



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103154097 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201180027562.X

(22)申请日 2011.05.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103154097 A

(43)申请公布日 2013.06.12

(30)优先权数据
61/350,969 2010.06.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.12.03

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2011/000654 2011.05.31

(87)PCT国际申请的公布数据
W02011/150508 EN 2011.12.08

(73)专利权人 FP创新研究中心
地址 加拿大魁北克

(72)发明人 L·库伊斯奈 M·帕列奥洛古

(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 11038

代理人 柳冀

(51)Int.Cl.
C08H 7/00(2006.01)

(56)对比文件
WO 2011/037967 A2,2011.03.31,
US 5061343 ,1991.10.29,
US 4521336 ,1985.06.04,
GB 664811 ,1952.01.16,
CN 1989292 A,2007.06.27,
Hassan Loutfi等.Lignin recovery from
kraft black liquor:preliminary process
design.《Tappi Journal》.1991,第74卷(第1
期),

审查员 胡香玉

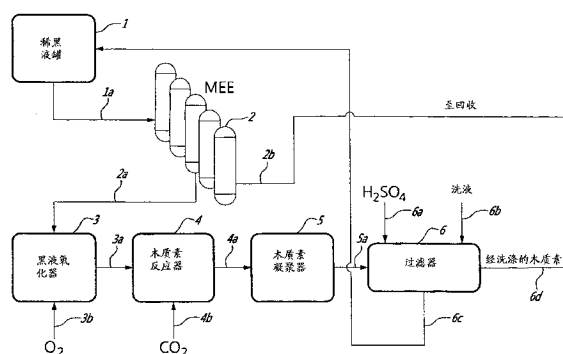
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

从黑液中分离木质素的方法

(57)摘要

一种从黑液中除去木质素的方法,其包括:
a)氧化包含木质素的黑液以除去总还原硫
(TRS),b)酸化氧化的黑液以沉淀木质素,以及c)
从酸化的黑液中过滤沉淀的木质素。过滤之后用
水和/或酸任选洗涤过滤的木质素。



1. 一种通过用酸化剂酸化黑液并且过滤酸化的黑液而从黑液中除去木质素的方法,其改进之处在于其中将黑液在所述酸化之前进行氧化以使黑液中总还原硫(TRS)最少化,其中硫化物氧化为硫代硫酸盐和硫酸盐,并使黑液中的半纤维素氧化形成选自异糖精酸、乙酸、甲酸、乳酸、草酸、二氧化碳和它们的混合物的酸化试剂,通过所述氧化产生热,所产生的热导致木质素胶体的凝聚和凝结以形成具有更高的过滤速率的较大的木质素颗粒,所述酸化试剂在酸化中补充所述酸化剂。

2. 权利要求1的方法,其中将黑液用氧气在高温下氧化。

3. 权利要求1或2的方法,其中在所述总还原硫(TRS)破坏后使所得的氧化黑液保持在高温下。

4. 权利要求1或2的方法,其中酸化是使黑液pH值不超过10.8。

5. 一种用于从黑液中分离木质素的方法,其包括:

a) 氧化包含木质素的黑液以除去黑液中总还原硫(TRS)并使黑液中的半纤维素氧化形成选自异糖精酸、乙酸、甲酸、乳酸、草酸、二氧化碳和它们的混合物的酸化试剂,其中所述黑液中的硫化物氧化为硫代硫酸盐和硫酸盐,通过所述氧化产生热,所产生的热导致木质素胶体的凝聚和凝结以形成具有更高的过滤速率的较大的木质素颗粒,

b) 酸化该氧化的黑液以从黑液中沉淀木质素,以及

c) 从酸化的液体中过滤沉淀的木质素颗粒。

6. 权利要求5的方法,其进一步包括:

d) 用强酸和水洗涤从步骤c)中回收的木质素以制备纯化的木质素产品。

7. 权利要求5的方法,其中酸化是使黑液的pH值不超过10.8。

8. 权利要求5到7中任一项的方法,其中以大于相应的未氧化的酸化黑液的过滤速率的过滤速率进行过滤。

9. 权利要求5到7中任一项的方法,其中木质素颗粒的颗粒尺寸比从相应的未氧化的酸化黑液过滤的木质素颗粒的大。

10. 权利要求6的方法,其中木质素产品的干固体含量比来自相应的未氧化的酸化黑液的高。

11. 权利要求5到7中任一项的方法,其中用选自二氧化碳和硫酸的酸化剂进行酸化并且用硫酸进行洗涤。

12. 权利要求11的方法,其中用选自包含在烟道气或来自废物处理系统的气态排放物中的二氧化碳的酸化剂进行酸化并且所用的硫酸为包含在来自二氧化氯发生器、妥尔油设备和/或脱矿质设备的废酸中的硫酸。

