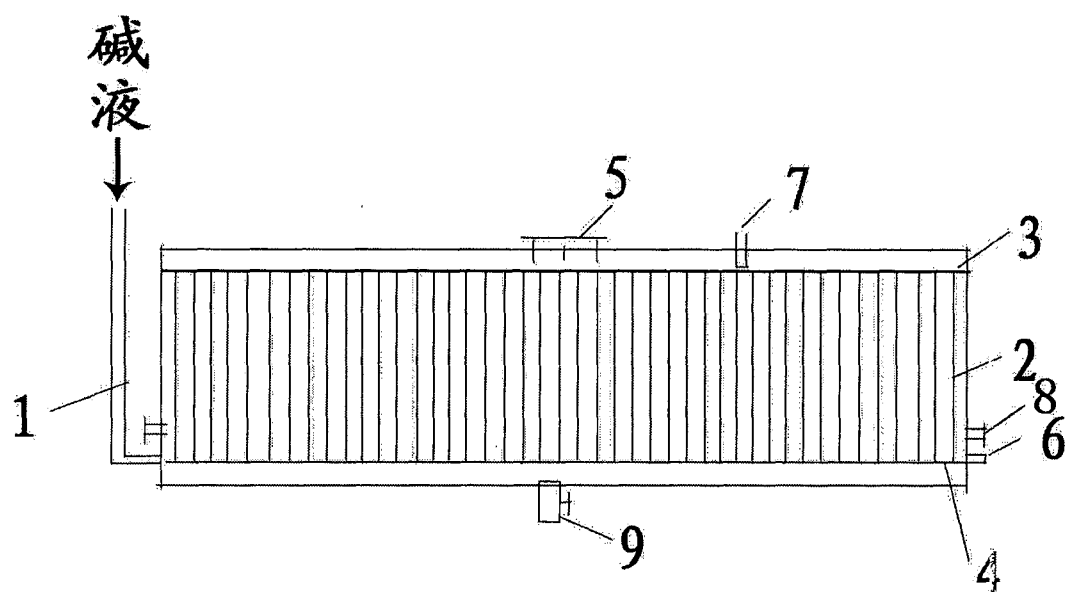


图 示 6

