

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21C 11/04

D21C 11/10 D21C 11/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98124556.0

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1117189C

[22] 申请日 1998.10.13 [21] 申请号 98124556.0

[30] 优先权

[32] 1997.10.13 [33] FI [31] 973942

[71] 专利权人 加科普里公司

地址 芬兰万塔

[72] 发明人 B·麦里恩

[56] 参考文献

US4911787 1990.03.01 D21C11/04

WO9610544 1996.04.01 C02F1/04

WO9614468 1996.05.01 D21C11/04

审查员 祁建伟

[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

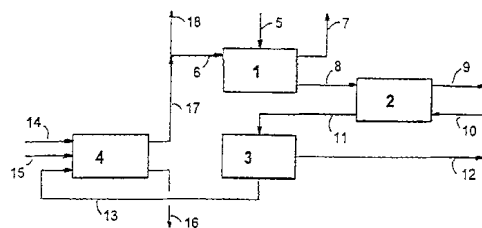
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称 从含硅酸盐的黑液中回收碱和能量的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种从含有硅酸盐的黑液中回收碱和能量的方法。在该方法中，用含二氧化碳的过量气体中和含硅酸盐的黑液。在分离富含二氧化硅的沉淀物之后蒸发该黑液。在通过与来自燃烧的热废气直接接触使黑液加热到接近其沸点的温度之后，利用纯氧气体或富氧空气进行燃烧，所有的这些操作都是在至少 100kPa 的高压下进行。由于这个方法，回收碳酸钠熔体，和形成含 60% 体积以上的二氧化碳的气体，此气体用于中和含硅酸盐的黑液。



ISSN 1008-4274

1. 一种从含有硅酸盐的黑液 (5) 中回收碱和能量的方法, 其通过用含二氧化碳的气体 (6) 处理 (1) 黑液, 从而析出二氧化硅和木质素, 从黑液中分离 (2) 富含二氧化硅的沉淀物 (9), 蒸发 (3) 该黑液进行浓缩, 和燃烧 (4) 硅酸盐含量少的浓缩的黑液 (13), 产生热量并回收碳酸钠熔体, 其特征在于包括下列步骤的组合:

- 用含 60 重量% 以上的二氧化碳的过量气体 (6) 中和含硅酸盐的黑液 (5),

- 主要在分离 (2) 富含二氧化硅的沉淀物 (9) 之后蒸发 (3) 该黑液,

- 在通过与来自燃烧的热废气直接接触使黑液加热到接近其沸点的温度之后, 利用纯氧气体或富氧空气 (14) 燃烧 (4) 硅酸盐含量少的已蒸发的黑液 (13), 所有的这些操作都是在过压下进行以回收碳酸钠熔体, 和形成主要含二氧化碳的气体 (17), 此气体用于中和含硅酸盐的黑液 (5)。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于调节含有二氧化碳的过量气体 (6), 以便保持在含硅酸盐的黑液 (5) 的饱和情况下没有被吸收的气体 (7) 中的二氧化碳浓度不变。