13. 权利要求5到7中任一项的方法,其中用二氧化硫、有机酸类或包含在来自制浆前的木屑预水解的水解物中的酸进行酸化。

14. 权利要求13的方法,其中使用蒸汽、水或硫酸获得来自制浆前的木屑预水解的水解物。

15. 权利要求5到7中任一项的方法,

其中酸化试剂参与酸化,由此使用的酸化剂的量少于用于酸化相应的未氧化的黑液的酸化剂的量。

16. 权利要求5到7中任一项的方法,其中c)中所述的木质素颗粒具有5到10 μm 平均直径

的尺寸。

从黑液中分离木质素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于从黑液中分离木质素的方法,且更特别地涉及一种用于减少酸需求和改进由向黑液中添加酸制备的木质素淤浆的过滤性的黑液预处理方法。

背景技术

[0002] 现有技术中公知的是,根据黑液的pH值和木质素的分子量(MW),木质素以胶体的形式溶解或分散于黑液中,其中该胶体分散体通过在木质素上带电酚基团和羧酸基团而稳定化(Marton,J.,On the structure of kraft lignin,Tappi,47(11),713-719(1964))。每个木质素胶体都带有在相邻的颗粒之间产生静电排斥力的负电荷。如果电荷足够高,木质素胶体将会保持离散、分散和悬浮。减少或消除电荷具有导致木质素颗粒凝聚并且从溶液中沉淀出来(木质素沉淀)的相反效应。结果,木质素溶液和/或分散体的稳定性会受到例如pH值、离子强度、温度和表面活性剂等因素的影响(Norgren,M.,Some aspects on the physical chemistry of kraft lignins in aqueous solutions.Theoretical considerations and practical implications,Lic.Thesis,Mid Sweden University,Sundsvall,Sweden,2000;Norgren,M.and Edlund,H.,Stabilization of kraft lignin solutions by surfactant additions,Colloids and Surfaces,A:Physicochemical and Engineering Aspects,194(1-3),239,-248(2001))。由于在其他类型的胶体分散体中,假设来自黑液的木质素沉淀分两步产生:成核和颗粒生长。这两个步骤的相对速率最终决定了沉淀的木质素颗粒的尺寸。在过去的七十年中,多种方法采用了黑液中木质素的胶体特性以使其凝聚和聚结成更大的颗粒,由此有助于将其通过过滤从黑液中分离出来。这些方法包括:通过酸化降低黑液的pH值、使用例如醇和/或钙盐改变木质素溶液的离子强度、添加表面活性剂以及膜分离来进行木质素沉淀。目前,通过酸化进行木质素沉淀是用于木质素回收的最常规的方法。存在大量的这种方法(例如Uloth,V.C.and Wearing,J.T.,Kraft lignin recovery: acid precipitation versus ultrafiltration.Part I.Laboratory test results"Pulp & Paper Canada,90(9),67-71(1989);Uloth,V.C.and Wearing,J.T.,Kraft lignin recovery:acid precipitation versus ultrafiltration.Part II.Technology and economics"Pulp & Paper Canada,90(10),34-37(1989);Loutfi,H.,Blackwell,B.and Uloth,V.,Lignin recovery from kraft black liquor:preliminary process design;Tappi Journal,203-210,January 1991;Ohmann,F.,Theliander,H.,Tomani,P.and Axegard,P.,Method for separating lignin from black liquor,W02006/031175 A1)。在这些方法中的大多数方法中,黑液酸化主要通过使用二氧化碳或无机酸(例如硫酸)或这两种物质的联合进行以便将黑液的pH值从大约13-13.5降低到9-10。酸化后,通常过滤木质素并用酸(例如硫酸)和水洗涤以产生高纯度的木质素。但是在许多情况中难以从酸化的黑液溶液中分离木质素。为了改进酸沉淀的木质素淤浆的过滤性质,现有技术中考虑了包括在高温下(80℃-90℃)过滤、增加离子强度和降低沉淀pH值的许多途径。尽管这些方法在一定程度上有效,但过滤阻力仍然相当高,这导致不合理低的过滤速

率以及在某些情况中低于固体含量的木质素产物。这反过来又导致在木质素过滤所需的设备中要求大的过滤面积,从而导致高的资本成本并且增加用于木质素的干燥成本。与大多数使用酸的木质素沉淀方法相关的第二个问题是诱导木质素从溶液中析出和/或将其从钠形式转化为氢形式(例如在木质素滤饼在酸溶液中悬浮或用酸在过滤器上洗涤木质素期间)所需要的大量的酸(例如二氧化碳和/或硫酸)。与大多数木质素酸沉淀方法相关的第三个问题是该方法的大多数步骤期间总还原硫(TRS)化合物的排放。这些包括硫化氢、甲硫醇、二甲基硫化物和二甲基二硫化物的化合物是公知对人体和其他生命形式的健康有负面影响的有强烈气味的化合物。