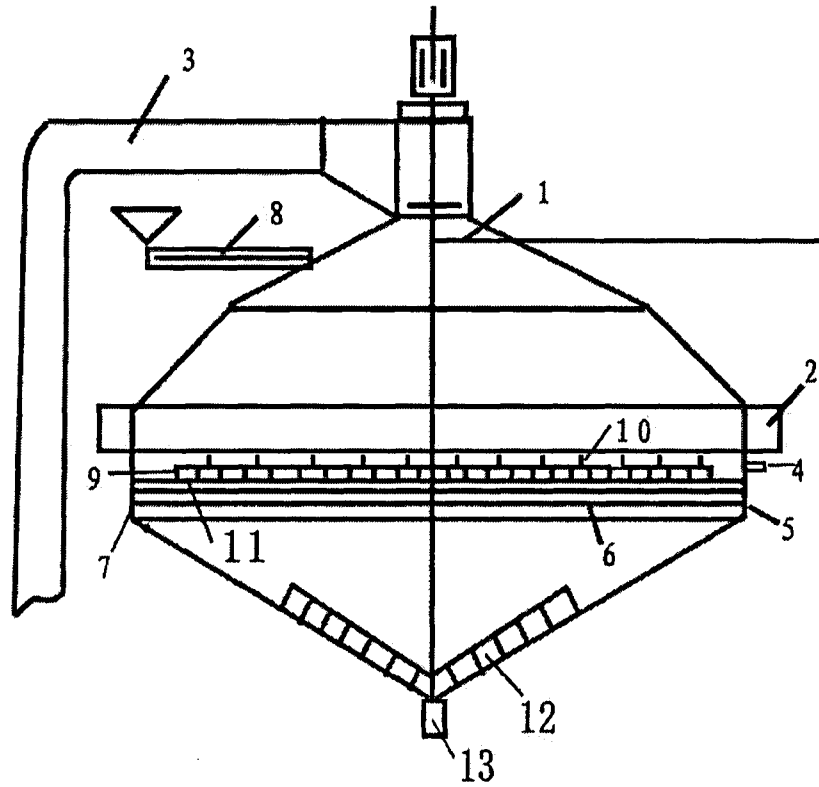
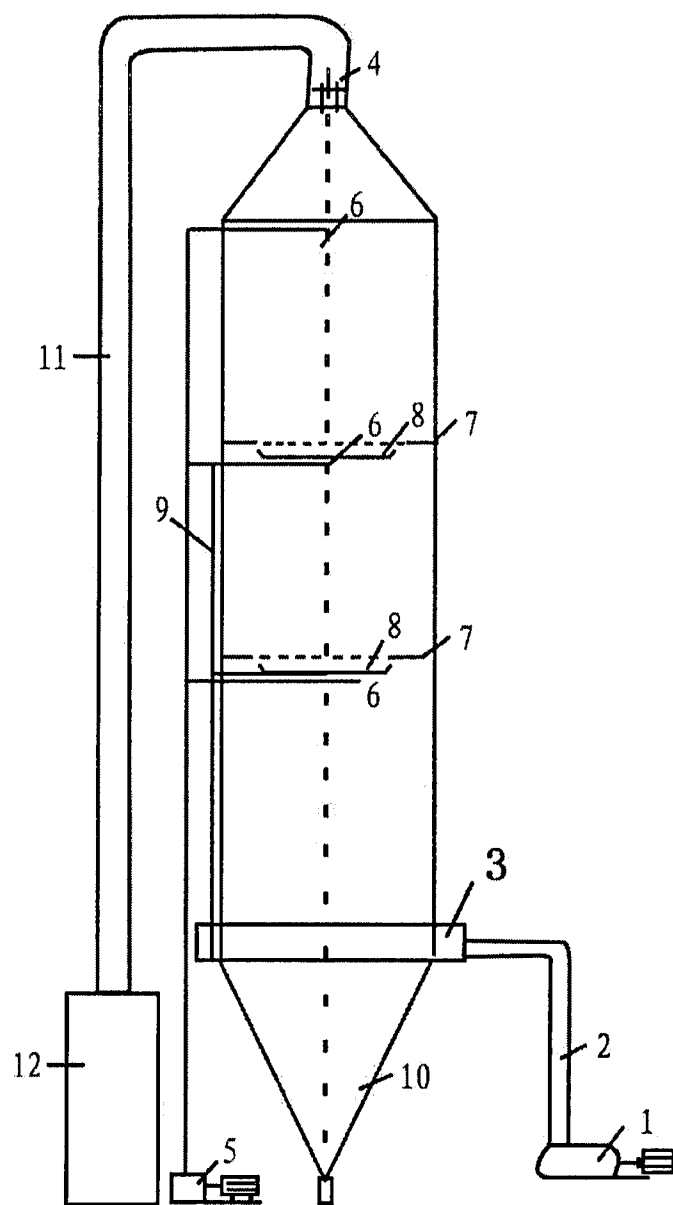
