

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
D21C 11/00
D21C 11/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99806900.0

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1150366C

[22] 申请日 1999.5.28 [21] 申请号 99806900.0
[30] 优先权
[32] 1998. 6. 1 [33] US [31] 60/087,779
[32] 1999. 1.28 [33] US [31] 09/238828
[86] 国际申请 PCT/US1999/012067 1999.5.28
[87] 国际公布 WO99/063151 英 1999.12.9
[85] 进入国家阶段日期 2000.12.1
[71] 专利权人 美国博拉克有限公司
地址 美国加利福尼亚州
[72] 发明人 C·M·拜尔 R·B·迈克布卢姆
H·N·特兰
审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 木材制浆工艺用碱液的部分自苛化
[57] 摘要

提供了一种在含碱液体(如在木材的化学和半化学制浆工艺中和在木浆的氧化和漂白工艺中产生的那些液体)的再苛化工艺中使用硼酸盐的方法。通过加入有限量的硼酸盐,通过自苛化作用从这种制浆工艺中的含碳酸钠熔体中再生氢氧化钠。自苛化可以在硼与碳酸盐摩尔比低于 2:1 且钠与硼的摩尔比高于 3:1 下进行,产生高的反应效率。使用硼酸盐的部分自苛化也可以与传统的石灰再苛化联合使用,用于从含碳酸钠熔体中回收氢氧化钠。

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

1. 一种在木材制浆工艺中再生氢氧化钠的方法，包括下列步骤：

(a) 通过与硼酸盐反应部分自苛化含碳酸钠的熔体，所述熔体中硼与碳酸盐摩尔比低于 2:1 并且钠与硼的摩尔比高于 3:1，从而产生所述熔体的已反应部分和未反应部分；

(b) 在水溶液中溶解所述部分自苛化的熔体，从而从所述熔体的所述已反应部分再生氢氧化钠，从所述熔体的所述未反应部分形成溶解的碳酸钠；和

(c) 使所述溶解的碳酸钠与石灰反应，从而再生另外的氢氧化钠。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述硼酸盐以无机硼酸盐化合物的形式加入。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中，所述无机硼酸盐化合物选自由硼酸，硼的氧化物和硼酸钠组成的组中。

4. 根据权利要求 2 的方法，其中，所述无机硼化合物是硼酸钠。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中，所述硼酸钠选自由偏硼酸钠，四硼酸钠及其水合物组成的组中。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述硼与碳酸盐的摩尔比范围为 0.01:1 到 1:1。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述硼与碳酸盐的摩尔比范围为 0.02:1 到 0.8:1。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述硼与碳酸盐的摩尔比范围为 0.05:1 到 0.4:1。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述钠与硼的摩尔比范围为 4:1 到 400:1。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述钠与硼的摩尔比范围为 5:1 到 200:1。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述钠与硼的摩尔比范围为 10:1 到 100:1。

12. 根据权利要求1的方法, 其中, 所述硼酸盐以硼酸钠形式加入, 硼与碳酸盐的摩尔比范围为 0.02:1 到 0.8:1, 并且钠与硼的摩尔比范围为 5:1 到 200:1.

13. 根据权利要求1的方法, 其中, 所述硼酸盐通过加入到选自由绿液和黑液组成的组中的工艺液体中引入到所述工艺中.

14. 根据权利要求1的方法, 其中, 所述硼酸盐以五水合四硼酸钠形式加入, 硼与碳酸盐的摩尔比范围为 0.05:1 到 0.4:1, 钠与硼的摩尔比范围为 10:1 到 100:1, 并且所述硼酸盐通过加入到选自由绿液和黑液组成的组中的工艺液体中引入到所述工艺中.

15. 根据权利要求1的方法, 其中, 所述木材制浆工艺是木浆漂白工艺.

16. 根据权利要求1的方法, 其中, 所述木材制浆工艺是一种硫酸盐法制浆工艺.