发明内容

[0003] 本发明旨在寻求对用于从黑液中除去木质素的方法提供改进。

[0004] 本发明还旨在寻求提供用于从黑液中分离木质素的方法。

[0005] 在本发明的一个方面中提供了通过酸化黑液并过滤该酸化的黑液以从黑液中除去木质素的方法,其改进在于在所述酸化之前对黑液进行氧化。

[0006] 在本发明的另一方面提供了用于从黑液中分离木质素的方法,其包括:

[0007] a)氧化包含木质素的黑液以破坏黑液中总还原硫(TRS)化合物;

[0008] b)酸化该氧化的黑液以从黑液中沉淀木质素;以及

[0009] c)从酸化的液体中过滤沉淀的木质素颗粒。

[0010] 在本发明的还另一个方面,提供了用于从黑液中分离木质素的方法,其包括:

[0011] a)氧化包含木质素的黑液以破坏黑液中的总还原硫(TRS)化合物并将某些有机物氧化为有机酸;

[0012] b)酸化该氧化的黑液以从黑液中沉淀木质素;

[0013] c)从酸化的液体中过滤沉淀的木质素颗粒,以及

[0014] d)用硫酸和水洗涤沉淀的木质素颗粒。

[0015] 发明详述

[0016] 这里必须澄清的是,本发明的上下文中,黑液的酸化可以通过数种酸中的任意一种或多种进行,例如:购得的二氧化碳、二氧化硫、硫酸、甲磺酸和其他有机酸(例如乙酸和甲酸)或硫酸盐浆厂的含酸物流,例如来自石灰窑或其他燃烧装置的烟道气或来自废物处理系统(例如UNOX)排放的富含二氧化碳的气体、来自二氧化氯发生器、妥尔油设备或脱矿质设备富含硫酸的废酸或来自碎屑预水解步骤的富含乙酸的物流。为了避免干扰造纸厂的钠/硫平衡,优选的是无硫的酸(例如二氧化碳、乙酸、甲酸)用于黑液酸沉淀和洗涤步骤,由此使硫酸盐浆回收循环的腐蚀性组成需要最少化。但是,由于这些酸中的大部分是弱酸,因此它们的用途通常限定于黑液沉淀步骤。为了达到良好的木质素洗涤,需要较强的酸(例如硫酸)。还可以使用其他强酸(例如盐酸、硝酸),但是应当避免这些酸的使用,因为如果所有来自木质素设备的滤液都要返回到硫酸盐浆回收循环中,则它们将带有不期望的非过程成分,例如氯(以氯化物的形式)和氮(以硝酸盐的形式)。

[0017] 根据本发明已经发现,在用酸沉淀木质素之前通过使用氧气将黑液部分地氧化到破坏TRS组分所需的程度,酸沉淀的木质素淤浆的过滤速率显著改善。考虑到现有技术(例如Tomlinson,G.H.and Tomlinson,G.H.Jr.,Method of treating lignocellulosic

material, US Patent No. 2,406,867(1946); Ohman, F., Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, SE-412 96, Gothenburg, Sweden, p.12)中提出的相反效应,这是非常令人惊奇的结果。从数据可见,黑液氧化为木质素胶体凝聚提供了关于pH值(导致更低的pH值)、温度(导致更高的温度)和溶液中无机电解质的相对化合价(例如,氧化将其中阳离子和阴离子都是单价的盐的硫化钠转化为其中阳离子是单价的而阴离子是二价的硫代硫酸钠和硫酸钠)的合适条件。此外,相比于未氧化的黑液,在木质素沉淀之前的黑液氧化产生了具有更高干固体含量的最终木质素产物。

[0018] 此外,还发现这种黑液预处理步骤导致减少了木质素从黑液中沉淀期间酸化步骤的酸需求、减少了洗涤步骤中对酸的需求,以及减少在与木质素沉淀、过滤和洗涤相关的所有步骤中TRS的排放。这些对酸的需求的改进可以通过硫化物氧化为硫酸盐以及有机物(例如糖)氧化为有机酸(例如糖酸)消耗了黑液中残余的有效碱(氢氧化钠)的事实进行解释。