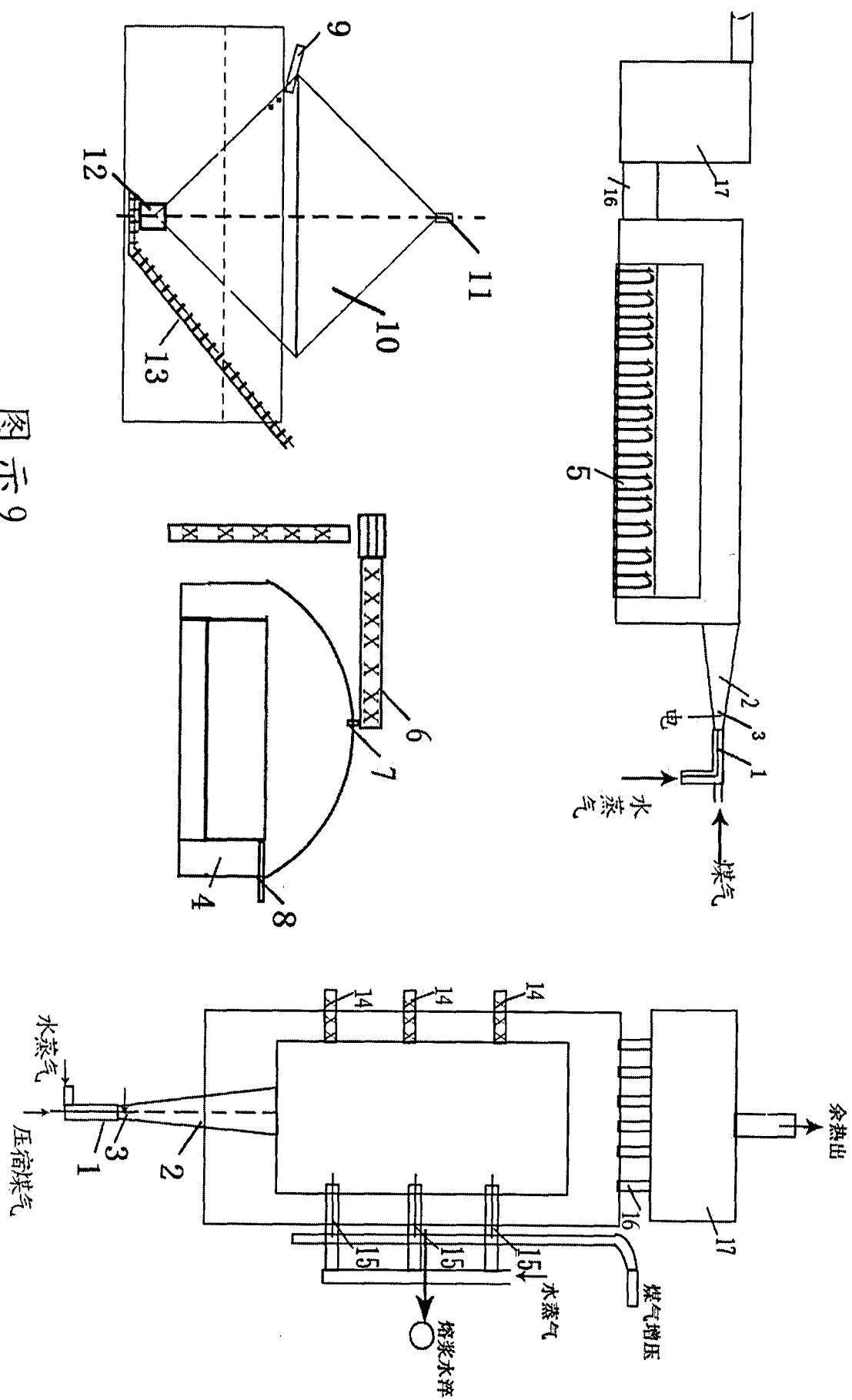


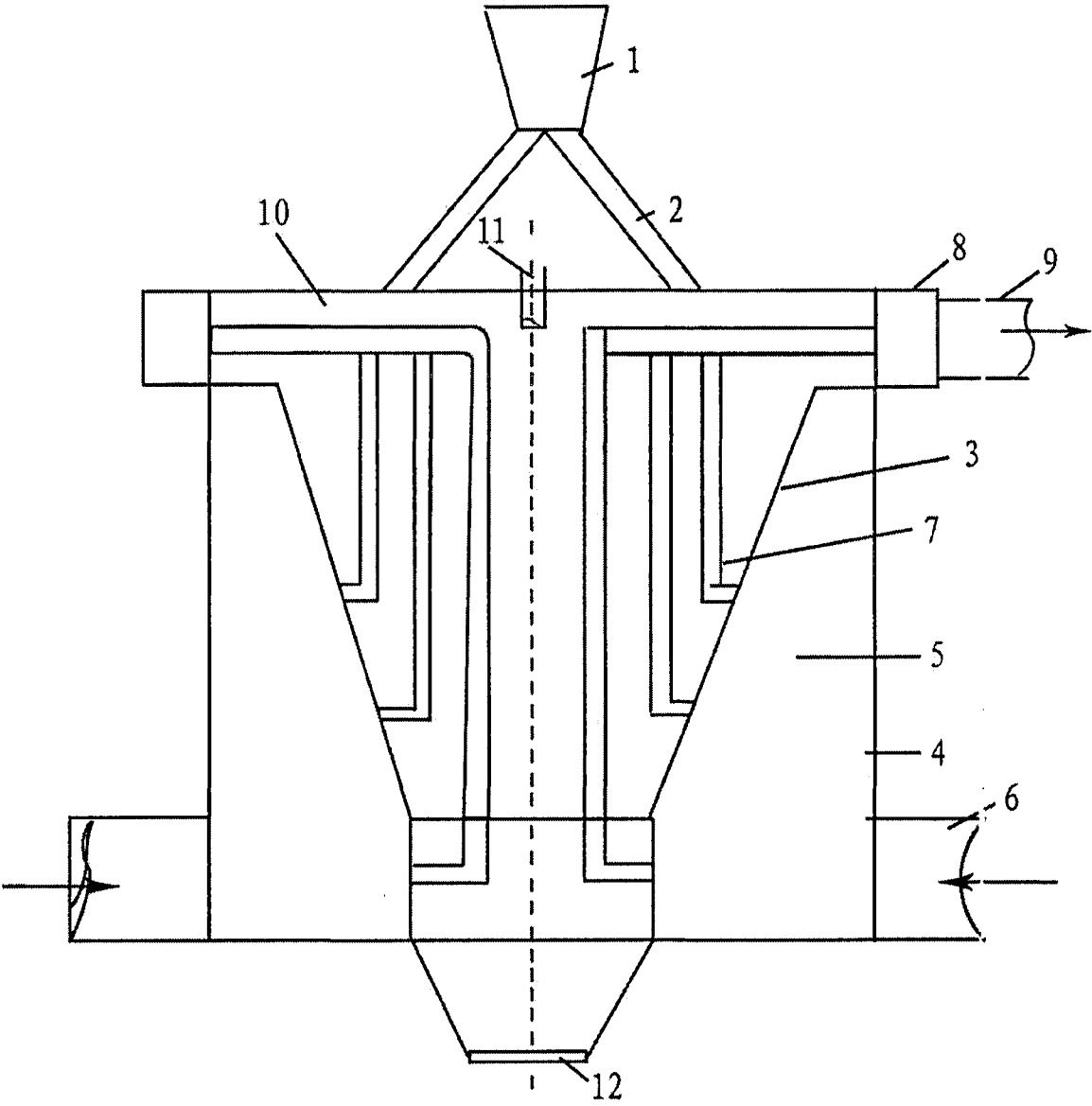