17. 一种适用于权利要求1的木材制浆工艺中的部分苛化的含水液体组合物, 包含碳酸钠、氢氧化钠、硼酸钠、石灰、碳酸钙和水, 并且具有小于 2:1 的硼与碳酸盐摩尔比和大于 3:1 的钠与硼摩尔比.

18. 一种根据权利要求17的部分苛化的含水液体组合物, 其中, 所述硼与碳酸盐的摩尔比范围为 0.01:1-1:1, 所述钠与硼的摩尔比范围为 4:1-400:1.

木材制浆工艺用碱液的部分自苛化

本发明涉及在含碱液体的再苛化工艺中硼酸盐的使用，例如在木材的化学或半化学制浆工艺中和木浆的氧化和漂白工艺中产生的含碱液体，更特别地涉及通过加入有限量的硼酸盐进行的这种液体的部分自苛化作用。本发明还涉及一种通过使用硼酸盐的部分自苛化与传统的石灰再苛化相结合的这种液体完全再苛化的方法。

有多种使用碱基化学物质的工艺，例如在木材制浆、漂白或氧化工艺中使用的氢氧化钠。这些工艺包括把木材碎片或其它木材基原料分解成木质纤维的化学和半化学的工艺，用于生产纸张、纸板和类似的纤维素基产品。其它使用这种碱基化学制品的工艺包括造纸用木浆的氧化和漂白。

在典型的化学基木材制浆工艺中，例如硫酸盐法制浆工艺中，为了使木材可以分解成各种用途如造纸用的个体纤维，用主要为氢氧化钠（苛性钠）的水溶液处理木材碎片以分离出木质素和把纤维素纤维粘合在一起的其它有机成分。在硫酸盐法制浆工艺中，这种溶液还含有硫化钠。氢氧化钠与木质素反应并化学结合，形成一种有机基溶液，称为黑液或废液。将黑液从纤维中分离并在回收锅炉中燃烧，来回收有机物中的热量。在燃烧工艺中，黑液转变成熔体，一种熔融相，其中，钠的有机配合物已经转变成碳酸钠。在硫酸盐法制浆工艺中，还形成硫化钠。为了再生钠，重新用于制浆工艺中，碳酸钠必须转变回氢氧化钠或“再苛化的”。将所述熔体倒入水溶液（例如再生的稀白液，稀洗涤液或水）中时，一般用蒸汽分散，其中，所述熔体溶解形成碳酸钠溶液，由于称为绿泥的不溶解残余物的存在产生的黑绿色外观，因而称为绿液。在一些操作中，如在苏打法制浆工艺中，在溶解之前，冷却并固化所述熔体。将绿液送到苛化器中，碳酸钠在此转变回氢氧化钠，因此产生再利用于木材制浆工艺中的“白液”。这种称为苛化的工艺通过碳酸钠与氢氧化钙（也

称为水合石灰或熟石灰) 反应来完成。在再生氢氧化钠工艺中, 氢氧化钙转变成碳酸钙沉淀物(也称为石灰泥), 然后在单独的石灰回收流程(也称为石灰回收循环) 中转变回氢氧化钙, 使得它可以重新在苛化器中再利用。在石灰回收循环中, 在窑炉中焙烧碳酸钙使其放出二氧化碳气体, 把碳酸钙转变成氧化钙, 然后在绿液中与水水合, 重新形成可以再利用于苛化步骤中的氢氧化钙。

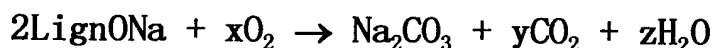
芬兰的研究者 Jan Janson (US Patent No. 4, 116, 759), 于 20 世纪 70 年代开发了一种不需要使用石灰及其伴随的石灰回收工艺的再苛化的替代方法。Janson 提出, 在熔体中的碳酸钠可以通过向木材制浆流程中添加硼酸盐, 在回收锅炉中进行自动苛化(“自苛化”), 因此省去了对后续的通过氢氧化钙的再苛化作用以及伴随的石灰回收循环的需求。