[0019] 对于本发明来说,尽管将黑液氧化的程度限制到其中TRS化合物大部分被破坏的点就足够了,但是通过强化(例如通过使用更高的温度)和/或展延氧化处理(例如用氧气)可实现进一步降低用于木质素沉淀的酸消耗,以便使得黑液中的半纤维素氧化为它们对应的异糖精酸或者甚至更进一步氧化为乙酸、甲酸、乳酸或草酸或二氧化碳和它们的混合物(Hermans, M.A. and Grace, T.M., The effect of oxidation on black liquor composition and properties, 1984 Pulping Conference, TAPPI Proceedings, 575-578)。所有这些酸都会消耗黑液中残余的碱,由此降低黑液酸化所需要的酸化剂以及木质素洗涤中使用的酸化剂的量。合适的酸化剂包括二氧化碳和/或硫酸。这里应当注意的是如果后一种酸用于黑液酸化或木质素洗涤的步骤中,这会扰乱硫酸盐浆回收循环中的钠/硫平衡,从而导致更高的腐蚀性组成需要。因此,木质素设备的硫酸(或任何其他含硫的酸,例如甲磺酸、二氧化硫等)需要的任何减少都将必然导致硫酸盐浆回收循环的腐蚀性组成需要的减少。

[0020] TRS化合物破坏之后的第二个选择是仅使黑液在高温下保持特定时间段。这样,特别是,在缺少硫化钠和硫醇钠的情况下,黑液中的半纤维素能够进行产生糖精酸的剥离反应(peeling reaction)(Increased yields in alkaline pulping. I. A study of the peeling reaction at the conditions of kraft pulping, Project 2942, Report 1, December 18, 1970.),由此消耗碱度并且降低用于黑液酸化所需的酸化剂的量。

[0021] 与在木质素沉淀前涉及到氧气的任何黑液预处理方法相关的一项风险是木质素本身氧化产生羧化木质素。尽管预料到这在一定程度上发生,但还预料到的是由于羧化木质素上羧酸基团的低pKa值(大约4),与具有非常少或不具有羧酸基团的木质素相比,这种类型的纤维素在4-10的pH值范围内易溶得多。因此,大多数的这种纤维素在pH为10时不会沉淀出来,但是其将最终留在来自第一个过滤步骤的滤液中。尽管这会影响到木质素的回收产率,然而这个问题也可以容易地通过处理比原本预期的更大流量的黑液流而解决。这不必然地影响到在从黑液中沉淀木质素之后用于木质素回收的带式过滤机或压滤机的尺寸(sizing)。

[0022] 通常,酸化是使黑液pH值不超过10.8;在特别的实施方案中,用选自包含在烟道气中或废物处理系统(例如UNOX)的气态排放物中的二氧化碳的酸化剂进行酸化,且使用的硫

酸包含在来自二氧化氯发生器、妥尔油设备和/或脱矿质设备的废酸中；或者酸化可以用二氧化硫、有机酸或包含在来自制浆(例如使用蒸汽、水或硫酸)前的木屑预水解的水解物中的酸进行。

[0023] 酸化使黑液的pH值接近大约10的木质素的酚类基团的pKa(酸度常数)。在这一pH值下,木质素中50%的酚类基团是钠的形式(完全解离的形式)且其他50%处于酸的形式(大部分未解离的形式)。在这种状态下,一些木质素分子(例如高MW)从溶液中析出并且形成胶体颗粒,该胶体颗粒在凝聚和凝结(仅在罐中的时间)之后成长为易于过滤的大约5-10微米平均直径尺寸的颗粒。

[0024] 如果对更高分子量的木质素有兴趣,还可能在较高的pH值(任何小于11的pH值)下停止酸的添加,但是这会损害产率。

[0025] 还有可能在较低pH值(例如pH9)下停止酸的添加,这种情况中回收的木质素的平均分子量将会更低,该木质素回收产率将会较高,但是二氧化碳的消耗也会较高。后者较高是因为二氧化碳不但中和了黑液中残余的氢氧化钠,而且还开始与残余的碳酸钠反应形成碳酸氢钠。

[0026] 将木质素从黑液中提取出来的益处和目的包括:

[0027] 1.就热负荷卸载回收锅炉,由此使得回收锅炉限制的造纸厂能够生产更多的浆料(通常每提取1吨木质素就多出1吨浆料);

[0028] 使木质素能够在石灰炉(由此置换天然气或C级重油-这些是产生GHG排放的化石燃料)或动力锅炉(由此置换薪材(hog fuel)和/或化石燃料)中燃烧;

[0029] 3.使木质素能够用于多种高容量、高价值应用中的任意一种或多种中。其实例包括:

[0030] 作为不同应用中的分散剂(例如织物中的染料)