图 示 7



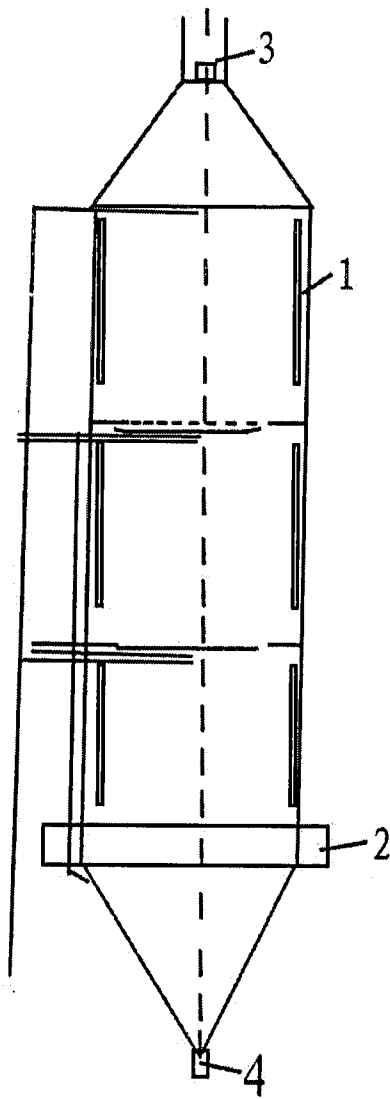
图示8