3. 上述权利要求之一的方法, 其特征在于在至少 80°C 的温度下通过含二氧化碳的气体 (6) 使含硅酸盐的黑液 (5) 进行饱和至少 10 分钟。

4. 如上述权利要求之一的方法, 其特征在于用含至少 60% 体积的氧气, 使硅酸盐含量少的已蒸发的废液 (3) 燃烧 (4)。

5. 如上述权利要求之一的方法, 其特征在于在至少 100kPa 的高压下进行燃烧 (4)。

6. 如上述权利要求之一的方法, 其特征在于在至少 800°C 的温度下进行燃烧 (4)。

7. 如上述权利要求之一的方法, 其特征在于用水(10)冲洗分离的二氧化硅沉淀物, 并在蒸发(3)之前将冲洗水加入到硅酸盐含量少的黑液(11)中。

8. 如上述权利要求之一的方法, 其特征在于将硅酸盐含量少的黑液(11)蒸发(3)到干燥物质含量为至少30%重量。

9. 如上述权利要求之一的方法, 其特征在于含木质素和硅酸盐的沉淀物(9)被用作产生蒸汽的补充燃料。

10. 如权利要求4的方法, 其特征在于用纯氧气体使硅酸盐含量少的已蒸发的废液(3)燃烧(4)。

11. 如权利要求5的方法, 其特征在于在900-1100kPa的压力下进行燃烧(4)。

12. 如权利要求6的方法, 其特征在于在1000-1400℃的温度下进行燃烧(4)。

13. 如权利要求8的方法, 其特征在于将硅酸盐含量少的黑液(11)蒸发(3)到干燥物质含量为40%重量。

从含硅酸盐的黑液中回收碱和能量的方法

本发明涉及一种从制备纸浆过程中得到的含有硅酸盐的黑液中回收碱和能量的方法，特别涉及的方法是将含有硅酸盐的黑液与含二氧化碳的气体直接接触，以便从黑液中沉淀二氧化硅和木质素，将富含二氧化硅的固体沉淀从黑液中分离出来，将黑液蒸发进行浓缩，并将硅酸盐含量少的浓缩黑液燃烧产生热和回收碳酸钠熔体，其溶解在水中之后可苛化。

造纸的化学纸浆的生产主要是使用木材作为原材料。然而，世界上大约 10 % 的化学纸浆是其它植物和植物的残余物如草、麦秸、稻草和甘蔗渣。这些原材料的特性是除其它的物质外它们比木材含有相当多的硅。

通过用试剂蒸煮原材料生产化学纸浆，其中非纤维状物质化学溶解。构成纸浆的纤维素纤维将会留下。大部分溶解的材料不仅是含有木质素，而且含有其它有机和无机物质。由木材生产化学纸浆的方法主要是硫酸盐方法，其中氢氧化钠和硫化钠是蒸煮液的活性组份。对于蒸煮非木质原材料来说，只需要氢氧化钠作为活性化学组份，且由于此原因，由这些原材料进行大部分化学浆的生产需要用被称为苏打方法的方法。

在苏打方法中，在压力下将原材料与含有氢氧化钠的碱性蒸煮液一起加热到 140 - 170 °C 的温度。蒸煮液具有高碱性浓度。在这些条件下，原材料中的大部分木质素被溶解，然而，原材料中大部分硅将与氢氧化钠反应，形成水溶性硅酸钠。因此在蒸煮中产生的黑液除了含有木质素和其它有机化合物外还含有硅酸根离子。原则上，可以从黑液中回收氢氧化钠，并且可以利用黑液中的有机物质作为产生能量的燃料。与硫酸盐方法不同，其中蒸煮液含硫离子，且在燃烧设备的低部区域燃烧黑液

需要化学还原环境, 而使用苏打方法获得的黑液即使在高氧化条件下也可以燃烧。通过将黑液蒸发到合适的干燥物质含量并通过过量氧气燃烧蒸发的液体来进行化学回收。将主要由碳酸钠组成的无机燃烧残余物溶解在水中, 并用煅石灰苛化形成氢氧化钠, 其又被使用在纸浆蒸煮中。在硅酸盐含量少的黑液中这是可行的。然而, 黑液中硅酸盐的存在给回收带来了严重的问题。主要的问题在于用于浓缩黑液的蒸发器的热交换表面会起皮, 高粘度浓缩的黑液阻碍液体的燃烧, 并在用于将碳酸钠转化为氢氧化钠的石灰中形成硅酸钙。硅酸钙使循环使用十分困难或非常不可能。由于硅酸盐引起的问题, 使用稻草作为原材料的制浆厂不可能回收黑液和由此回收氢氧化钠, 相反排放出黑液。这对于制浆厂来说显然是一个沉重的财政负担, 而且对制浆厂的周围环境是非常有害的。