[0031] 作为木颗粒中的粘合剂以减少粉化并且增加包装密度

[0032] 作为酚醛树脂(例如用于胶合板、OSB和其他木质产品中的树脂)中苯酚的替代物

[0033] 作为橡胶产品(例如轮胎)中碳黑的替代物

[0034] 作为用于碳纤维制造的原料(替代聚丙烯腈)

[0035] 作为刚性聚氨酯制造中石油基多元醇的替代物

[0036] 在黑液中通常发现的总还原硫(TRS)化合物是:

[0037] a)硫化氢(H_2S);

[0038] b)硫醇(CH_3SH);

[0039] c)二甲基硫化物(CH_3SCH_3);和

[0040] d)二甲基二硫化物(CH_3SSCH_3)。

[0041] 虽然本发明特别描述了其中用氧气进行氧化的情况,但是本发明并不限于使用氧气。还可以使用其他的氧化试剂,例如空气、来自现场废物处理系统的排放物(50%体积的氧气、50%体积的二氧化碳:其可以同时进行氧化和沉淀)、化学氧化(可以使用多种化学试剂中的任一种,只要它们是有成本效益、与造纸厂回收循环相容且它们并不与木质素反应),电化学氧化、光化学氧化等。

[0042] 在本发明的方法中,TRS的硫物质氧化为这样的物质如硫代硫酸盐和硫酸盐(在 H_2S 的情况中)、甲磺酸(在硫醇的情况中)、二甲基亚砷和二甲基砷(在二甲基硫化物的情况

中)以及甲磺酸(在二甲基二硫化物的情况中)。氧化反应产生热(它们是放热的)。此外,任何酸与碱的反应(例如异糖精酸与残余的氢氧化钠)也产生热。随着温度的升高,木质素带电基团(例如酚类基团)的解离程度降低,这导致增加了木质素胶体的凝聚和凝结以形成较大的木质素颗粒(且较大的颗粒导致更高的过滤速率)。此外,从文献中可知,木质素淤浆的pH值越低,过滤阻力就越低(过滤速率越高)。在较低的pH值下,木质素中有带电酚类基团更少解离。此外,普通的(simple)无机电解质会对木质素胶体带电基团的解离有显著的影响。这种影响将取决于离子的相对化合价(例如任何给定盐的阳离子和阴离子的化合价之间的比)以及它们的浓度(离子强度)。

[0043] 附图概述

[0044] 图1是显示了本发明在黑液酸化前进行黑液氧化步骤的方法流程图

[0045] 图2a是使用二氧化碳酸化到pH值为10之后由未氧化的黑液溶液获得的木质素淤浆中木质素的SEM图;

[0046] 图2b是使用二氧化碳酸化到pH值为10之后由氧化的黑液溶液获得的木质素淤浆中木质素的SEM图;

[0047] 图3a是使用二氧化碳酸化到pH值为10、然后凝聚、过滤、在硫酸中悬浮滤饼、过滤并且洗涤之后从未氧化的黑液溶液中回收的木质素产品的SEM图;以及

[0048] 图3b是使用二氧化碳酸化到pH值为10、然后凝聚、过滤、在硫酸中悬浮滤饼、过滤并且洗涤之后从氧化的黑液溶液中回收的木质素产品的SEM图。

[0049] 参考附图的详细描述

[0050] 进一步参考附图1,木质素回收装置包括稀黑液罐1、多效蒸发器(MEE)装置2、黑液氧化反应器3、木质素沉淀反应器4、木质素凝聚器5和过滤器6。稀黑液(例如20%的固体)从黑液罐1沿着流动管线1a进料到MEE装置2中。黑液在MEE装置2中加热以产生浓缩的黑液(例如50%的固体),在浓缩器中进一步浓缩之后(例如70-80%的固体)沿着流动管线2b将其引导到造纸厂回收锅炉中。黑液沿着流动管线2a从装置2(约30-40%的固体)进料到黑液氧化反应器中,氧气沿着流动管线3b进料到黑液氧化反应器3中,用于黑液中TRS和其他化合物的氧化。将由此预处理的黑液沿着管线3a进料到木质素沉淀反应器4中,并且将CO₂作为酸化试剂沿着流动管线4b进料到木质素反应器4中以沉淀液体中的木质素。由此酸化的液体沿着管线4a进料到木质素凝聚器5中,在其中使木质素沉淀凝聚。含有凝聚的木质素的液体沿着管线5a进料到过滤器6中,在那里木质素从液体中过滤出来且经过滤的液体在管线6c中再循环到稀黑液罐1中。被过滤器6截留的木质素用来自管线6a的H₂SO₄和来自管线6b的水洗涤,且经洗涤的木质素在管线6d中回收。选择性地,代替用硫酸洗涤在这种过滤器上的木质素,将来自过滤器6的木质素滤饼悬浮在稀释的硫酸中以将其从钠形式转化为氢形式,然后将木质素淤浆引导到第二过滤器中以使用稀释的硫酸和水洗涤木质素。经洗涤的木质素通过任何合适的方法干燥,例如通过压制以除去过量的水分和通过空气干燥或使用回转炉。