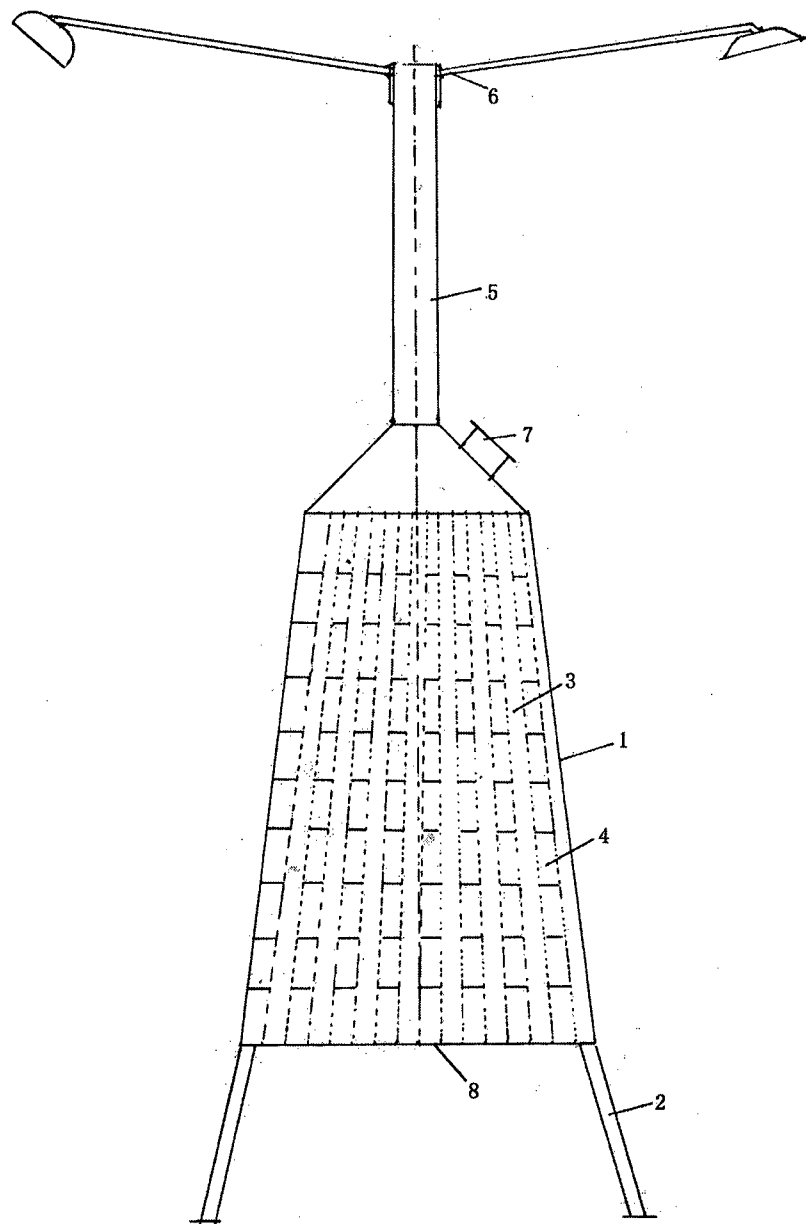
圖示 9



图示10



图示11



图示12