在过去的 20 年中人们已经试图解决在黑液中由硅酸盐引起的问题。人们都知道的化学事实是当酸度, 即溶液的 pH 减小时, 硅酸盐离子将形成部分凝胶和部分结晶的二氧化硅 (参看化学文摘, Vol.89, No 61292, 1978)。在此结晶过程的基础上已经研制出从黑液中除去硅酸盐的方法。在埃及的 RAKTA 公司的制浆厂安装了进行这里描述的工艺的方法。通过将含有二氧化碳的气体引入黑液中来减小 pH。按照所描述的方法, 通过沉淀法和/或离心法从黑液中分离出含硅的物质, 之后, 硅通过加入煅石灰或熟石灰作为二氧化硅和硅酸钙的混合物而沉淀。该方法已经由 J. Mulder 和 P. Gutmann 获得专利 (德国, 30030908/1981)。

即使如此, 在实践中, RAKTA 设备从来没有满意地工作。其原因 是为了将全部硅酸盐转变为晶体和可分离的形式, pH 必须大幅度减小, 结果使得黑液中部分木质素转变为凝胶相和从该液体中非常困难地分离出二氧化硅和凝胶木质素。从液体中除去木质素就降低其热值, 因此在为液体燃烧研制的蒸汽锅炉中其不是足够地高使其燃烧。在 70 年代后期在印度 Tamil Nadu 的制浆厂尝试研制了另一种增强技术。此方法与 RAKTA 方法具有相同的原理。此操作的目的在于在 pH 足够高时重复利用二氧化硅晶核以选择性地沉淀二氧化硅而不会同时沉淀木质

素。

在 1989 年的印度专利 171289 描述了在使用苏打方法由稻草生产纸浆的制浆厂中从化学回收循环除去硅的另一种方法。在此方法中，将含硅酸盐的黑液蒸发到大约 40 % 干燥物质含量，之后，将其与干燥有机材料如稻壳混合，保证干燥物质含量为大约 60 %。在蒸汽锅炉的炉子中在链式炉蓖上燃烧该混合物。将主要含有碳酸钠和硅酸钠的无机燃烧残余物溶解在水中，并将含有二氧化碳的燃料气体引入水溶液中。二氧化碳减小 pH 值，然后硅酸盐形成可溶性差的二氧化硅，将其从溶液中过滤出来。由此可以除去二氧化硅，而木质素不会与沉淀物的分离相互干扰或失去其能量含量。该专利的方法包括需要将燃烧温度保持在 750 - 820 °C 范围内防止灰熔融，同时使有机物质完全燃烧。这些目的被认为在成套设备中非常难以完成，且迄今为止工业上还没有实行该方法。

美国专利说明书 4504356 也公开了从黑液中除去硅酸盐的方法，其中首先将黑液蒸发，继而用燃料气体处理，该燃料气体是以每立方米黑液 30 - 40 立方米的数量供应。将沉淀的二氧化硅分离、稀释和用水冲洗。然而，由于起皮等等蒸发含硅酸盐的黑液会引起问题，而且共同沉淀木质素的问题也不能克服。

这些已知方法的另一个不便之处是使用燃料气体作为二氧化碳源。在通过空气燃烧有机物质中获得燃料气体，并且它们含有 10 - 20 % 体积的二氧化碳，其中在燃烧的空气大部分气体是由氮气组成。此惰性部分的燃料气体不能被含有硅酸盐的碱性溶液吸收，而是从中通过并引起泡沫。

本发明的目的是消除这些已知方法的缺点，并提供一种经济和无麻烦地以有益于环境的方式从含有硅酸盐的黑液中回收碱和热的方法。

在附属的权利要求中陈述了本发明的主要特征。

因此，在本发明中，使用过量的含有二氧化碳的气体中和含硅酸盐的黑液是必要的，并且必须使用主要含有二氧化碳，优选大于 60 % 体积的二氧化碳的气体进行。普通的燃料气体通常不能满足此技术要求。

而且, 为了避免起皮, 蒸发黑液应该在从饱和的黑液中除去富含二氧化硅的固体沉淀物之后进行。

另外, 为了可以经济地产生热量、生产碳酸钠熔体和形成主要含有二氧化碳和适合使提供的含硅酸盐的黑液饱和的气体, 硅酸盐含量少的蒸发的黑液的燃烧应该用纯氧气体或富氧空气进行, 通过直接与来自燃烧的热废气接触使黑液加热到接近其沸点的温度之后, 所有的这些操作都是在过压的条件下进行, 以便气体体积保持在较低并且这些气体中二氧化碳的浓度较高, 优选超过 60 % 体积。

