

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
D21C 3/02
D21C 11/12



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00803702.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1213197C

[22] 申请日 2000.2.14 [21] 申请号 00803702.7
[30] 优先权
[32] 1999.2.15 [33] WO [31] PCT/SE99/00191
[86] 国际申请 PCT/SE2000/000288 2000.2.14
[87] 国际公布 WO2000/047812 英 2000.8.17
[85] 进入国家阶段日期 2001.8.10
[71] 专利权人 柯兰姆有限公司
地址 瑞典萨尔特舍巴登
[72] 发明人 L·斯蒂格松
审查员 王良荣

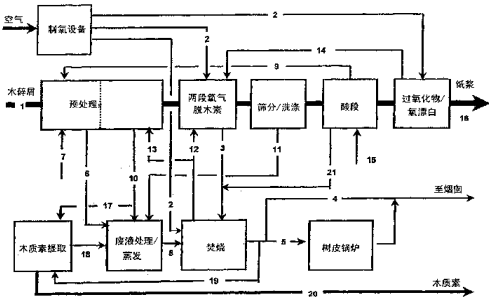
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 邵 红

权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图 1 页

[54] 发明名称 木素纤维素材料的氧法制浆及回收制浆化学药品的方法

[57] 摘要

本发明的方法涉及基本无硫的纸浆生产方法，该方法有回收制浆化学药品的一体化回收系统。方法分几步进行，其中包括物理和化学处理木素纤维素材料，以便提高同基于氧的脱木素剂反应的木素纤维素材料可接近性。含有木质素组分和废化学试剂的废纤维素液在气体发生器中完全或部分被氧化，其中生成了热粗制气体流和碱性化学药品和化学试剂物流，它们用于后续循环和在纸浆生产过程中再使用。



1、一种由木素纤维素材料生产化学纸浆和回收在所述方法中使用的化学药品的基本无硫的方法，该方法包括下述步骤：

- 5 a) 提供粉碎的木素纤维素材料原料物流，
 b) 对所述的粉碎的木素纤维素材料原料物流进行预处理，
 c) 在 110-200℃ 的温度下在碱性缓冲液中处理预处理的木素纤维素材料，以得到至少部分脱木素的木素纤维素材料物流，
 d) 在含有至少一种钠或钾化合物的碱性缓冲液存在下，用氧气或
10 含有氧的气体处理步骤 c) 的至少部分脱木素的木素纤维素材料，或者非强制选择地将该至少部分脱木素的木素纤维素材料去纤维化，
 e) 进一步处理步骤 d) 的材料，以得到化学纸浆产品，
 f) 从步骤 c) 或步骤 c) 和 d) 提取含有溶解木质素组分和废化学物质的废液，
15 g) 从步骤 f) 得到的废液中回收化学物质，并制备新的碱性缓冲液，该缓冲液加到步骤 c) 或步骤 c) 和 d) 中，
 其特征在于
 在步骤 b) 中，所述的粉碎的木素纤维素材料在低于 150℃ 的温度下进行温和的预水解，以及
20 在步骤 b) 中，加入芳族有机化合物以促进选择性脱木素作用。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中至少一种对提高选择性脱木素作用是有效的试剂加入到氧气脱木素步骤 d)，以及其中至少一部分所述的试剂或它的前体在步骤 g) 生成或回收，并循环到步骤 d)。

25 3、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述温和预水解时的温度保持在 50-150℃，时间 5-140 分钟。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述温和预水解时的温度保持在 50-120℃，时间 20-80 分钟。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其中来自漂白设备的循环滤液加入到步骤 b) 中温和预水解段。

30 6、根据权利要求 1 所述的方法，其中在温度 110-200℃、时间 3 分钟至 6 小时下进行步骤 c) 的木素纤维素材料的处理，为的是得到至少部分脱木素的木质纤维素材料。

7、根据权利要求1所述的方法，其中步骤c)或者步骤d)中使用的碱性缓冲液主要由碱金属氢氧化物和碱金属碳酸盐、碱金属硼酸盐或磷酸盐组成。

8、根据权利要求2所述的方法，其中所述的试剂是碳氢水合物
5 保护剂，这样的保护剂由至少一种镁化合物和硅化合物、胂、碱金属硼氢化物和碘化合物组成。

9、根据权利要求1所述的方法，其中步骤b)所述的芳族有机化合物是脱木素催化剂。

10、根据权利要求9所述的方法，其中所述芳族有机化合物是蒽醌或其衍生物。

11、根据权利要求1所述的方法，其中步骤b)所述的芳族有机化合物选自2-萘醇和二甲苯酚。

12、根据权利要求9所述的方法，其中所述芳族有机化合物的加入量以干纤维素质物质的重量计为1%以下。

13、根据权利要求9所述的方法，其中所述芳族有机化合物的加入量以干纤维素质物质的重量计为0.5%以下。

14、根据权利要求1所述的方法，其中步骤c)的处理或者步骤d)的氧气脱木素作用是在碱性缓冲液存在下进行的，该缓冲液主要由碱金属碳酸盐或碱金属硼酸盐组成，其中这样的缓冲液来自化学药品回收系统，并且转移和用于所述的氧气脱木素作用，且未经苛性化处理。

15、根据权利要求1所述的方法，其中：

在步骤b)，在预处理时加入蒽醌、2-萘醇或二甲苯酚或其衍生物，以及

在步骤d)，所述的碱性缓冲液基本上由碱金属碳酸盐或碱金属硼酸盐或它们的组合组成。

16、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其中含有钠化合物或钾化合物的碱性缓冲液经含氧的气体氧化处理，以便活化化学试剂、催化剂或碳水化合物保护剂和/或除去任何微量硫化物，然后如所希望的，将碱性缓冲液循环到预处理、预蒸煮或氧气脱木素步骤。

17、根据权利要求1的方法，其中：

提取一部分来自步骤c)或d)的纤维素废液流或蒸煮循环流中的

木质素和其他有机物质，并且与废液流或蒸煮循环流分离，然后送去到浓缩或燃烧，为的是基本上回收无硫药品的木质素和其他有机物质。

木素纤维素材料的氧法制浆 及回收制浆化学药品的方法

5 本发明涉及由木素纤维素生产化学纸浆的基本无硫的方法，还涉及回收在所述方法中使用的化学药品。更特别地，本发明涉及化学纸浆的生产方法，在该方法中，粉碎的木素纤维素材料在碱性缓冲溶液存在的情况下受到氧气脱木素作用，并从废液中回收化学物质，并循环到该方法中。

10 发明背景

目前把木材和其他如一年生植物之类的木素纤维素材料制成纸浆的工业方法，和把得到的纸浆漂白的办法，在过去几十年里缓慢地得到发展。为了保持竞争力，制浆和造纸工业必须寻求更好的成本-效益技术，以替代纸浆制造现有的资金密集技术。为了增加股东的价值，15 不得不规划和执行新的投资战略。

近年来，环境问题成为焦点，虽然在这一领域有了明显进步，还要采取更多的措施，以改进纸浆制造厂在环境方面的状况。甚至连目前最好的技术也不能完全抑制牛皮纸浆厂发出的味道，或者完全消除气体污染物和与化学药品回收及漂白有关的 COD 化合物的排放。新的20 无硫化学药品和与有效回收系统相结合的更有选择性的脱木素方法的公开，能够为纸浆工业以及环境效益提供更好的回报。

通过化学或机械方法或者这两者的组合，将木材制成纸浆。在热机械制浆（TMP）中，纤维材料的最初组分基本未变，只除去了水溶性组分。但是，纤维不可逆地被降解，TMP 纸浆不能用于高强度要求的纸制品。在化学制浆方法中，目的是选择性地不同程度地除去粘合25 纤维的木质素，同时使多糖降解和溶解减到最小。通过在精制前用化学药品处理木屑或其他切碎的原料，会以略低的产率得到更浓的纸浆。这种纸浆称作化学热机械纸浆（CTMP）。当使用更大量的化学药品，但不经精制还不足以分离纤维时，这种纸浆被称作化学-机械纸浆（CMP）。30

如果纸浆的最终用途是制造白纸，则制浆操作后要进一步脱木素，在漂白设备中进行纸浆增白。如纸张或纸板之类的制浆/漂白方

法的最终产品的性质，将主要由木材原料和制浆与漂白过程中特定的操作条件决定。

仅通过化学方法制成的低木质素纸浆称作全化学纸浆。实际上，化学制浆方法更适合除去木质素。但是，这些方法也使一定量的多糖降解。化学制浆方法中纸浆产品的产率低于机械制浆方法，通常是最初木材物质的 40-50%，残余的木质素含量为约 2-4%。得到的纸浆有时进一步在漂白设备中精制，得到非常低木质素含量的高亮度纸浆产品。

在典型的化学制浆方法中，通常在高温高压下，在用适当化学药品水溶液蒸煮前，木材以物理方法粉碎成木屑。与高温高压操作相关的能量和其他处理成本，构成了传统制浆方法非常严重的缺陷。

两种主要化学制浆方法是碱性牛皮纸方法和酸性亚硫酸盐方法。由于木材原料的柔韧性、化学药品回收和纸浆强度方面的优势，牛皮纸方法已占据了优势地位。在广泛应用牛皮纸方法之前，一直到 1940 年，亚硫酸盐方法更为普遍，尽管随着研制出能分离硫和钠化学药品的新回收技术，使用这种方法还是在增加。

尽管脱木素作用或化学制浆方法的目的是显著减少起始木质纤维素材料中的木质素含量，但选择能达到这一目的的各个方法特点可以非常不同。任何化学制浆方法能使木素纤维素材料的木质素组分降解和增溶，同时使纤维素和半纤维素伴随的降解或去破碎降到最小的程度被称作方法的“选择性”。

脱木素选择性是制浆和漂白操作中的重要问题，在这两项操作中，要求最大除去木质素，同时保留尽可能多的纤维素或半纤维素。以定量方式定义脱木素选择性的一种方法是定义为在脱木素过程中除去的木质素与除去的碳水化合物的比率。尽管这一比率很少直接测量，但可以用产率与卡伯值的图相对描述。