Janson 提出的自苛化法的化学反应为:

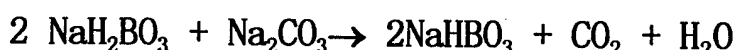
(1) 蒸煮或漂白(脱木素):



(2) 燃烧:



(3) 自苛化作用:



在自苛化工艺中, 偏硼酸钠作为催化剂, 其中, 它将与熔体中的碳酸钠反应生成碱性更强的硼酸二钠和二氧化碳。当硼酸二钠溶解在水中时, 水解产生氢氧化钠和初始的硼酸钠, 因此省去了对石灰和石灰窑以及伴随的石灰回收循环的需求。

在一般的硫酸盐法制浆中, 使用上述的传统石灰再苛化作用方法回收氢氧化钠, 以便在所述工艺中再利用。自苛化作用提供一些潜在的利益, 优于使用石灰的苛化作用。这些潜在利益包括省去所说的石灰回收循环相关的资金费用, 通过省去为了放出二氧化碳而焙烧碳酸钙的需要降低能耗并且省去与石灰回收循环相关的其它操作费用。另外, 在一些操作中, 其中钠不被回收并再用于所述工艺中, 自苛化由于减少了化学制品的需求而提供显著的潜在成本节约, 因为在所述工艺中硼酸盐不会耗

尽，而是返回到工艺的起始阶段与氢氧化钠一起重新使用。然而，Janson 在 '759 专利中提出，为了保证完全苛化，必须保持钠与硼的摩尔比等于或小于 2 ($\text{Na/B} \leq 2$)。

为了研究使用硼酸盐的自苛化的商业适用性，在 20 世纪 80 年代初期进行了大规模的试验 (Janson, Jan and Bengt Arhippainen, "Mill Scale Development of the Borate-Based Kraft Pulping Process" (硼酸盐基硫酸盐制浆方法的工业规模化研究), International Conference on Recovery of Pulping Chemicals, Vancouver, British Columbia, Canada, September 22-25, 1981)。然而，遇到了操作困难并且所述方法在工业基础上根本不能采用。这些困难大多涉及由于存在高含量的硼酸盐导致黑液物理性质的变化，如溶解的固体含量和粘度的大幅度提高，导致在回收锅炉中喷雾及液滴尺寸、降低蒸发速度和液体从蒸发器到回收锅炉的运输方面的困难。而且黑液热值的降低可能需要在回收锅炉中添加附加燃料。

尽管自苛化提供的潜在利益，但是由于与所说方法相关的问题，它还不能在工业上采用。本发明的目的是提供一种改进的苛化方法，该方法将提供自苛化的一些显著利益，而将与其相关的困难减至最小。

本发明提供一种苛化黑液燃烧产生的含碳酸钠熔体的改进方法，其中，加入有限量的硼酸盐，使得只有一部分碳酸钠自苛化。本发明的方法提供在循环中的较少的硼酸盐恒载量，与在更高钠硼比的完全苛化相比，产生改进的回收锅炉操作条件，例如降低的黑液粘度和更高的反应效率。本发明还提供一种含碳酸钠熔体的再苛化方法，其中，部分苛化与石灰再苛化联合使用，在所述熔体水化和石灰再苛化时，获得改进的碳酸钠到氢氧化钠的转化。

在本发明的一个实施方案中，提供一种在木材制浆工艺中再生氢氧化钠的方法，包括下列步骤：(a) 通过与硼酸盐反应部分自苛化含碳酸钠的熔体，所述熔体中硼与碳酸盐摩尔比低于 2:1 并且钠与硼的摩尔比高于 3:1，从而产生所述熔体的已反应部分和未反应部分；(b) 在水溶液中溶解所述部分自苛化的熔体，从而从所述熔体的所述已反应部分再生氢氧化钠，从所述熔体的所述未反应部分形成溶解的碳酸钠；和 (c) 使所述溶解的碳酸钠与石灰反应，从而再生另外的氢氧化钠。