[0051] 除非另有说明,本发明中涉及的%的量为%重量。

[0052] 本发明涉及的“平均直径”指的是具有某个尺寸范围或分布的颗粒的平均直径。

[0053] 实施例1

[0054] 木质素沉淀和过滤

[0055] 使用CO₂从150L的黑液中沉淀木质素。出于改进木质素过滤性质的目的,通过在75℃使用位于反应器底部的喷头将氧气吹到液体中对黑液进行氧化。通过测量液体中硫化物的量来监控氧化反应并且在硫化物的浓度为大约0.6-0.8g/L时结束反应。残留的硫化物使用先前在FPIinnovations Paprican Division开发的BLOX传感器在线监控。从黑液沉淀木质素通过使用与用于氧化步骤的相同的喷头将CO₂吹到黑液溶液中而进行。沉淀温度保持为75℃。在pH值为大约10时沉淀结束。将木质素淤浆在相同的罐中温和搅拌以便使得木质素颗粒长大。在65-70℃下凝聚之后,使用LAROX压滤机(型号PF 0.1H2)过滤木质素淤浆。过滤面积为0.1m²。使用来自Tamfelt(S-2108-L1)的标准滤布。过滤循环如下:第一过滤(形成第一滤饼:Na-木质素),然后压制;在硫酸中将第一滤饼再淤浆化并且将pH值从大约2调整到4;第二过滤(形成第二滤饼:H-木质素),然后压制,用酸性洗涤水(pH=2)和水洗涤,压制,最后空气干燥。当不再使用再淤浆化步骤时,过滤循环包括以下步骤:形成木质素滤饼,用0.4N的硫酸洗涤,之后用0.01N的硫酸和水洗涤;压制,最后空气干燥。

[0056] 从氧化的和未氧化的黑液中回收的木质素用以kg/m²·h(每小时每单表面积过滤的回收木质素的千克数)计的过滤速率进行评价。无黑液预处理(氧化)时,对于第一过滤步骤,过滤速率为大约50到60kg/m²·h,对于第二过滤步骤为20到30kg/m²·h。当黑液被氧化时,在第一过滤步骤中过滤速率为大约150到180kg/m²·h,而在第二过滤步骤中过滤速率为100到125kg/m²·h。这里要提及的重要的,对于第二过滤步骤的过滤速率的计算考虑了以下需要的时间:形成第二滤饼、压制滤饼、用酸性洗涤水和水洗涤、压制滤饼以及空气干燥。当不使用再淤浆化步骤时,过滤速率在90到260kg/m²·h的范围内,特别是100到240kg/m²·h。此外,如表1所示,黑液氧化之后,达到用于木质素沉淀的目标pH值10所需要的二氧化碳显著减少。这可能是因为TRS化合物的氧化,其中的一些已知消耗氢氧化钠以及存在于黑液中的有机物,且特别地,还有一旦氧化即产生消耗残余黑液中的碱度的羧酸基团的碳水化合物。

[0057] 这些结果清楚地显示黑液氧化对任何后序的过滤步骤的有益效果。为了确定过滤速率改进的原因,使用扫描电子显微镜(SEM)来评价从氧化的和未氧化的黑液的酸化中回收的木质素颗粒的尺寸和形态。对来自这两种过程的木质素最终产品也进行了评价。

[0058] 图2a显示,未氧化的黑液使用二氧化碳酸化到pH 10之后,凝聚的木质素淤浆(第一过滤之前)由非常小的木质素颗粒(尺寸为大约0.2-0.5μm的平均直径)组成。但是,在氧化的黑液的情况中(图2b),淤浆明显由尺寸较大(大约0.5到1μm平均直径)的木质素颗粒组成。

[0059] 类似地,来自未处理的(未氧化的)黑液(图3a)的最终木质素产品的SEM图显示了大约0.2-1.0μm平均直径的小颗粒,而在衍生自氧化的黑液(图3b)的木质素的情况中,SEM图显示木质素由尺寸为大约5到10μm平均直径的较大颗粒组成。这可以解释与未处理的(非氧化的)黑液相比,由氧化的黑液回收的淤浆的高过滤速率。