定义选择性的另一方法是定义为在给定的低木质素含量的纸浆粘度。但是，有时粘度会误导对纸浆强度性质的预测，尤其是对现代的基于氧气的化学脱木素方法。

上述的木素纤维素材料脱木素或制浆的经典方法，尽管各个方法都具有某些实用上的优势，但它们的特征都是由于具有明显的不利条件而受到阻碍。因此，在方法的产物产率，或在方法的化学成本方面，都需要一种具有更低资金密集、更低操作成本的脱木素或制浆方法；

这些方法对环境无危险；它们制出具有出众性能的已脱木素的材料；它们能广泛用于木素纤维素原材料。这样的方法应优选地设计用于现有的纸浆厂，这些纸浆厂使用的现有设备只需作很小改动。

5 人们已经知道，在现有技术中，通过碱溶液中氧气的作用，可由木屑或其他纤维材料制成纤维素浆料。但是，现在，工业使用的支撑脱木素作用的氧气限于牛皮纸浆或亚硫酸盐纸浆的最终脱木素作用。

10 现有技术中，制备全化学纸浆的氧法制浆方法可分成两类：两级纯碱氧法制浆和单级纯碱氧法制浆。单级方法和两级方法都已进行了大量的实验室规模试验。在两级方法中，首先在碱性缓冲溶液中，将木屑蒸煮到高的卡伯值，之后把它们机械分解成纤维浆料。进一步在碱性溶液中用氧气使这种具有高木质素含量的纤维浆料进行脱木素处理，得到低卡伯值纸浆，其产率比牛皮纸制浆方法高得多。

15 单级方法是基于氧通过碱性缓冲溶液渗透进入木屑。碱性溶液部分地用于使木屑膨胀，为氧气进入木屑内部提供传递介质。但是，碱性缓冲溶液的主要目的是中和各种在脱木素过程中形成的酸性物质。不应该允许 pH 降低到大致约 6-7 之下。氧在蒸煮液中的溶解度是低的，为了提高溶解度，必须应用氧的高分压。

主要使用氧化学药品脱木素处理的纸浆生产方法有许多非常潜在的优点：

20 1) 相对于传统牛皮纸或亚硫酸盐技术，资金密集更低，投资成本更低

2) 更高的总漂白和未漂白产率

3) 由于不存在任何可产生硫和如二氧化硫和甲硫醇之类有气味化合物源，氧法制浆方法提供了简化的污染控制

25 4) 化学药品回收较简单，基本上很少或不需苛化和石灰再烧操作处理

5) 两级氧法制浆方法可利用现有的制浆机，不需大量再投资，可把牛皮纸厂转变成新技术

30 6) 在过去几年中，氧气和以氧气为主要成分的化学药品的成本显著下降，因此，对于纸浆厂中新的氧气应用，大概可敞开使用备用的低成本氧气。

尽管在六十年代和七十年代，在实验室和中间试验性工厂中对氧法制浆技术进行了广泛研究，但这种努力并没有达到任何工业上投资

的程度。

必须克服大量技术上的挑战，以实际和经济的方法达到使用氧气作为主要的脱木素剂。纤维素材料的氧法制浆方法的主要缺陷和问题包括：

5 1) 生产的纸浆具有较差的物理强度性质，部分是由于缓慢的氧传质到木屑中，造成制浆不均匀

2) 迄今为止，没有公开过任何一种有效方法，用来回收氧法制浆的化学药品和用于支持氧气脱木素作用的其他添加剂

10 3) 增长暴露于氧化环境导致产生相当大量的废液和溶解的木质素碎片，因此废液在进行湿燃烧时的燃料值很低

4) 制浆过程中生成二氧化碳和易燃气体，氧气反应器连续排风需要昂贵和复杂的气体清除设备

5) 氧法制浆中放热反应产生的过量热量难以消散

15 6) 低浓度纸浆造成大量和庞大体积的液体处理，而高浓度纸浆可能对纸浆强度和漂白率有负面影响。

使用机械和/或化学方法进行氧法制浆已进行了一些尝试，但是就本发明者了解，没有任何人同时提到上述所有问题，现有公开的技术没有包括或提出任何纸浆化学药品回收的实用有效的方法。

20 例如，在 US-A-3 691 008 中，Worster 等人公开一种两级方法，在该方法中，使用氢氧化钠对木屑进行温和的蒸煮处理，之后纤维素材料进行机械去纤维化处理，然后在加热和加压条件下，用氢氧化钠和过量氧气处理。为了回收活性氢氧化物，该方法要求所有木素纤维素原料都要经过大容量苛化阶段，因此，该本方法与牛皮纸制浆方法相比，在成本上没有较大优势。没有公开任何与纸浆化学药品回收相关的技术内容。

25 在 US-A-4 089 737 中给出了另一个实例，其中用已溶解在新碱性介质中的氧气对纤维素材料进行脱木素。描述了碳酸镁用作碳水化合物防护剂，以及使用两级反应区设计，在级之间进行液体转移。没有公开任何与制浆化学药品回收相关的技术内容。

30 在 US-A-4 087 318 中，使用锰催化剂提高氧气脱木素方法的选择性。该专利描述了一个预处理步骤，在该步骤中，在进行氧气脱木素化之前，除去催化碳水化合物降解的金属离子。使用碳酸氢钠作为缓冲碱，在催化活性的锰化合物存在下，进行氧法制浆。反应温度范围

是 120-160℃，液体与木材比率是约 14:1。没有公开任何与制浆化学药品和催化剂回收相关的技术内容，没有说明从预处理和制浆阶段得到的在经济上可回收的废液问题。

US-A-4 045 257 公开了由木素纤维素材料生产化学纸浆的方法，
5 以及在所述方法中使用的化学药品的回收方法。该方法包括粉碎的木素纤维素材料物流以预蒸煮和预蒸煮材料去纤维化的形式进行预处理，接着为了得到至少部分脱木素的木素纤维素材料，在碱性缓冲溶液存在下，让经过这样预处理的木素纤维素材料与含有氧气的气体反应，从预蒸煮步骤和制浆步骤提取的废液，并让废液经过湿燃烧，以便
10 便从中回收可循环到该方法中的化学物质。在 US-A-4 045 257 中提出的回收化学药品的唯一方法是湿燃烧方法，这种方法是不实用的，实际使用上是不合需要的，因为在湿燃烧过程中不可避免生成的大量二氧化碳会造成过度腐蚀，并在制浆液体中不合需要的生成碱金属碳酸氢盐。湿燃烧反应器中的化学环境还会充分氧化任何无机和有机化
15 学药品和使用的添加剂或添加剂前体，这可导致它们完全失活。湿燃烧不是特别有效的能量，高压物流回收用于发电或生成有价值的合成气体也是不可能的。

发明目的

从上述讨论的技术背景中可以清楚地看到，具有更低的资金密集的脱木素方法或制浆方法，它们在环境上优于传统的牛皮纸方法，同时
20 这些方法包括从废纤维素液体中回收能量和化学药品的有效系统。

因此，本发明的主要目的是提供一种与纸浆化学药品回收的有效方法相组合的化学纸浆生产方法，该方法是低资金密集和环境方面出
众的生产的方法。

25 本发明的另一目的是提供一种与现在的牛皮纸方法相比具有更高产率的化学纸浆生产方法。

而另一目的是提供一种制造化学纸浆的生产方法，该方法需要最少的或根本不需要苛化和石灰再燃烧的能力。

30 本发明的另一目的是通过在生产化学纸浆的方法中基本不使用硫组分而显著降低该方法的环境影响，并且在该方法中基本消除产生恶臭的气体。

另一个目的是提供一种具有上述特征的纸浆生产方法，其中相对于牛皮纸方法，提高了纸浆的漂白率。

另一个目的是提供一种化学纸浆和化学药品的回收方法，它可应用于现有的牛皮纸生产厂，而只需最小的改动。

从以下大篇幅描述的部分和附图，将更清楚地了解本发明其他目的的性质。

5 发明内容

本发明方法涉及基本无硫的化学纸浆生产方法，该方法有回收制浆化学药品的一体化的回收系统。本发明的方法分多段进行，其中为了增加木素纤维素材料易于与基于氧气的脱木素剂反应，第一步涉及如木材或一年生植物材料之类的木素纤维素材料的物理和化学处理。材料的化学和物理预处理之后，为了得到脱木素的褐色原料纸浆，在碱性缓冲溶液和一种或多种活性化学试剂存在下，材料与含有氧气的气体反应。如果需要，为了得到具有所要求的物理强度性质和光亮度的最终纸浆产品，使用如臭氧气和过氧化氢之类的有利于环境的化学制品，对棕色原料纸浆进行漂白。在该过程中产生的含有木质素组分和废化学试剂的废纤维素液体经浓缩后，再在气体发生器中进行完全或部分氧化。在气体发生器中，形成了热的原料气体和碱性化学药品和化学试剂物流，用于其后在纸浆生产过程中再循环和再使用。

因此，本发明最普遍的方面是，本发明涉及纤维素纸浆生产的氧气脱木素方法，它使用有利于环境的化学药品，并组合以制浆化学药品回收的实用而有效的化学药品回收系统。

本发明涉及以下的技术方案：

1. 一种由木素纤维素材料生产化学纸浆和回收在所述方法中使用的化学药品的基本无硫的方法，该方法包括下述步骤：

- a) 提供粉碎的木素纤维素材料原料物流，
- 25 b) 对所述的粉碎的木素纤维素材料原料物流进行预处理，
- c) 在 110-200℃ 的温度下在碱性缓冲液中处理预处理的木素纤维素材料，以得到至少部分脱木素的木素纤维素材料物流，
- d) 在含有至少一种钠或钾化合物的碱性缓冲液存在下，用氧气或含有氧的气体处理步骤 c) 的至少部分脱木素的木素纤维素材料，或者
- 30 非强制选择地将该至少部分脱木素的木素纤维素材料去纤维化，
- e) 进一步处理步骤 d) 的材料，以得到化学纸浆产品，
- f) 从步骤 c) 或步骤 c) 和 d) 提取含有溶解木质素组分和废化学物质的废液，

g) 从步骤 f) 得到的废液中回收化学物质, 并制备新的碱性缓冲液, 该缓冲液加到步骤 c) 或步骤 c) 和 d) 中,

其中

在步骤 b) 中, 所述的粉碎的木素纤维素材料在低于 150℃ 的温度下进行温和的预水解, 以及

在步骤 b) 中, 加入芳族有机化合物以促进选择性脱木素作用。

2、根据技术方案 1 所述的方法, 其中至少一种对提高选择性脱木素作用是有效的试剂加入到氧气脱木素步骤 d), 以及其中至少一部分所述的试剂或它的前体在步骤 g) 生成或回收, 并循环到步骤 d)。