另一方面，在一个实施方案中，本发明还提供一种适于上述方法中的部分苛化的含水液体组合物，包含碳酸钠、氢氧化钠、硼酸钠、石灰、碳酸钙和水，并且具有小于 2:1 的硼与碳酸盐摩尔比和大于约 3:1 的钠

与硼摩尔比。

在一个具体实施方案中，在上述含水液体组合物中，所述硼与碳酸盐的摩尔比范围约为 0.01:1-1:1，所述钠与硼的摩尔比范围约为 4:1-400:1。

根据本发明，提供一种在钠与硼的摩尔比超过 3:1 时，苛化含碳酸钠熔体的改进的方法，其中，所用硼酸盐的量小于在黑液中存在的所有碱性碳酸盐完全苛化的化学计量要求。已经发现，在这些条件下，自苛化反应可以以出乎意料的高效率进行。另外，还观察到，基于 '579 专利中提出的自苛化反应，部分自苛化的这种工艺在低硼酸盐加入量下，以超过 100%化学计量效率的速度发生。

根据 Janson 提出的反应，再生每摩尔碳酸钠消耗两摩尔硼，如上述反应方程 (3) 所述。在硼的添加量相当于碳酸钠完全自苛化的化学计量需求的约 52%，且钠与硼的摩尔比为约 2.9:1 时，所观察到的反应效率平均约为 86%。然而，在相当于完全自苛化的 5%和 10%的低硼酸盐加入量的试验中，测得碳酸钠到氢氧化钠的转变率分别为 9-17%和 15-17%，明显高于理论的 100%的反应效率。在这些试验中，钠与硼的摩尔比分别为约 20:1 和 11:1。这说明在低硼酸盐加入量以及高钠硼摩尔比的这些条件下，自苛化反应可以导致形成与 '579 专利中提出的不同的硼酸盐组成。特别地，认为反应产物为 Na_3BO_3 (硼酸三钠)，而不是 Janson 提出的 Na_2HBO_3 (硼酸二钠，也写作 $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$)。因此，对于给定量的所用硼酸盐，获得较高水平的自苛化。

在气相和熔体中，部分自苛化可以在某种程度上发生。硼酸盐和碳酸钠之间的反应可以在低到约 600°C 时发生，并且该反应可以在温度最高达到至少 925°C 时进行。预期发生部分自苛化的回收锅炉的低温炉中的温度范围为在熔体部分中低到 700-850°C，在气相或焦炭床部分中高到 1100-1200°C。因此，可以进行部分自苛化的宽温度范围为约 600-1200°C 之间。通常，在有机基黑液燃烧后，在回收锅炉中将自动发生部分自苛化反应。上述方程 (2) 表示了导致碳酸钠形成的燃烧反应。为了获得最大的反应效率，本发明的方法要求由黑液燃烧产生的熔体中的硼 (B) 与碳酸盐 (CO_3) 的摩尔比保持在低于 2:1 (根据上述方程式 (3) 的完全自苛化的化学计量要求)。优选的硼与碳酸盐的摩尔比范围约为 0.01:1-1:1，更优选的范围约为 0.02:1 到 0.8:1，最优选的范围约为 0.05:1 到 0.4:1。此外，钠与硼的摩尔比应该高于 3:1，优选的范围约为 4:1 到 400:1，更优选的范围约为 5:1 到 200:1，最优选的范围约为 10:1

到 100:1。在这些条件下,已经发现,部分自苛化反应效率随着钠与硼的比值增大而增大。然而,非常低的硼与碳酸盐摩尔比,如低于约 0.01:1,和非常高的钠与硼的摩尔比,如高于约 400:1,将要求非常低的硼酸盐加入量,导致虽然有高的反应效率,但是将获得碳酸钠的最少自苛化。