[0060] 这里应当指出的是尽管颗粒尺寸较大,由氧化的黑液制备的木质素并不比由未处理的黑液制备的木质素纯净度差(请参见表2)。灰分含量相当低,与由未处理的黑液制备的木质素的0.07%相比,其为大约0.18%。与由未处理的黑液制备的木质素的97.06%相比,其木质素含量为98.03%。此外,两种木质素关于C、O、H和N的元素分析非常相似。

[0061] 为了评价黑液氧化对木质素结构的影响,使用尺寸排阻色谱法(SEC)测量木质素的M_w和MWD。在注射到装备有串联连接的三个SEC柱的液相色谱(LC)中之前,将木质素样品

乙酰化然后溶解于THF中,并且将排阻限制在50到1M道尔顿的范围内。在这种设定下,分离的木质素组分通过串联连接的三个检测器引导:UV:紫外线(254+280nm),MALLS=多角度激光散射仪,以及RI:折射率。表2显示了分别基于MALLS和UV检测器获得的结果,分别由未处理的和预处理的黑液回收的木质素的Mw和MWD。基于表3中给出的结果,显然当由未氧化的或氧化的黑液制备木质素时,或者甚至当在这两种情况中,木质素由钠形式转化为氢形式时,由于在Mw、Mn和通过排阻测定Mw/Mn方面没有看到大的差异,因此在木质素结构上没有主要的改变。

[0062] 此外,在检验中与两种木质素中主要官能团相关的初步结果似乎表明两种木质素中羧酸、酚羟基和脂肪族羟基基团的数目之间没有主要的差异。

[0063] 总而言之,本发明的黑液预处理方法能够使木质素淤浆过滤速率(在碱性和酸性条件下)增加,例如增加两到三倍,而不会危及木质素纯度和/或影响木质素结构和化学性质(例如木质素MWD或主要官能团)。此外,这种方法减少了木质素沉淀和洗涤步骤中酸需要,同时使从所有处理步骤中排放的TRS排放物最小化和/或得以消除。

[0064] 因此,本发明的方法提供的沉淀的木质素颗粒的过滤速率大于相应的未氧化的酸化黑液,即相同的但是没有氧化预处理的黑液的过滤速率。此外,本发明的方法提供了比从相应的未氧化的、酸化的黑液,即相同的但是没有氧化预处理的黑液过滤得到的木质素颗粒更大颗粒尺寸的木质素颗粒。此外,本发明的方法提供了比由未氧化的黑液制备的木质素具有更高干固体含量的木质素产品。

[0065] 表1:两种木质素回收方法(进行或未进行黑液氧化)的化学需求

[0066]

	未处理的黑液	预处理的黑液
二氧化碳(kg/kg木质素)	0.50-0.60	0.35-0.45
硫酸(kg/kg木质素)	0.30-0.40	0.25-0.35
洗涤水(kg/kg木质素)	10-15	10-15

[0067] 表2:由未处理的和处理的黑液制备的木质素的化学组成

[0068]

	来自未处理的黑液的木质素	来自处理的黑液的木质素
固体,%	44.2	55.9
灰分,%	0.07	0.18
有机物,%	99.93	99.82
UV木质素,%	97.06	98.03
HHV,BTU/lb	12119	11983

[0069]

C,%	68.6	66.6
H,%	6.20	5.76
N,%	<0.1	<0.1
O,%	23.9	22.2

[0070] 表3:由氧化的和未氧化的黑液溶液回收的木质素的Mw、Mn和MWD

[0071]

	木质素源	未氧化的黑液		氧化的黑液	
		Na-木质素	H-木质素	Na-木质素	H-木质素
MALLS 检测器	Mw	10600	10400	10330	12000
	Mn	6547	5139	4881	5698
	Mw/Mn	1.69	2.15	2.12	1.97
UV 检测器	Mw	4206	4425	4880	5212
	Mn	1143	1224	1300	1416
	Mw/Mn	3.68	3.62	3.75	3.68