3、根据技术方案 1 所述的方法, 其中所述温和预水解时的温度保持在 50-150℃, 时间 5-140 分钟。

4、根据技术方案 1 所述的方法, 其中所述温和预水解时的温度保持在 50-120℃, 时间 20-80 分钟。

5、根据技术方案 1 所述的方法, 其中来自漂白设备的循环滤液加入到步骤 b) 中温和预水解段。

6、根据技术方案 1 所述的方法, 其中在温度 110-200℃、时间 3 分钟至 6 小时下进行步骤 c) 的木素纤维素材料的处理, 为的是得到至少部分脱木素的木质纤维素材料。

7、根据技术方案 1 所述的方法, 其中碱性缓冲液主要由碱金属氢氧化物和碱金属碳酸盐、碱金属硼酸盐或磷酸盐组成。

8、根据技术方案 2 所述的方法, 其中所述的试剂是碳氢水合物保护剂, 这样的保护剂由至少一种镁化合物和硅化合物、胂、碱金属硼氢化物和碘化合物组成。

9、根据技术方案 1 所述的方法, 其中步骤 b) 所述的芳族有机化合物是脱木素催化剂。

10、根据技术方案 9 所述的方法, 其中所述脱木素催化剂是蒽醌或其衍生物。

11、根据技术方案 1 所述的方法, 其中步骤 b) 所述的芳族有机化合物选自 2-萘醇和二甲苯酚。

12、根据技术方案 9 所述的方法, 其中所述芳族有机化合物的加入量以干纤维素物质的重量计为 1% 以下。

13、根据技术方案 9 所述的方法, 其中所述芳族有机化合物的加入量以干纤维素物质的重量计为 0.5% 以下。

14、根据技术方案1所述的方法，其中步骤c)的处理或者步骤d)的氧气脱木素作用是在碱性缓冲液存在下进行的，该缓冲液主要由碱金属碳酸盐或碱金属硼酸盐组成，其中这样的缓冲液来自化学药品回收系统，并且转移和用于所述的氧气脱木素作用，且未经苛性化处理。

5 15、根据技术方案1所述的方法，其中：

在步骤b)，在预处理时加入蒽醌、2-萘醇或二甲苯酚或其衍生物，以及

在步骤d)，所述的碱性缓冲液基本上由碱金属碳酸盐或碱金属硼酸盐或它们的组合组成。

10 16、根据上述技术方案中任一技术方案所述的方法，其中含有钠化合物或钾化合物的碱性缓冲液经含氧的气体氧化处理，以便活化化学试剂、催化剂或碳水化合物保护剂和/或除去任何微量硫化物，然后如所希望的，将碱性缓冲液循环到预处理、预蒸煮或氧气脱木素步骤。

15 17、根据技术方案1的方法，其中：

提取一部分来自步骤c)或d)的纤维素废液流或蒸煮循环流中的木质素和其他有机物质，并且与废液流或蒸煮循环流分离，然后送去到浓缩或燃烧，为的是基本上回收无硫药品的木质素和其他有机物质。

20 根据本发明，提供了一种在独立权利要求1所述的由木素纤维素材料生产化学纸浆的生产方法和在所述方法中使用的化学药品的回收方法。本发明的其他特点和具体实施方案在从属权利要求2-38中进行了说明。

a) 原料制备

25 纸浆质量不仅受到木素纤维素材料的质量与来源和制浆方法的强烈影响，而且受到如碎屑之类的机械切碎方法的强烈影响。许多工厂依赖于购买由如锯木厂和胶合板厂的外部设备生产的木屑，这些木屑可能必须在工厂过筛和再次切碎，以得到适当的大小分布范围。某些非木材料不必在浸渍和制浆前减小尺寸或进行机械处理。

让氧气从气仓转移到液体中，并由此扩散到木素纤维素材料的反应位点，从而进行氧气碱性制浆。脱木素作用进行的速率是随活性氧气扩散到材料中的速率而改变的。因此，极其重要的是把木质原料分成小而均匀的碎片或碎料，使材料易于接近制浆化学药品。众所周知，木材切碎机可把树木、大树枝、树枝、灌木等碎成碎屑。切碎机的尺寸和额定功率变化很宽，以处理尺寸不同的材料。

薄片切碎机已用于制浆碎屑的生产。这样的切碎机或切片机，正如有时所称呼的那样，通常沿着（平行于）或横过纹理切割，主要的切割边平行于纹理，以得到具有均匀厚度的碎屑，因此达到更均匀的浸渍特性。但是，如果仅使用薄片碎屑，就只能得到来自薄片碎屑的好处。尽管这类切碎机对于制备具有易到达表面的均匀碎屑是有利的，但由于该切碎机通常要求使用多个不连续刀片，各个刀处切割单片碎屑，因此保养这种切碎机的费用很昂贵。

还曾提出，处理用带有撕碎机的通常切碎机生产的碎屑，使它们有更多的孔，制浆化学药品更易于到达。

还提出，用碎屑破碎机压碎碎屑，这种破碎机使用一对滚筒，压碎碎屑，并使它们裂开，从而在制浆过程中使它们更容易、更均匀地让蒸煮液渗透。

在切碎或碎成薄片的过程中，保持纤维的完整性是关键，因受损纤维不能在以后的处理中恢复。过度切碎或磨碎会严重破坏碎屑的内部结构，对纸浆产品的质量造成不良后果。

为了在切碎机或薄片机中进行最后的机械结构破坏之前，使如木材之类的木素纤维素材料软化和膨胀，木质材料可浸泡在如碳酸钠溶液之类的碱性溶液中。

在碱性溶液地中浸泡处理可以用液体碱性溶液简单覆盖木质材料。在蒸煮前用蒸汽或真空除去木质材料中的夹带气体是利地。碱性处理步骤的温度应该是 0-50℃。

碱性溶液中碱浓度是 0.001-2.5 摩尔。碱溶液与干透的木材比率可以是 1:1-50:1。预处理时间是 20 分钟到 3 天，只要颗粒结构被完全渗透。

由于均匀度和碎屑大小，特别是碎屑厚度在现代制浆方法中是很重要的，因此该方法的优化要求控制厚度。最近在碎屑筛选方面的进展

提供了通过基于厚度筛选的能力。

尽管上述说明涉及木材的粉碎，但其他木素纤维素材料也能用于制备本发明的化学纸浆。这样的材料包括各种木素纤维素一年生植物、水稻、洋麻和甘蔗渣。

- 5 在木质材料中，如桉树、刺槐、山毛榉树、桦树和混合热带硬木之类的硬木是优选的原材料，因为它们更容易制成纸浆，但如松树、云杉和铁杉之类的软木也能通过本发明方法制备优质纸浆。

- 10 锯屑和木粉以及木碎片和木条也可以根据本发明制成化学纸浆，而不需任何前述的切碎或粉碎处理。任何具有开放结构的木素纤维素材料，包括大部分非木材料都能在任选的预蒸汽处理除去其中夹带的空气之后，直接进入本发明的预处理步骤。

b) 原料预处理

- 15 众所周知，在纤维素材料的所有氧化处理中，过渡金属的存在通常起到了明显的经常是负面的作用。因此，在氧化处理前除去过渡金属通常是有利的。人们还熟知，过渡金属，特别地呈现具有有机或无机结构的配合物形式的过渡金属，提高了脱木素作用的速率，根据本发明，在除去随木素纤维素原料一起进入的偶然的活性过渡金属之后，可加入具有已确定催化性质的金属。

- 20 人们已发现，在用于从碎屑中除去金属离子的预处理技术中，在增溶不需要的金属时，用酸处理（酸洗）更为有效。

- 25 认识到在工厂规模中采用这种处理方法的困难之处，在实施本发明时优选地采用另一种除去金属的方法。建议优选地加入酸和络合剂，温和地预水解碎屑，这比简单酸洗除去过渡金属更有效。而且，这样处理可以除去某些容易降解的半纤维素，从而便于反应物接近木材结构的内部。由于酸降解产物量的减少，除去某些半纤维素还可以降低在接下来的制浆操作中需要的碱量。

- 30 本发明预处理步骤中的预水解目的不是除去在制备溶解的纸浆时的全部半纤维素。生产溶解的纸浆的预水解方法，正如制浆手册中所详细叙述的，强调了在 170℃ 及 170℃ 以上高温条件下进行至多 2 小时预水解的重要性。与本发明中使用的温和预水解相反，这样一种处理方法除去了基本上所有来自于木材的半纤维。

在上下文中提到的一种预水解方案是自动水解，它基本上是一种木

素纤维素材料在温度 175-225℃时的蒸汽水解，主要强调用稀释碱提取木质素的提取能力。在自动水解的条件下，如同在预水解过程中，半纤维素组分增溶，木质素通过 α -芳基和酚的-O-4醚键分裂部分地被水解。

- 5 在称作蒸汽爆炸自动水解的另一种预水解方案中，在 200-250℃温度下用蒸汽处理木材几分钟。处理之后通过爆炸性方式迅速卸料，使纤维素基质碎裂。在这种处理中，对纤维素材料的化学和机械作用都导致了碳水化合物大量解聚。尽管这种预处理方法可与本发明方法结合使用，但不得不接受由其造成的纸浆产品更低的物理强度性质。

- 10 在本发明的木材预处理阶段，通过向木素纤维素材料或木素纤维素材料含水浆体注入蒸汽，可以实施相对温和的水解步骤。温度应该保持在 50-150℃，时间为 5-140 分钟，优选地是 50-120℃与 20-80 分钟。可在含水中性或酸性溶液和络合剂存在的情况下进行预水解。

- 15 预水解时的温和条件防止了纤维素不合需要地解聚，同时可以除去主要部分的过渡金属和某些半纤维素。可在任何适当的反应器中进行温和预水解，如通常安装在标准连续牛皮纸蒸煮器上游的预浸渍槽或汽蒸槽。