本发明的优选具体方案包括, 保持由中和步骤排放的气体中不吸收的二氧化碳浓度不变, 而不是控制供应到含硅酸盐的黑液中的燃料气体以保持液体所希望的 pH 值, 。这与在沉淀过程中保持黑液的 pH 值不变相比是十分简单的操作。

在至少 80 °C, 例如约 100 °C 的温度下通过主要含有二氧化碳的气体处理含硅酸盐的黑液至少 10 分钟以上。

优选含有至少 60 % 体积的氧气, 最优选用纯氧气体的气体燃烧硅酸盐含量少的蒸发的黑液。在基本上过压, 优选至少 100kPa, 最优选 900 - 1100kPa, 例如 1000kPa 的高压下用来自燃烧的热废气燃烧和最后蒸发硅酸盐含量少的蒸发的黑液。此温度应该在至少 800 °C 和优选在 1000 - 1400 °C。

本发明允许经济地燃烧硅酸盐含量少的蒸发黑液, 其粘度是足够地低, 在燃烧中不会引起问题, 通过从液体, 优选已经被蒸发到干燥物质含量为 30 - 40 % 重量的硅酸盐含量少的黑液中除去有机物质已经减小了其热值。

在本发明的方法中, 通过与二氧化碳中和, 二氧化硅和木质素从黑液中沉淀。从黑液中除去沉淀物之后, 其热值是低的, 因为大部分木质素已经被除去, 将液体蒸发到利用大约含 60 % 重量以上氧气的富氧气体在加压反应器中实际上可以完全燃烧的干燥物质含量。获得的反应产物是主要含有碳酸钠的熔体和二氧化碳作为主要组份的气体。将碳酸盐熔体溶解在水中, 将此溶液过滤和将碳酸钠苛性化为氢氧化钠。使用气

体中和带有二氧化碳的黑液。

下面借助于附图描述本方法，附图表示了本发明优选的具体方案的连接图。

本发明使用通过用二氧化碳中和沉淀二氧化硅的已知方法。在附图中，1表示将进来的富含硅酸盐的黑液5与含有60%体积以上的二氧化碳的气体6接触的装置。与以前的已知方法相比，此方法目的不在于使与木质素共同沉淀最小化，而是提供如此数量的二氧化碳使沉淀物容易从液体中过滤掉。由于这个原因，以如此数量供应气体使排出的黑液8用二氧化碳饱和，一定过量的二氧化碳7与气体6中的惰性气体组份一起流出该装置。例如，此气体组份是供应到燃烧装置4中并且当黑液中的有机物质被氧化时它不会被消耗的过量氧气。在这种情况下，可以控制含有二氧化碳的气体向接触装置1中的供应，以便保持在气流7中二氧化碳浓度不变，其与以前的已知方法中控制气体以便某部分接触装置1的pH值不变相比，是十分简单的方法。

在接触装置1中，黑液保持在优选接近100℃的温度下一段时间，优选大于10分钟，以便二氧化硅在黑液中结晶。当黑液用二氧化碳饱和时，木质素也转变为固相。形成的浆液8引入装置2中，其中固相从液体中分离出。此装置可以是过滤器，优选箱式压滤机，其中也可以用进来的水冲洗该固相，但是该装置也可以是沉淀设备、离心设备或此装置的结合。例如在燃烧其它固体燃料的蒸汽锅炉中可以利用在混合物中含有二氧化硅的木质素作为补充燃料。

将已经除去硅和木质素的并含有冲洗水10的黑液11引入到常规的蒸发器3中。此黑液通常含有5-15%的干燥物质。如果进来的黑液5与二氧化碳饱和之前被预蒸发，黑液11中的干燥物质含量可以更高。因为现在大部分木质素已经从黑液中分离出来，和二氧化碳已经被吸附在其中，所以减小了黑液中干燥物质的热值。在蒸发器3中，通过除去水12增加了黑液中干燥物质含量，以便从装置中排出的蒸发黑液13的有机组份可以完全氧化，如在芬兰专利号98626（欧洲专利申请号95934138.9）中描述的那样。当然，此物质含量将取决于原始黑液和从