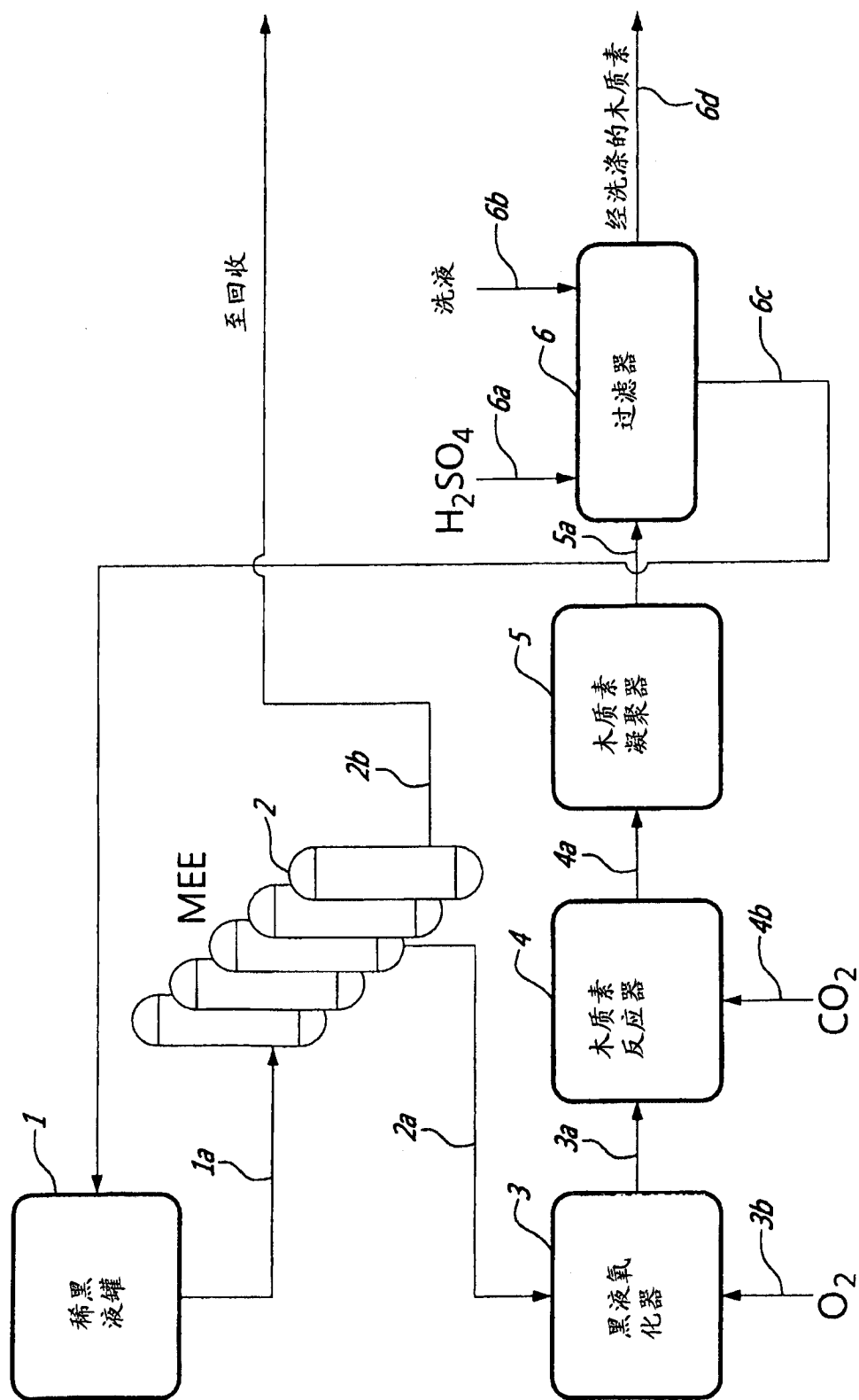


图1



图2a



图2b



图3a

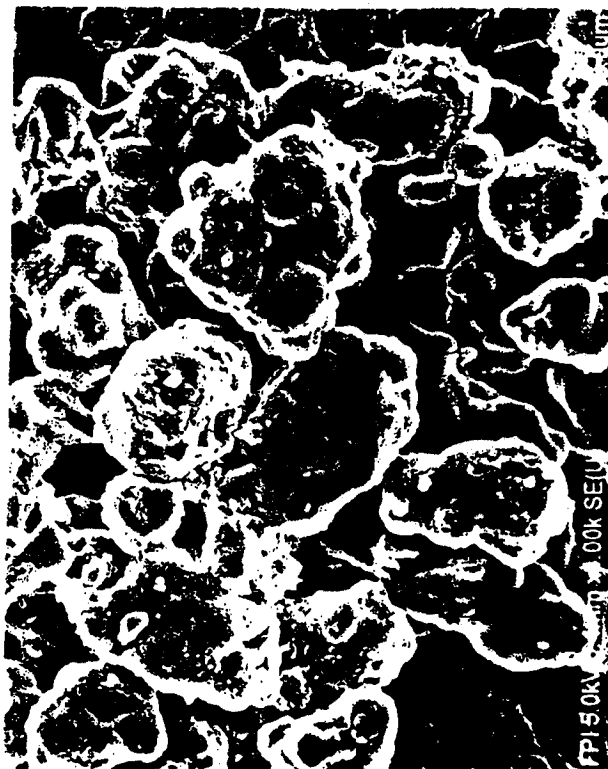


图3b