- 20 在纸浆进行进一步处理前，应该优选地从纤维素材料中除去由预处理得到的酸液。采用清洗或压榨纤维素材料，通过提取粗滤器可以除去该液体。任选循环之后，废液从预处理步骤中排出。

- 适用于预处理步骤的酸性溶液包括如硝酸、盐酸和磷酸之类的无机酸。由于硫是非过程元素，因此不应使用亚硫酸，并且如果积累了亚硫酸，就必须从本发明的闭合或半闭合化学循环中除去。可以使用如乙酸或蚁酸之类的有机酸，但这些酸的成本过高，因此不具有吸引力。

- 25 酸液和漂白设备滤液可以用于本发明预处理步骤以控制 pH。在本发明的优选实施方案中，来自酸性纸浆处理步骤的漂白设备的酸性漂白滤液循环到预处理步骤。其他滤液还可用于在本发明的预处理步骤中，这样的滤液包括来自酸性脱木素作用的滤液和漂白步骤的滤液，如来自臭氧和/或二氧化氯步骤的滤液。

- 30 本发明的温和预处理步骤的 pH 并不关键，但为了最佳地除去金属，pH 水平可调节到约 0.5-0.7，优选地 1.0-5.0 的任何适合值。

能够与过渡金属生成螯合物的络合剂可有利地加到温和预水解步

5 骤，以提高除去金属的效果。这些络合剂实例例如是氨基聚羧酸或氨基聚膦酸的酸混合物，或其碱金属盐。具体地，二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、次氨基乙酸和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸(DTMPA)是优选的螯合剂。其他有效的络合剂包括磷化合物，如多磷酸及其盐如六偏磷酸钠和如焦磷酸盐之类的二磷酸盐或三磷酸盐。

10 可预水解过程中加入或在预水解步骤之后立即加入制浆催化剂和/或防止木质素在预水解中自缩合的化合物，作为增加选择性脱木素作用的反应物。这样的催化剂和化合物可选自芳族有机化合物，而这些化合物具有被木质素碎片进行单个亲电子取代的能力，例如 2-萘酚和二甲苯酚和其他芳族醇。有用的催化剂包括以下人们熟知的蒽醌型制浆催化剂。在这里加入的催化剂量可在很宽的范围内变化，以木材计约 0.1-5%。

15 如木材之类的木素纤维素纤维材料中过渡金属原来的浓度，取决于木材种类、地理位置、树龄等，其变化范围很宽。木材原材料中钴和铁浓度通常相当低，2-5ppm，而锰化合物浓度能达到至多 70-80ppm。

20 除去了大部分过渡金属后，纤维素材料可在进行本发明的碱性脱木素步骤 c)之前进行进一步处理。在本发明的一个具体实施方案中，使用如含有氧的气体、过氧化氢、臭氧、二氧化氯之类的氧化剂或如过氧乙酸之类的过氧酸化合物对纤维素材料进行预处理。在木素纤维素材料下游碱处理中，这类处理具有稳定碳水化合物，有助于脱皮以及增加木质素完整性方面的双重作用。

25 尽管达到预处理目的是很重要的，但在这里描述的各种形式的预处理中所用的具体物理条件，并不是本发明的创新部分。本技术领域的技术人员能迅速地根据情况确定这些条件。

30 纤维素材料经过上述任何预处理之后，这些材料可在碱性缓冲剂存在的条件下，任选地预蒸煮，碱性缓冲剂任选地含有促进脱木素作用或抑制碳水化合物降解的化学添加剂。预蒸煮步骤的主要目的是在进一步预处理纤维素材料之前，使木素纤维素材料软化和膨胀，同时溶解至少一部分木质素和半纤维素。

在这样的预蒸煮步骤中使用的制浆液体含有如碱金属氢氧化物或碳酸盐之类的碱性缓冲剂。可使用其他缓冲剂，如碱金属磷酸盐和碱金属硼化合物。最优选的缓冲溶液含有氢氧化钠、碳酸钠或硼酸钠或这

些化合物的混合物。碱性缓冲溶液来源于本发明化学制药回收系统，来自该系统的碱性缓冲溶液经过或不经过部分苛性化后，再循环并用作预蒸煮步骤的缓冲碱。极少使用，甚至省略掉苛性化步骤是本发明的一个特点，并且是相对于牛皮纸制浆化学药品回收的一个主要优点。

- 5 当基于碳酸盐的碱金属作缓冲组分时，可能在预蒸煮步骤释放二氧化碳，可能不得不连续或经常地从反应容器排出这些气体。二氧化碳的高分压阻碍了脱木素作用，制浆液体中未经控制的二氧化碳含量变化使得预蒸煮过程难以控制。

- 10 无论使用的是碱金属碳酸盐，或是碱金属硼酸盐，或是它们的混合物，在预蒸煮中逐渐增加加入碱性缓冲溶液是适合的。最后，控制加入量，以便使 pH 保持在约 7-11。

预蒸煮步骤的温度保持在约 110-200℃，优选地是约 120-150℃。

- 15 预蒸煮温度越高，要求在反应容器中停留时间就越短。在 150-200℃时，3-60 分钟停留时间就足够了，而当预蒸煮温度低于约 130℃时，为了得到所要求的结果，60-360 分钟停留时间可能是必不可少。

在预蒸煮中可任选有含氧气体存在，有利地，可以使用气相蒸煮方法。另外，为了容纳预蒸煮反应，可使用预浸渍容器和一般类型的水压和蒸汽液相型单或双容器连续蒸煮锅以及间断蒸煮锅，其中木材在整个预蒸煮过程中停留在反应容器中。

- 20 可以采用已知的方式把这些步骤的废液回收与本发明氧气脱木素步骤的废液回收结合起来。这些液体可以在分离燃烧室或气化器中通过蒸发和燃烧而浓缩，或者与其他废液混合，以待进一步处理。

可往本发明预蒸煮步骤加入脱木素催化剂和其他添加剂。其中的某些添加剂通常用于提高纤维素材料碱性蒸煮中的脱木素速率。

- 25 可以往预蒸煮步骤加入特定的聚芳族有机化合物，如包括蒽醌及其衍生物如 1-甲基蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-甲氧基蒽醌、2,3-二甲基蒽醌和 2,7-二甲基蒽醌。在这一阶段中具有可能有利作用的其他添加剂包括碳水化合物防护剂和自由基净化剂。这样的化合物包括各种如三乙醇胺和乙二胺之类的各种胺，和如甲醇、乙醇、正-丙醇、
30 异丁醇、新戊醇之类的醇和间苯二酚和邻苯三酚。

蒽醌及其衍生物和醇类，单独或组合起来构成优选的有机添加剂，以用于本发明的预蒸煮步骤。蒽醌添加剂使用量以干纤维素质物质的重

量计优选地是不超过 1%，更优选地 0.5%以下。醇类的使用量可以更高，这取决于回收可得到的量及成本，以干纤维素物质计，使用量为直到 10%。但是，加入醇的优选范围是约 3%以下。

5 几种特定的无机化合物也能作为碳水化合物防护剂加入本发明的预蒸煮步骤。这样的无机化合物实例是镁和硅化合物、胍、碱金属硼氢化合物和碘化合物。

根据本发明，本方法方法的预蒸煮步骤最佳操作条件和化学物料加入量取决于几个参数，如纤维素原材料的来源和原产地、产品最终用途等。可迅速确定各种个别情况时的这些特定条件。

10 在如上述讨论的处理之后，为了释放纤维，便于与接下来的氧气脱木素步骤中反应物之间的有效接触，纤维素材料可任选地进行机械处理。从最广义上来说，将纤维积聚材料加入处理装置就可以实现这一目的，在该处理装置中，通过单个纤维之间的化学键被打开，和保持受到物理应力作用的键基本上不受干扰，使纤维至少部分地彼此松开。
15 通过使材料经受足够强度的剪切力，以便基本上完全分离所述的纤维，而又不裂解或分开纤维积聚物中紧密化学结合的颗粒，可使处理过的纤维累积物进一步去纤维化。

保护纤维在机械去纤维化过程中不受过度损害非常重要。使用现在机械制浆技术，能够高产率地生产纸浆，这些纸浆的强度性质接近化学纸浆的强度性质，同时保留了机械纸浆独特的不透明性和松密度。
20 当在压力下精制之前和精制过程中，用蒸汽加热木素纤维素材料使木质素软化时，分开的纤维明显使纸更结实。

在本发明的特定实施方案中，根据上述方法中的任一种方法预处理木素纤维素材料，之后在氧气脱木素步骤 c) 之前进行机械去纤维化。
25 在这样的程序中，第一单元操作与 CTMP 和 CMP 纸浆生产方法非常类似，这些类型的纸浆可直接用作本发明的氧气脱木素步骤 c) 的原料。

几年前研制过 Asplund 方法，该方法的原理可应用于机械去纤维化阶段。该方法包括在旋转圆盘或板之间精制之前，在高于木质素玻璃态化温度的温度，在 150-170℃ 时 550-950 千帕蒸汽压的条件下，预蒸汽处理木素纤维素材料。木质素足够柔软到中间薄层分离，纤维与硬的木质素表面一起留下，木质素表面迅速地接近以后的氧气脱木素步骤中的化学药品。
30

控制机械去纤维化过程的最重要参数，除了精制中的各种预处理和温度之外，还有精制机中的能量输入。对于 TMP 纸浆来说，能量输入可高达 1500-2500 千瓦小时/吨纸浆。在本发明的机械去纤维化步骤中，能量输入应该保持得尽可能低，记住去纤维化的唯一目的是使木素纤维5 纤维素材料更接近下游蒸汽化学处理。必要的能量输入范围会明显变化，这取决于原料来源和规格和预处理性质，但通常是 50-500 千瓦小时/吨材料，更优选地 50-300 千瓦小时/吨。

c) 氧气脱木素作用

使用基于氧气的氧气脱木素作用和漂白，与牛皮纸纸浆生产结合已10 变得日益普及，氧化学药品的成本明显下降。预处理之后，在一个步骤中，或优选地在两个或多个步骤中实施本发明的氧气脱木素步骤。