部分自苛化的硼酸盐需求可以用多种无机硼酸盐形式提供,包括硼酸、硼的氧化物、和硼酸钠如四硼酸钠、偏硼酸钠及其各种水合形式。向所述工艺中加入硼酸盐的优选的方法是将其与所述废(黑)液或绿液混合。在高的钠与硼摩尔比下促进自苛化反应的一种重要因素似乎是避免在反应前的反应混合物中存在过量的氢氧化钠,以避免硼酸盐反应物向自苛化反应产物的过早转化。然而,在正常的木材制浆操作中,预计在再苛化之前不会存在这样的氢氧化钠含量。

在本发明前述方法的一个具体实施方案中,所述硼酸盐通过加入到选自绿液和黑液组成的组中的工艺液体中引入到所述工艺中。

在本发明前述方法的又一个具体实施方案中,所述硼酸盐以五水合四硼酸钠形式加入,硼与碳酸盐的摩尔比范围为约 0.05:1 到 0.4:1,钠与硼的摩尔比范围为约 10:1 到 100:1,并且所述硼酸盐通过加入到选自绿液和黑液组成的组中的工艺液体中引入到所述工艺中。

在本发明前述方法的再一实施方案中,所述木材制浆工艺是木浆漂白工艺。

本发明的另一个实施方案是通过连续的苛化步骤再苛化含碳酸盐熔体,所述连续苛化步骤包括碳酸钠的部分自苛化,然后进行石灰苛化步骤,其中,其余的碳酸钠转变回到氢氧化钠。通过避免再循环液中对高含量硼酸盐的需要,这种方法将避免或减少完全自苛化伴随的许多问题,例如黑液的高度溶解的固体、高粘度和低热值,并提供自苛化的许多益处。这种方法将减少石灰回收循环的能量需求或减少不回收石灰的工厂中的石灰消耗量。因此,本方法将提高在受现存石灰回收循环产量限制的工厂中的操作容量。完全再苛化工艺开始于用硼酸盐使含碳酸钠熔体部分自苛化,如在上述的回收锅炉中,由此产生所述熔体的反应部分和未反应部分。在部分自苛化之后,将所述熔体溶解在水中或水溶液中,制成一种称为绿液的水溶液,从而再生来自熔体已反应部分中的氢氧化钠并溶解来自未反应部分的残余碳酸钠。将氧化钙和氢氧化钙形式的石灰加入到含有残余碳酸钠的绿液中。所述石灰把溶解的碳酸钠转变成氢氧化钠,并且在该工艺中,石灰转变成碳酸钙。然后根据需要将所得的碳酸钙泥送到传统的石灰再生流程中转变回氧化钙。含有氢氧化钠的溶液,现在称为白液,可以直接在脱出木质素工艺中或相关的制浆流程中再使用。

实施例:

下面的实施例说明本发明的方法。

实施例 1

为了模拟自苛化工艺，使不同用量的二水合偏硼酸钠， $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，与 5 克的碳酸钠试样在 850°C 时反应。试验四种不同的偏硼酸钠量（见表 1）。所用的偏硼酸钠量为 0.5, 1.0, 2.5 和 5.0 克。还重复试验了 5.0 克的量。基于 Janson（方程 3）提出的化学计量，这些混合物分别对应于 5%, 10%, 26% 和 52% 的自苛化。钠与硼的摩尔比分别为 20, 10.6, 4.8 和 2.9。

表 1
初始条件

实验	克 Na_2CO_3	克 $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na/B 摩尔比	%理论 自苛化
1	5.0	0.5	20	5
2	5.0	1.0	10.6	10
3	5.0	2.5	4.8	26
4	5.0	5.0	2.9	52
5	5.0	5.0	2.9	52