中除去的木质素的数量。然而，其特征在于如果将其供应到此燃烧装置 4 中，则与常规地用空气将其燃烧相比，可以显著地降低此黑液的干燥物质含量。通常干燥物质含量为 40 %。

在附图中，4 表示芬兰专利申请 98626 中描述的装置。在此装置中，通过与热气体直接接触蒸发来增加进来的液体中的干燥物质含量，在压力反应器中将蒸发并加热到高温的液体与由已除去主要部分氮气的富氧空气组成或任意的纯氧气体的气体 14 一起燃烧。将主要由碳酸钠组成的无机燃烧残余物溶解在供入的水 15 中，并从此装置中作为浓缩溶液 16 而萃取。可以使用常规的方法将碳酸钠苛性化成氢氧化钠。当黑液中的有机物质与高度富氧空气或纯氧气体一起进行燃烧，在装置 4 中气体燃烧产物主要由二氧化碳和水蒸气组成。内部使用此气体蒸发进来的黑液 13，此气体的水蒸气浓度还将增加。通过冷却减小此气体的蒸汽浓度，以便在一个或多个热交换器中蒸汽冷凝，如芬兰专利 98626 中描述的那样。从装置 4 中放出的没有冷凝的部分气体 17 含有至少 60 % 重量的二氧化碳，此数量通常大于接触装置 1 中黑液用二氧化碳饱和所需要的数量。在装置 1 中使用气体 17 的分流 6 沉淀二氧化硅和木质素，剩余物 18 用于其它目的或被排放到大气中。

在下列实施例中将进一步描述本发明。

实施例

一个制浆厂使用苏打蒸煮方法生产 20000 吨稻草纸浆。年工作时间为 8000 小时，平均生产能力是 2.5 吨/小时，每吨纸浆加入 330 千克的氢氧化钠蒸煮，每吨干燥物质稻草的料浆产率是 446 千克气干料浆。有效的纸浆冲洗产生约 31 立方米/小时的黑液，其化学回收物具有下列的组成：

表 1	kg/h
木质素	720
除了木质素外的有机物质	1320
二氧化硅	410
除了二氧化硅外的无机物质	1340
水	27570
合计	31270

为了使黑液用二氧化碳饱和，应该加入数量等于加入到蒸煮中的氢氧化钠的数量的二氧化碳。加入 825 千克氢氧化钠/小时，即 20.6 千摩尔/小时到蒸煮中。等量的二氧化碳数量为 10.3 千摩尔/小时，即 455 千克二氧化碳/小时。对于二氧化硅和木质素的沉淀物来说可以获得下列物质平衡表。

表 2	进料, kg/h			排出, kg/h	
	黑液	二氧化碳	水	黑液	沉淀物
木质素	720			180	540
除了木质素外的有机物质	1230			1225	5
二氧化硅	410			20	390
除了二氧化硅外的无机物质	1340	455		1590	8
水	27570		4600	31450	917
合计	31270	455	4600	34465	1860

在此范围内，假定用 4600 千克/小时的水冲洗沉淀物，以从沉淀物中几乎除去所有的钠，冲洗后其脱水到 50 % 干燥含量（N.B.在中和时形成水）。

可以预料在黑液中包含的木质素其热值为 23.8MJ/kg，而主要由碳水化合物组成的其它有机物质的热值为 17.6MJ/kg。如果使用这些值和表 2 中值，在中和之前，黑液干燥物质的热值为 10.5MJ/kg，而中和之后其热值为 8.6MJ/kg。对于在由软木生产硫酸盐料浆中获得的黑液中的干燥物质含量来说，这些热值可以与约 14.5MJ/kg 的热值相比。

分离和冲洗沉淀物之后，黑液中干燥物质含量为 8.5%。燃烧黑液的燃烧装置 4 的尺寸计算表明在供应到装置 4 之前，液体应该蒸发到近似 40 % 干燥物质含量。蒸发后可以获得在表 3 中所表示的物质平衡表。