与上述讨论的预蒸煮步骤相似，在氧气脱木素过程中也存在碱性缓冲剂。碱性缓冲剂可含有碱金属的碳酸盐或碳酸氢盐。可采用其他缓冲剂，如碱金属磷酸盐和碱金属硼化合物。最优选的缓冲溶液包括碳酸15 酸钠、碳酸氢钠或硼酸钠或这些化合物的混合物。碱性缓冲溶液源于本发明的化学药品回收系统，来自该系统的碱性缓冲溶液循环用于氧气脱木素步骤，而不用石灰进行苛性化反应。

可以这样往氧气脱木素步骤提供碱性缓冲剂，但加入碱金属氢氧化物，增加缓冲溶液的碱度也是可能的。当碳酸盐或碳酸氢盐用作缓冲20 组分时，在氧气脱木素过程中可能释放出二氧化碳，这些气体可能连续地或随时地从反应器容器排出。二氧化碳的高分压阻碍了去木质素作用，制浆液体中未经控制的不同的二氧化碳量使得氧气脱木素过程难以控制。

无论使用的是碱金属的碳酸氢盐、碳酸盐或硼酸盐，还是其混合物，25 在氧气脱木素过程中逐渐增加加入碱性缓冲溶液是适合的。最后，控制加入量，以便使 pH 保持在约 7-12 的范围内。

向氧气脱木素步骤加入的氧气既可以是纯氧气，也可以是含氧气体，应根据氧气成本和反应器内所需的分压进行选择。反应器的总压力由氧气脱木素过程中注入的或反应所放出的蒸汽、氧气和其他气体的30 的分压构成。氧气分压应保持在 0.1-2.5 兆帕。

为了制备低成本含氧气体物流，优选地采用低温、变压吸附或通过膜技术就地制备氧气。氧气在纸浆厂中可有几种应用，但主要的使用

者是氧气脱木素和本发明方法中产生的纤维素废液的氧化。氧气首先过量地通过氧气脱木素步骤，然后未反应的气体，实际上还含有如碳的氧化物的其他气体，从氧气脱木素步骤排出，如果需要，它们被压缩并注入反应器中，以便用于氧化纤维素废液。

5 氧气脱木素步骤中消耗的氧气量变化非常大，这取决于木材、卡伯值的减少和木质素碎片的湿燃烧程度，但通常是约 50-200 千克/吨木质纤维素材料。

 氧气漂白和氧气脱木素作用是非常复杂的过程，其中包含许多同时进行的对木质纤维素材料起作用的离子和自由基反应。

10 分子氧是基态三重态。因此，氧气漂白的起始步骤包括外球层的一个电子从木质纤维素结构（基体）的高电子密度中心转移，得到氧的第一个还原产品、过氧阴离子基和基体的基。在碱性氧气脱木素作用的一般条件下，木质素中的酚基团被离子化，基体的自由基主要是苯氧基类。在这些条件下氧气还原的下一步骤是通过过氧阴离子的歧化作用生成了过氧化氢。过氧阴离子本身并不是非常易反应的，但过氧化氢的分解产物包括羟基，即非常易反应的，而且不加选择的形式。
15 羟基不仅与木质素结构反应，而且非常容易地侵蚀多糖，接下来糖苷键断裂，产生了发生脱皮反应的新位点。多糖解聚最终影响纸浆的强度性质，氧气脱木素反应通常在发生过度解聚反应之前就终止。不过
20 要理解，羟基必须在氧气脱木素反应中存在，以使木质素不分裂。

 氧气脱木素反应中存在的羟基部分是金属离子催化的过氧化氢分解的结果。控制单个金属离子或与各种配位球和配位体结合的任何金属作为手段是很重要的。

25 只有在氧化介质中能以两种价态存在的具有大致相同稳定性的金属才能起到催化剂的作用。这些金属包括钴、锰、铜、钒和铁，而像 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 之类的填满 d 轨道的金属离子，在本发明的氧气脱木素步骤的一般条件下，作为催化剂是非活性的。

30 更具体地，活性过渡金属及其配合物利用双氧的氧化能力，并将其反应性引向纤维壁内的木质素降解反应。在这个过程中，高价过渡金属离子起到了将来自木质素的电子流传导到氧气的导体作用。

 过渡金属离子在水中的行为通常是难以控制的，在含水溶液中，在离子的氢氧化物与水合物之间，以及金属离子可达到的氧化态之间，

建立了复杂的平衡。此外，许多过渡金属氧化物和氢氧化物在含水溶液中具有有限的溶解度，在水溶液中，活性金属以固体沉淀迅速从溶液中流失。在氧法制浆技术中最需要的是来自于脱木素剂的可回收过渡金属，脱木素剂由较不昂贵和无毒金属或能循环使用的真正脱木素
5 催化剂构成。

根据本发明，优选的氧气脱木素催化剂含有金属铜、锰、铁、钴或钕中的至少一种。特别优选的是铜或锰化合物或其组合。尽管这些金属通常还引发或催化不需要的反应，但它们的低成本和在本发明的回收系统中易于回收是很明显的优势。为了防止碳水化合物发生不
10 需要的反应，而接着糖苷键断裂并最终导致较差的纸浆强度，这些优选的金属离子应该优选地与至少一种碳水化合物保护剂结合起来使用。

当该金属离子催化的过氧化氢的歧化被确定为是生成极具活性的，并且非选择性的氢氧基的关键反应时，必须采取某种方式控制这一反应。当这个观察结果具有相当多的优点时，可以毫不夸张地说，
15 金属离子的作用不只是包括催化过氧化氢分解。例如，金属离子能够改变诱导期，改变某些反应的活化能或影响产物分布。某些关键的脱木素反应的活化能降低可能是非常需要的，特别是如果总的反应温度能显著下降的话。

本发明过渡金属的氧化还原催化剂通过在两个价或多个价态之间
20 内部变换而起作用。由于这样变换的半电池电势是随该离子配位球而改变，如果可能的话，配位体的结构和性质应该考虑增加木质素完整性的反应，使不需要的氢分离反应减到最小而进行选择。但是，有一个问题，即配位体必须对于系统中的基的剧烈作用是稳定的。

有效的氧气脱木素反应催化剂的最重要特征之一是该化合物的氧化
25 还原势能。在具有接近零的非常确定的氧化还原势能的金属配合物中，相对氢参比电极是 Cu 和 Mn 菲咯啉配合物和 Cu 和 Mn²⁺ 2-双吡啶基配合物。这些结构是非常有效和有选择性的脱木素催化剂，部分是因为它们的配位球对于过氧化氢和/或过羟基是易于接近的。希望的电子转移反应是在促进木质素完整反应的金属离子配位球内进行的。

30 与其改变反应机制，不如通过降低某些要求的反应的活化能使这些过渡金属催化剂起作用，结果是降低了脱木素作用的速率。

能增强氧气脱木素作用系统选择性的另一种催化剂是钴化合物

(N,N'-双(亚水杨基)乙烷-1,2-diaminato) 钴, 更被称作 salcomine. 该化合物和带有席夫碱配位体的其他配合物已知能活化氧气, 并经常用于有机基质氧化的催化剂。

其他的含氮配位化合物, 尽管并不像菲咯啉或联吡啶基化合物那样有效, 但也可加到配位中, 生成带有本发明活性金属的配合物。这样的化合物例如包括氨、三乙醇胺、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、乙酰丙酮、乙二胺、氟化物、嘧啶和羟喹啉。

氧化钨在有机合成反应中用作非常有选择性的氧转移物质, 就发明者了解, 它未与氧气脱木素作用结合起来试验, 这种化合物可能用于支持本发明的选择性脱木素作用。

最近, 提出一类称作聚氧金属化物的无机金属氧簇离子用作在氧化环境中脱木素作用的高选择性反应物或催化剂。聚氧金属化物是不连续聚合结构, 在钒、铌、钽、钼或钨的简单氧化物在水中在适宜条件下组合时, 自行形成这一结构。在大部分聚氧金属化物中, 过渡金属具有既支配高抗氧化降解性, 也支配氧化如木质素之类的其他物质的能力的电子结构。生成聚氧金属化物的主要过渡金属是钨(VI)、钼(VI)、钒(VI)、铌(V)和钽(V)。

这类化合物可以用作本发明氧气脱木素步骤的催化剂或助催化剂, 但更优选地, 聚氧金属化物用在位于氧气脱木素步骤下游的最终脱木素步骤中。

另一组催化剂, 它包括如 V、Mo、W 和 Ti 之类的过渡金属, 这些催化剂能够促进过氧化氢和烷基过氧化物中氧-氧键的异裂, 烷基过氧化物组分在氧气脱木素作用中形成。如 MoO_3 、 WO_3 和 V_2O_5 之类的酸性金属氧化物催化过氧化氢生成过酸。在这些过酸中, 该酸的共轭碱为亲核取代提供了优异的离去基团。例如, 用过氧化氢氧化碘化物, 一种本发明中优选的碳水化合物保护剂组分, 可用钼化合物通过过钼酸中间产物进行催化。

尽管具有设计配位球和配位体的金属配合物为促进在本发明氧气脱木素作用中所要求的反应提供非常大的可能性, 但主要的问题是其成本非常高, 也不可能从废制浆液将其再生成有用的形式。

结论是一种成本有效的氧气脱木素催化剂要么必须是非常便宜, 要么必须能通过化学回收系统加以回收。

根据本发明，使用的最优选催化剂是在本发明回收系统中生成的，或由本发明回收系统循环的基于无机化合物的。这样的化合物包括铜、锰、铁和钴化合物，特别是包括它们的氧化物、氯化物、碳酸盐、磷酸盐和碘化物。

5 在氧气/木素纤维素环境下在几个不同氧化还原系统中，这些优选的过渡金属化合物可起到无机催化剂的作用，也可起作电子传递剂的作用。这些金属还与在脱木素作用中在原地生成的溶解有机结构生成活性金属配合物。

与木素纤维素原料一起进入该过程的大部分过渡金属，已经在本发明的预处理步骤中被除去，正如在这里明确指出的，新的催化活性金属和金属配合物可能在氧气脱木素步骤内或之前加入。由于太高的金属化合物浓度不仅阻碍所要求反应的启动，而且因为基链的氧化速率通常受到氧气通过液体转移到反应位点的限制，从而降低了选择性，因此必须控制金属化合物的加入量。太高的催化活性导致氧不足或缺乏，过量的自由基会沿着不需要的途径进行反应。