把每个偏硼酸钠试样在称过皮重的铂金坩锅中加热至约 200°C ，约 1 小时，排除大部分结晶水。然后，把 5 克碳酸钠（无水）试样加到每个坩锅中，并把炉温提高到 850°C ，在 850°C 保温 30 分钟，然后，将试样移到充满氮气的干燥器中，以减少对大气中二氧化碳的暴露。分析试样中的碳酸盐和氢氧化物以确定反应程度。

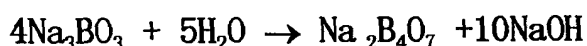
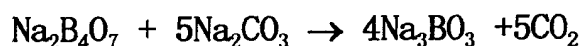
表 2 结果

实验	% 自苛化 基于		% 效率 基于	
	$\%\text{CO}_3^{2-}$	$\%\text{OH}^-$	$\%\text{CO}_3^{2-}$	$\%\text{OH}^-$
1	17	9	340	180
2	17	15	170	150
3	31	31	119	119
4	47	53	90	102
5	45	50	87	98

结果（表 2）表明随着硼酸盐加入量增加，碳酸盐含量降低，氢氧化物含量增加，表明即使在高的钠与硼摩尔比下，反应已经发生。实际上，已经观察到，随着钠和硼的摩尔比增加，反应效率增大，明显超过 100%。所得数据表明，在这些条件下的反应可以导致 Na_3BO_3 （硼酸三钠）（一种与 Janson 提出的不同组成的硼酸盐）的形成。对工厂的利益将是，对于再生一定量的苛性碱，需要较少的硼酸盐，因此减少化学品的成本以及减少整个制浆/化学回收流程中必须运载的高 NaBO_2 恒载量。

实施例 2

把 5 克黑液与不同量的四硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）混合并在 850°C 加热 30 分钟。估计黑液的燃烧将产生每千克湿黑液 280 克的 Na_2CO_3 。所以，基于下列假设的方程，四硼酸钠的化学计量需求量为每千克湿黑液 106 克 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 。



所用硼酸盐量对应于 12, 19 和 48% 的（部分）自苛化，100% 的（完全）自苛化以及 201% 的自苛化（假设化学计量需求量的二倍）。结果列于表 3。

表 3

实验	摩尔比 Na/B	理论 自苛化%	实际自苛化%		% 效率	
			基于		基于	
			OH	CO3	OH	CO3
1	21	12	12	41	106	351
2	14	19	22	48	115	256
3	5.7	48	36	53	76	110
4	3	100	59	74	58	73
5	1.7	201	80	96	40	48

与实施例 1 一样，这些结果表明：部分自苛化作用是可行的，并且在钠与硼的比例大于 3:1 时，所述反应确实发生，并且在这些条件下以更

高的效率进行。

存在不良的可能性，即如果石灰和硼酸盐在石灰再苛化阶段反应，不溶的硼酸钙可以形成并且从溶液中沉淀出来，因此与碳酸钙泥一起从所说的溶液中排出。这将导致不希望的硼酸盐损失且可能导致石灰窑操作上的问题。为了解决这个问题，进行了一些试验来确定在石灰再苛化工艺中，在模拟的硫酸盐法制浆工艺绿液中是否形成硼酸钙。结果表明，对于滤液和在固体中发现的实验报告，几乎所有的硼酸盐可能以附着液（adhering liquor）的形式存在。没有在石灰再苛化条件下形成硼酸钙的证据。

虽然本文的描述主要涉及应用在硫酸盐法制浆工艺中的苛化的化学品回收方法，本发明的方法也可以应用到其它的碱基工艺，例如其它形式的木材化学和半化学制浆，以及在纤维素基材料的制浆、漂白或氧化中通常需要使用氢氧化钠的工艺。因此，可以进行本发明的各种修改和改变，某种程度上这样的改变并入本发明的实质中，这将包括在所附权利要求的范围内。