表 3	进料, kg/h		排出, kg/h	
	淡碱液	强碱液	强碱液	浓缩物
有机物质	1405	1395	10	
无机物质	1610	1610	-	
水	31450	4510	26950	
合计	34465	7515	26950	

可以观察到蒸发器 3 应该具有近似 27 吨水/小时的产量。如果在带有四级串联的蒸发器中进行蒸发，那么其蒸汽需要量为近似 27/4 吨/小时，即近似 6.8 吨/小时。

表 4 表明装置 4 中的物质和能量平衡。对于根据芬兰专利 98626 中公开内容设计的装置来说，已经计算出在反应器中燃烧温度近似为 1200 ℃，和系统压力为 800kPa（绝对值）。提供少量的燃油作为在工作不正常的条件下的辅助燃料来稳定燃烧。

表 4	质量流, kg/h			温度 ℃	能量 MJ/h
	物质	水	合计		
进料					
-黑液	3005	4510	7515	95	27010
-燃油	25		25	60	980
-氧气	2075		2075	160	305
-水	-	19720	19720	30	4220
合计	5105	24230	29335		32515
输出	1625	5645	7270	105	2655
-新鲜液体	2720	135	2855	95	595
-二氧化碳	-	4195	4195	170	11835
-蒸汽 800kPa	-	4285	4285	120	11590
-蒸汽 200kPa	-	855	855	100	2290
-蒸汽 100kPa	-	830	830	95	330
-浓缩物	-	9045	9045	85	3220
-冷却水	-				
合计	4345	24990	29335		32515

来自装置 4 的新鲜液体流速为 7270kg/h，该流量含有 1625kg/h 的无机盐。在这些盐中包括包含在进入装置 4 的黑液中的碳酸钠，即 10.3 千摩尔/h 或 1092kg/h 的碳酸钠。剩余物，即 533kg/h，由其它无机物质组成，其在纸浆蒸煮中由稻草溶解。这些无机物质的部分是可溶的钾，而在浓缩的溶液中大部分物质形成可溶性差的碳酸盐。可以从溶液中进一步过滤这些物质，之后，可溶性碳酸盐可以通过常规的技术与生石灰一起苛性化形成氢氧化物。在稻草苏打蒸煮中，该氢氧化物溶液可以重复用作蒸煮液体。在该方法中可以重复利用在进入这里描述的化学回收装置的黑液 5 中存在的基本上所有的钠（和钾）。

表 4 表示了装置 4 中产生了 2720kg/h 的具有高二氧化碳浓度的气体。该装置的更详细的物质平衡表明该气体含有 2450kg/h 二氧化

碳，剩余物 270kg/h 是氧气。在这种情况下，二氧化碳浓度为大约 90 % 体积。该气体在 800kPa 压力下存在。在此实施例中，预先估计需要 454kg/h 的二氧化碳中和该装置 1 中的黑液。因此可以看到装置 4 产生数量远大于中和接触装置 1 中的黑液所需要的数量的二氧化碳。

表 4 表明装置 4 在 800kPa 压力下产生约 4.2 吨/小时的工艺蒸汽，而且在 200kPa 压力下产生 4.3 吨/小时的工艺蒸汽。在蒸发器 3 中可以共同使用蒸汽蒸发该黑液。在此实施例中已经计算出需要近似 6.8 吨/小时的蒸汽来蒸发。因此在装置 4 中产生的蒸汽足以满足蒸发所需要的蒸汽。

从分离器 2 中的黑液中分离的沉淀物 9 含有相当数量的木质素。考虑到表 2 中所述的木质素的热值和沉淀物组成，对于干燥物质含量的沉淀物来说，获得总热值为 13.7MJ/kg。估计如果在蒸汽锅炉的炉子中使用沉淀物作为燃料，可以产生大约 4 吨/小时的蒸汽。在这种情况下，沉淀物优选与一些其它具有较低灰含量的固体燃料混合，例如在料浆生产中不能使用的稻草或稻草残余物。