15 根据本发明，用于增强氧气脱木素反应选择性的活性过渡金属催化剂的浓度，以干木素纤维素材料计是 10-5000ppm，更优选地是 10-300ppm。

因此本发明的主要目的，是通过加入含有多种金属或多种金属配合物的催化物质，结合加入碳水化合物保护剂，实现迅速的脱木素作用，同时防止碳水化合物解聚，从而控制氧气脱木素作用中的金属分布。

通常要求生产尽可能结实的纸浆，碳水化合物在脱木素作用中的防护尤其重要。碳水化合物的低度降解表现为在纸浆中的高分子量分布，保护了纸浆产品的物理强度性质。

25 为了防护碳水化合物过度降解，要求在自由基清除剂和碳水化合物降解抑制剂或碳水化合物保护剂或这些物质的混合物存在下，实施氧气脱木素步骤。

30 抑制剂或碳水化合物保护剂通过几个不同途径起作用，如通过其络合而降低浓度，或仅仅通过分解不需要的物质，而阻碍活性基或中间产物的形成。

人们在六、七十年代已发现，使用镁化合物和三乙醇胺，以及使用如硅化合物和甲醛之类的其他物质，可阻碍碳水化合物在氧气脱木素

作用中降解。镁化合物的抑制作用可能是通过二价 Mg 被固相中的二价过渡金属离子取代，而掩盖了催化金属的效果，在固相中，阴离子组分可能是氢氧根、碳酸根或硅酸根离子。这通过广为人知的芬顿机制能有效地抑制尚未控制的过氧化氢分解成活性羟基。如三乙醇胺之类的有机胺通过形成配合物使催化金属钝化，从而抑制了纤维素和半纤维素的降解。

不同的自由基链断裂抗氧化剂还可用于本发明，将羟基转化成更稳定产物。这组添加剂的典型例子包括如甲醇、乙醇、正-丙醇、异丁醇、新戊醇之类的醇，如丙酮之类的酮，如乙醇胺、乙二胺、苯胺之类的胺和间苯二酚。

除了活性抗氧化剂，其中某些添加剂还是很好的溶剂，它改进了木质素碎片在碱性缓冲液中的溶解性。

最优选的有机抗氧化剂和木质素溶剂添加剂包括单独使用或组合使用的醇或丙酮。这些添加剂的浓度可在很宽的范围内变化。但是，如果它们的浓度高于约 1%（以木质素纤维材料计），就不得不从纤维素废液中回收它们。优选的浓度范围是约 0.1-10%，更优选地是 0.5-3%。

用于本发明氧气脱木质素步骤的最优选碳水化合物保护剂是溶解在碱性溶液中的碘化合物、镁化合物，或者这些化合物的各种组合。这些化合物除了是非常有效的碳水化合物降解保护剂之外，它们还可用于本发明的回收系统迅速回收并循环使用。尽管大量复杂的有机化合物具有人们所熟知的抗氧化或自由基清除能力，并且当然能有效地作为碳水化合物保护剂，但它们与高成本相关，并且很可能不能从废液中加以回收。

碘化合物保护纤维素的机理与它们分解过氧化氢的能力有关。尽管这些系统的反应化学计量有时是复杂的，但碘离子和过氧化氢之间的反应是相当简单的，可根据用羟基离子亲核取代氧气过氧化物，作为一个离去基团和碘化物作为反应物来解释这一反应。碘是非常亲核的，氧气脱木质素步骤生成的或添加的碘化合物清除了某些活性基，碘的保护作用具体机制在很大的程度上还是不清楚的。

含有碘、氧化镁或某些氮化合物的无机化合物，除了它们在本发明的氧气脱木质素步骤中保护碳水化合物的出色性能之外，还有另外的主要优点，在以下详细描述的本发明化学药品回收系统时，其优点将变

得更加明显。

在氧气脱木素步骤中，或者优选地在氧气脱木素步骤开始时，有利将抑制剂与碱性缓冲液一起加入。

5 氧气脱木素步骤中的保护剂添加剂的量并不关键，主要取决于具体添加剂和纸浆的最终用途。通常，氧化镁化合物的使用量应该是约 0.1%（以木材计），至多 2%（以木素纤维素材料计）。碘化合物的使用量可以是约 1-15%（以木素纤维素材料计），优选范围是约 3-8%。

10 传质的制约是氧气脱木素系统中的一个严重问题。氧从气体到液体和从液体到固体转移到反应位点，受氧气在含水介质中非常低的溶解度限制，设计氧气脱木素反应器和氧气注入系统保证其传质尽可能好是很必要的。在脱木素过程中可允许蒸煮液连续或间断地运行通过碎屑。氧气通过制浆液转移到反应位点，既可通过往本体液相加入氧源，也可通过使分散的制浆液流过气体主体/碎屑主体或两者组合而实现。

15 不论气相还是液相控制氧化过程，将小气泡引入液相时就伴随着氧传质。气-液传质效率在很大程度上取决于泡的特征。

气体通过在泡内的游离态与泡外的溶解态之间界面的交换是非常重要的。人们通常同意，许多氧化过程，例如含碳物质的湿氧化，其最重要的性质是氧气泡的大小及其稳定性。

20 小气泡比大气泡上升得更慢，这使得气体溶解在水相中有更多的时间。这一性质被称作气体停滞。在正确设计的气液接触器中，氧在水溶液中的浓度比亨利定律溶解度极限高两倍。

根据本发明，加入表面活性剂和/或聚合电解质，显示出与生成微泡、微胞或凝聚层相关的所需性质。用本发明的表面活性组合物生成的微泡增加了氧在液体中的传质作用。

25 并不局限于任何特定的机制，本发明的表面活性组合物组织成凝聚层、微胞、聚集体或者仅仅是充满气体的泡的趋势为通过增加氧的局部浓度而发生所需反应提供了平台。

向液体中加入氧所使用的带孔气体喷雾器是可从市场上购买到的。这些喷雾器应该设计得使气体以微泡形式加入到液体中。

30 当大量气体加到碱性缓冲液中时，如果缺少形成泡的成核中心，液相会变成过饱和的。这时，微泡能够自行形成，聚结成大泡，并从溶液中扫清溶解的气体，直到过饱和再次发生。在存在表面活性剂或聚

合电解质的情况下，很可能更大部分的气体将作为稳定的泡留在溶液中。

表面活性剂或聚合电解质可以加入本发明的制浆液或氧气脱木素步骤，以增加氧或如催化剂之类的其他化合物向碎屑内反应位点的传质作用。不论是通过形成泡沫，或者通过降低蒸煮液粘度，或者通过形成微包裹氧或催化剂组合物，加入少量表面活性剂能够对氧气脱木素步骤中的某些重要参数具有关键性的影响。

往该步骤加入表面活性剂还有助于降低纤维素材料的树脂含量，从而导致木质素完整性增加，制浆更均匀。

表面活性剂或聚合电解质优选地加入到制浆液中，或者在氧气脱木素过程的早期阶段中加入，并可能存在于所有过程或仅仅一部分过程中。阴离子、非离子和两性离子聚合电解质和表面活性剂及其混合物都能使用。

优选的聚合电解质包括交联聚合电解质，如脘脘、亚氨基取代的聚脘脘、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯胺、聚乙烯吡啶、聚乙烯咪唑及其离子盐类。通过相反电荷的多价离子反应，进一步增强聚合电解质的活性，可以实现这些聚合电解质的交联。

实施本发明时可使用的特别优选阴离子表面活性剂包括 α -磺基甲基月桂酸钠、二甲苯磺酸钠、三乙醇月桂基硫酸铵、月桂基磺基丁二酸钠和这些阴离子表面活性剂的混合物。

适用于本发明的非离子表面活性剂包括但不限于聚醚非离子表面活性剂，包括脂肪醇、烷基酚、聚(乙烯氧)/(丙烯氧)嵌段共聚物或已乙氧基化的脂肪酸和脂肪胺；聚羟基非离子(多元醇)，典型地如蔗糖酯、山梨糖酯、烷基配糖物和聚甘油酯，它们可以也可以没有被乙氧基化。

两性或两性离子表面活性剂能够是酰胺化或季铵化的聚(丙二醇)羧酸酯或卵磷脂。

根据本发明原理，加到氧气脱木素步骤或加到缓冲碱液中的表面活性剂的量以生成的纸浆重量计可至多 2%。优选地，表面活性剂的量和/或与碱性缓冲液混合的聚合电解质的量，以生成的纸浆重量计为约 0.001-2%(重量)，更优选地约 0.01-0.5%(重量)。

往制浆液加入高分子量聚乙二醇，能够显著降低氧气脱木素步骤中的粘度。这些水溶性聚合物是非常有效的降低粘度剂，要达到所要求

的降低粘度量，只需少量，约 0.2%或 0.2%以下的这种聚合物。

最后，当为某种纸张制造目的生产纸浆时，还可向本发明氧气脱木素步骤适当添加过氧化物，如过氧化氢和/或过氧化钠，或氧化氮。添加这些化合物将提高未漂白纸浆的亮度水平，这可能对于某些应用来说是相当需要的。

本发明氧气脱木素方法可在几种工业性氧化反应器中进行，这些反应器包括通常与氧气漂白一起使用的反应器。木素纤维素材料与碱性缓冲液的比例可在很宽的范围内变化，低稠度系统中操作比率低达 1-5%，中等稠度方案达 10-15%，到高稠度方案至多为约 30%。参见例如 T. J. McDonough 在“氧漂白方法”（“Oxygen bleaching process”）一文，1986 年 6 月 Tappi Journal，第 46-52 页。

典型的气-液-固相反应涉及气-液和液-固传质、颗粒内扩散和化学反应。这些各个步骤的相对重要性取决于在这三相中的接触类型。因此，反应器方案的选择对于最优性能是非常重要的。取决于木素纤维素材料的运动状态，典型的多相反应器可以分成两类。

a) 木素纤维素材料被包裹在慢速移动床中，流体可以并流或逆流方式向上流动或向下流动。

b) 采用机械搅拌，将木素纤维素材料悬浮在液相中。

喷淋床反应器是第一组的一个例子，其中液体以溪流形式通过缓慢移动床。喷淋床能够用于该氧气脱木素步骤。更优选的是第二组反应器，特别地三相（气/液/固）流化床特别适用于氧气脱木素反应。

其他类型的氧气脱木素反应器包括带或不带固定混合器的管式反应器或管道式反应器。

在本发明的特别实施方案中，氧气脱木素反应和/或硝化反应在增压扩散反应器中进行，这样的反应器通常用于在氧气脱木素反应后取代纸浆洗涤。连续扩散洗涤器通常装在粗浆储槽上，进行纸浆洗涤。纸浆在扩散容器中向上流过，再在多个同心排出筛网之间通过。扩散反应器通常包括在底部的纸浆入口和靠近反应器顶部的浆体出口。扩散反应器及其作为纸浆洗涤器的应用，例如在 Knutsson 等人，World Pulp and Paper Week Proc.，“压力扩散器 - 新的通用纸浆洗涤器”，97-99，1984 年 4 月 10-13 中作过原则性描述。

d) 粗浆的后处理

粗浆处理和氧气脱木素步骤下游的任何纸浆处理都不构成本发明的必备组成部分，许多不同的方案都是可能的。

根据本发明得到的粗浆能够例如经过最终处理，得到未漂白的纸浆产物，或用已知漂白剂在一个或多个步骤中进行处理，这些漂白剂例如是氯、二氧化氯、次氯酸盐、过氧化物和/或氧、臭氧、氯胺、过氧酸、氮氧化物或这样漂白剂的任何组合。当生产精制纸浆时，例如为了生产人造纤维，可采用已知方法用碱处理以纯化纸浆。

碱性漂白设备滤液优选地逆流循环回到氧气脱木素步骤。酸性漂白设备滤液，具体地来自于二氧化氯、臭氧、氮氧化物或其他酸性处理阶段的滤液，优选地直接或间接地循环到本发明木素纤维素材料预处理阶段。

e) 提取废液

为了从含有溶解木质素组分和废化学物质的废液中回收化学药品，从步骤 c) 或步骤 c) 和 b) 提取这些废液。

15 f) 化学药品回收

在本发明的处理阶段中产生的各种废液流带有或不带有木质素提取物和其他有机物质，这些废液流排出后，在回收系统中进行进一步处理，以便回收无机化学药品、添加剂或添加剂前体和有价值的能量。

废液含有几乎所有的无机蒸着化学药品，以及木质素和其他从木素纤维素材料中分离出的有机物。弱废液的起始浓度是水溶液中有约 15% 干固体。它在蒸发器和浓缩器中在烘烤状态下浓缩成固体含量为约 65-85%。

来自本发明方法的废液不含有大量的硫化合物，因此没有任何如牛皮纸回收系统中形成还原硫物质所需要的特别还原工作。可在氧化或还原条件下进行化学药品的回收，优选的是在还原条件下回收化学药品，以便最适宜的回收高级热量和能量。

基于本发明处理阶段中产生的纤维素废液的气化或部分氧化的回收系统，相对于在标准回收锅炉中回收化学药品具有明显的优势。

回收能量和化学药品的含碳物质气化是一种成熟技术，通常使用了三项基本方法概念：固定床气化、流化床气化和悬浮或夹带流气化。纤维素废液含有大部分的低熔点和附聚点的碱金属化合物，尽管公开了用于转换纤维素废液的各种流化床概念，但通常人们认为悬浮或夹

带流气化器更适用于高碱性液体的转换。固定床气化器对于液体燃料的转换并不实用。

目前，在悬浮床氧化器中黑液的气化或部分氧化被引入市场，用于从牛皮纸废液中回收化学药品和能量。这种气体发生器可以有利地用于从本发明化学纸浆生产中产生的废纤维素液中回收化学药品。废液能在气体发生器中完全燃烧，或者更优选地，为了得到可燃气体，它们可以部分地氧化。更特别地，具有前述特征的化学药品回收系统，应具有回收本发明氧气脱木素方法中所使用的化学药品和化学反应物的能力。而且，通过纤维素废液部分氧化回收提供了更好的热效率，相对于传统的回收锅炉系统，它有好得多的成本效益。

在实施本发明时可以使用几种气化器，仅有微小的修改，其中包括例如在 US-A-4 917 763、US-A-4 808 264 和 US-A-4 692 209 中所述的气化器。但是，这些氧化系统对于从高硫化度纤维素废液回收化学药品和能量是最优的。硫的药品以碱金属硫化物回收，但大部分硫还是以硫化氢和硫化羰跟随原料燃料气体。原料燃料气体中夹带的熔碱性化学药品，在冷却和骤冷阶段与气体流分离，并溶于水溶液中。用石灰使称作绿液的碱性溶液苛性化，得到高碱度白液，它是用在牛皮纸制浆操作中的传统化学药品。

如煤、真空残余物和其他重烃之类的含烃物质的部分氧化，是化学工业和石油化学工业中通常实施的方法，已研制几类气化器并实现了工业化。其中大量的气化器能用于以下发明，如 US-A-4 074 981 中所举例的气化器，这些气化器的修改主要涉及反应器材料的选择和热气的冷却方案。

为重烃和煤的气化而设计的两级反应区上抽流气化器能够有利地用于实施本发明，仅有微小的修改，这样的气化器在 US-A-4 872 886 和 US-A-4 060 397 中进行了描述。

在 US-A-4 969 931 中公开了用于本发明的另一种设计合理的气化器。

当在本发明中优选地使用气化系统，以回收化学药品和能量时，一种现代回收锅炉也可有效地使用，特别是在现有牛皮纸厂中实施新方法时。

本发明的纤维素废液中主要由氢、碳、氧、氮、碘和碱金属化合物

组成。废液的硫含量低，由于在本发明整个化学制浆和化学制品回收过程中硫是非工艺元素，因此不应当在本方法的任何位置中使用外加硫的药品。如果必要，非工艺含硫组分能连续地或随时地从化学液体回路中排出。

- 5 尽管气化或部分氧化在本发明中是回收化学药品的优选途径，但液体也可在气体发生器中完全氧化，并在碱性化合物分离，冷却和任选地除去微量杂质和微粒后，含有二氧化碳和蒸汽的热粗制气体排到大气中。当已从废液或循环液提取了木质素和其他有机物，得到了最后废液流低生热内容物时，完全氧化最后废液流对在小纸浆厂和非木材处理中的回收应用可能是特别有利的。

10 在气化过程中，纤维素废液与在以向下流或向上升设计的气体发生器中的含氧气体在约 700-1300℃ 的温度范围和约 0.1-10 兆帕的压力范围，更优选地约 1.8-1.0 兆帕的条件下反应，生成含有 H_2 、CO、 CO_2 、 H_2O 和 NH_3 中至少两种的粗制燃料气体流，和含有一种或多种过渡金属盐、碘化合物和含有钠化合物和钾化合物的无机碱性粉尘微滴材料的熔融物或气溶胶。

如这里所使用的，术语含氧气体意指包括空气、富氧空气，即 21 摩尔%以上的氧，主要是纯氧，即高于 95 摩尔%的氧。其余是 N_2 和稀有气体。含氧气体可在室温至约 200℃ 的温度下加到气体发生器。

- 20 纤维素废液通常预热到温度 100-150℃，一般预热到至少 120℃，之后可用一个或多个配备雾化喷嘴的燃烧器，使纤维素废液进入部分氧化气体发生器的反应区。氧、氮、蒸汽或循环燃料气或这些气体的组合能够用于支持纤维素废液体雾化喷洒成小微滴。

25 在废液在气体发生器中部分氧化的应用中，含氧气体中氧原子加上纤维素废液体原料中每个碳原子在固体含碳燃料中有机结合的氧原子的总和（O/C 原子比率）相应于废液完全燃烧的化学计算消耗量的约 30-65%。加到气体发生器是基本纯氧原料时，以摩尔%干基重计，来自于气体发生器的原料燃料气体组成如下： H_2 25-40，CO 40-60， CO_2 2-25， CH_4 0.01-3 和 NH_3 0.1-0.5%。原料燃料气的生热值或原料燃料气中的能量随着加到制浆过程的木材而变化，主要取决于氧化剂和本发明的氧气脱木素步骤中湿燃烧程度。用纯氧作氧化剂时典型的原料气体具有更高的热值，应是约 6-10 兆焦/标准米³干气。

30

气体发生区域放出的产物气体含有大量物理热。在位于分离夹带的熔化液滴之前或之后的骤冷处，让热气体流与含水冷却剂直接接触，可将水转化成蒸汽，这样应用了这种物理热。

骤冷之后，在一个或多个热交换区中冷却原料燃料气，以回收有用的蒸汽和热，之后，在把原料气体加到燃烧器或气体涡轮燃烧器进行最终燃烧之前，原料气体中应清除掉如颗粒物质和碱金属化合物之类的杂质。

在纤维素废液气化过程中形成的大部分熔融物能够在单步湿骤冷气体冷却系统中分离，也可通过在两步或多步相继较低温度下骤冷分离。可通过向热的原料气流注入气体或液体的冷却剂实现骤冷。

已研制出多种生产技术，用于骤冷或冷却烃和煤气化的气体流。这些技术的一般特征是骤冷方案和相关的热交换系统。在许多工业气化装置中使用的另一方案是要安装与气体发生器原料气体出口相连的废热锅炉。

在本发明回收系统中原料气体与熔化盐分离的另一个更优选方案，是在安排在气体发生器中或靠近气体发生器的气体转移和熔融物分离区域，通过重力或其他方法，分离主要部分的熔融碱金属材料，进行这样的分离基本上没有降低热气体流的温度。在这个特别的实施方案中，可使用上升流或向上抽气型气体发生器。纤维素废液可以例如在水平点火造渣反应器中与含氧气体接触，在气体发生器的下部有熔融物排出，在其上部分有原料气的排出。在第一反应区中产生的热气可与额外增加的纤维素废液在垂直未点火的第二反应区中接触，该反应区与第一反应区的上端相连。第一反应区放出的热量用于第二反应区，以便将第二次增加的纤维素废液转化成更多的燃料气。通过骤冷或洗涤，可以将任何带来的夹带颗粒或微滴与气体分离。

不论气化器或气体发生器的类型和方案，在气体发生器中生成的无机熔融微滴和气溶胶与原料气分离，并溶解在水溶液中。该溶液含有碱性化合物，该化合物呈在本发明氧气脱木素和/或预蒸煮步骤中适合作为缓冲碱直接使用的形式。回收的缓冲液碱度并不像牛皮纸液回收时那样关键，在回收牛皮纸液时，要求很高起始碱度，以使苛性化和石灰再燃烧装料减到最小。

由此得到的缓冲碱含有碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐和任选地如

碘化钠和碘化钾之类的碘化合物。此外，缓冲碱可含有过渡金属化合物如氯化铜、碘化铜、碳酸锰、钴和铁化合物和如碳酸镁或氢氧化镁之类的镁化合物。

任选地在热交换或闪蒸之后，从骤冷或溶解容器中排出液体，送到用于除去某些非工艺元素，如二氧化硅和铝化合物的设备中。应该在液体循环到预蒸煮和/或氧气脱木素步骤之前，从液体中除去这些元素。这样的非工艺元素除去设备可以是密纹磁盘型高压过滤器、横流过滤器、离心分离机、离子交换装置或装有或不装有凝聚剂或表面活性剂的重力分离装置。

含有碱性缓冲化学药品和活性化学物质或其前体的已净化液体，能够用含氧气体进行氧化处理，以活化化学反应物、催化剂或碳水化合物保护剂，和/或在液体循环并加入本发明所要求的预处理、预蒸煮或氧气脱木素步骤之前，除去任何微量硫化物。

在用某些软木原料的制浆厂中实施本发明时，使大部分回收的碱苛性化以增加预蒸煮步骤中回收和使用的缓冲液的碱度可能是必要的。

在气化过程中产生的可燃原料燃料气可用于燃料蒸气发生器，或在前面的气体涡轮循环中用作燃料。该原料燃料气还能部分或全部用作生产氢或液体烃的合成气。

当在本发明方法中产生的废液在特别设计的气化或氧化反应器中气化或完全燃烧是优选的时，一般的回收锅炉也可用于化学药品回收，特别地当将现有牛皮纸生产厂转向新方法时更是如此。

在本发明一种优选的化学药品回收实施方案中，在所述物流浓缩和排到蒸煮化学药品回收之前，提取一部分木质素和其他有机物，并与废液流或蒸煮循环液流分离。根据现有的木质素回收技术，可以回收基本无硫药品的木质素和有机物，并用作精细化学药品和工程塑料生产的原料或原料前体，或用作低硫生物燃料。优选地通过酸的作用从含固体含量为 3-30%纤维素废液沉淀出木质素和其他有机物，优选地用从来自燃烧纤维素废液的气体中所回收的二氧化碳。

附图说明

通过参看附图，可以更完整地理解本发明，图 1 说明了在硬木纸浆厂中实施本发明的优选实施方案，它说明了目前构想的实施本发明的最佳方式。

在图 1 中, 木碎屑 1 或其他细粉碎的纤维素纤维材料加入预处理步骤的第一隔间, 使用由管 7 加入的蒸汽和制浆催化剂处理。部分中和的漂白设备滤液由漂白设备的酸性步骤通过管 9 循环到预处理反应器系统的第一隔间。过量预处理液通过管 6 排出。

- 5 用蒸汽和催化剂处理过的材料转移到预处理步骤中的第二隔间, 在那里, 木素纤维素材料在温度 150℃ 时用碱性缓冲溶液进行处理。从纤维素材料中提取木质素, 并溶于碱性缓冲溶液中。通过管 13 向预处理反应系统加入新的碱性缓冲溶液。从预处理步骤提取含有溶解的木质素碎片和废制浆化学药品的废液, 通过管 10 排走, 并与其他废纤维素液合并, 以在蒸发设备中接着浓缩。至少部分脱过木质素的纤维素材料物流转移到两段脱木素装置中, 在那里, 在通过管 12 加入的碱性缓冲溶液存在下, 用氧处理木质纤维素材料, 所述碱性缓冲溶液还含有过渡金属催化剂和基于氧化镁的碳水化合物保护剂。通过管 14, 将碱性漂白设备的滤液循环到氧气脱木素步骤。在氧气脱木素作用时放出
10 气体和多余的氧, 通过管 3 从氧气脱木素反应器中除去。
15

- 氧气脱木素作用之后得到的化学原料纸浆材料经过筛, 以除去太大的材料, 经洗涤并转移到包括酸性臭氧步骤的漂白设备中。从现场臭氧设备通过管 15 添加臭氧气体。在纸浆臭氧化中放出的气体和过量臭氧通过管 21 排走。之后, 为了得到全亮度的结实纸浆产品 16, 在加压
20 的碱性过氧化物步骤中最后漂白纸浆。

- 一部分废液物流 10 经转移并通过管 17 送到木质素提取设备, 在这里, 从液体中沉淀木质素和其他有机物。通过从焚烧炉烟道气中回收的并通过管 19 通入木质素提取设备的二氧化碳气体的作用强化木质素的沉淀。剩余的废液从木质素提取设备排走, 并通过管 18 流到液体处
25 理和浓缩单元。通过管 20 除去有木质素价值的物质。

- 洗涤滤液 11 与液体处理蒸发设备中的其他滤液和废液合并, 以浓缩成高固体含量。浓缩纤维素废液体通过管 8 从蒸发设备排到焚烧炉, 在这里, 在压力下燃烧废液, 生成热气和碱性水溶液。碱性溶液含有有价值的化学药品如钠化合物, 还可能含有过渡金属催化剂和碳水化合物保护剂或其前体。在用氧进行任选处理和除去非工艺元素之后,
30 碱性水溶液通过管 12 和 13 循环到预蒸煮步骤或氧气脱木素步骤。

 在原地低温氧设备中生产氧, 通过不同的管 2 向氧气脱木素步骤、

漂白设备、气化反应器或者可能的话向其他使用氧的设备例如臭氧装置提供氧。氧气脱木素步骤的剩余气体经过压缩，并通过管 3 进入废液焚烧炉。

5 焚烧炉中废液燃烧时生成的热气经过冷却，以回收潜热和物理热，并通过管 5 转移到树皮锅炉或薪材燃料锅炉，用于最终氧化或选择地，如果在焚烧炉中完成氧化，气体可通过烟囱排到大气中。

因此，提供了由木素纤维素材料生产化学纸浆与回收所述方法中使用的化学药品的几个单元的实施的方案。

10 当这里描述的方法和装置构成本发明的优选实施方案时，在不偏离本发明精神和范围条件下，可提出的本发明的其他修改和实施方案，因此仅基于所附权利要求才对本发明给出限制。

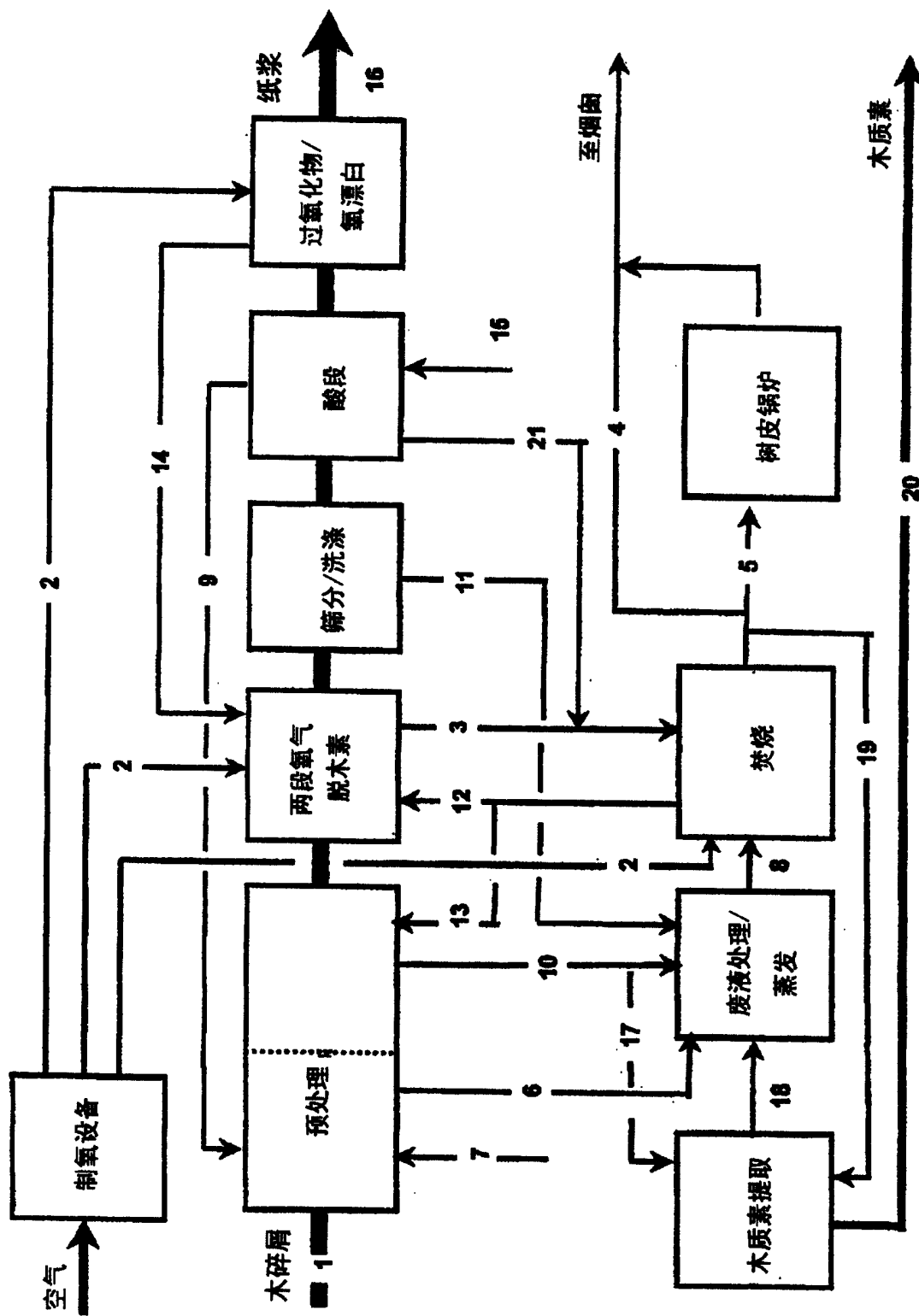


图 1