

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710018451.8

[51] Int. Cl.

B01D 53/78 (2006.01)

C02F 9/04 (2006.01)

C07G 1/00 (2006.01)

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 3/30 (2006.01)

C02F 103/28 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100503015C

[22] 申请日 2007.8.9

[21] 申请号 200710018451.8

[73] 专利权人 陕西升基利科技有限公司

地址 710054 陕西省西安市雁塔北路 52 号煤研大厦 505 室

[72] 发明人 向西成 马忠新 孟小平

[56] 参考文献

CN1244608A 2000.2.16

CN1114011C 2003.7.9

CN1158752A 1997.9.10

US2004237782A1 2004.12.2

含硫烟气处理造纸黑液的实验研究. 谭亚军, 朱联锡. 污染防治技术, 第 11 卷第 2 期. 1998

审查员 孙振军

[74] 专利代理机构 西安智邦专利商标代理有限公司

代理人 徐秦中

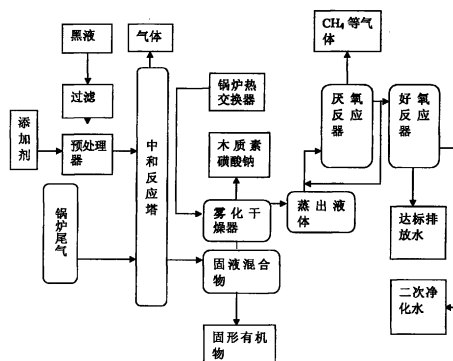
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

利用锅炉烟道尾气治理造纸黑液的工艺

[57] 摘要

本发明是一种利用锅炉烟道尾气治理造纸黑液的工艺, 解决了现有造纸黑液碱回收处理工艺投资大、运行成本高、且废液提取率低的问题。本发明的工艺步骤是: 在造纸黑液中加入添加剂, 进行充分混合, 将锅炉尾气和加入添加剂的造纸黑液进行中和反应和磺化反应, 将得到的固液混合物进行固液分离, 利用锅炉的热量与分离出的液形物质进行热交换, 浓缩、析出木质素磺酸钠, 最后对剩余的液体进行净化处理。



1、一种利用锅炉尾气治理造纸黑液的工艺，其特征是按以下步骤进行：

1) 预处理，在过滤后的造纸黑液中加入用于磺化反应的添加剂，进行充分混合；

2) 将锅炉尾气和加入添加剂的造纸黑液通入反应塔，常压下进行中和反应和磺化反应，得到固液混合物；

3) 将固液混合物进行固液分离，除去包括纤维、半纤维和胶质在内的固形有机物；

4) 利用锅炉的热量与步骤3)分离出的液形物质进行热交换，浓缩、析出木质素磺酸钠；

5) 将步骤4)中剩余的液体进行液体净化。

2、根据权利要求1所述工艺，其特征是：在步骤1)中加入的添加剂是 Na_2SO_3 和 HCHO 以及 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 、 KMnO_4 、 H_2O_2 、 NaClO 中的一种或几种的组合。

3、根据权利要求1所述工艺，其特征是：步骤5)的液体净化是：先将剩余的液体通入厌氧反应器，反复循环，进行一次净化；再通入好氧反应器进行二次净化。

利用锅炉烟道尾气治理造纸黑液的工艺

技术领域

本发明涉及造纸黑液的处理和综合利用技术，特别是一种利用锅炉烟道尾气治理造纸黑液的工艺。

背景技术

在纸浆生产中，碱法化学制浆率约为 40%~50%，这意味着原料中超过一半的有机物进入蒸煮废液中。黑液占制浆造纸厂总排水量约 3%~8%，占造纸厂废水有机污染物的 80%~95%。由于碱法化学浆的黑液浓度极大、含有毒物和高比例的难降解物质等特点，黑液治理的难度很大。

目前，对于碱法纸浆黑液通常采用传统的碱回收工艺进行处理，它所存在的问题是：其一，工艺投资大、运行成本高，规模小的企业无法承受；其二，废液提取率低；其三，纸浆黑液固形物浓度低，硅和细小纤维含量高、粘度大、蒸发时易结垢，所以浓缩困难；其四，纸浆黑液燃烧热值低，燃烧前必将进行蒸发浓缩，再喷送到用油加热的锅炉炉膛内进行燃烧，造成能源浪费，运行成本增加。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是：针对现有造纸黑液碱回收工艺存在的上述问题，提供一种利用锅炉烟道尾气治理造纸黑液的工艺，该工艺投资较小、运行成本较低、废液回收率高，而且综合利用效果好。

本发明的基本思路是：锅炉烟道尾气中存在有 CO_2 、 SO_3 、 SO_2 、 NO_x ($x=1, 2$) 等弱酸性气体，它们可以与黑液中的强碱发生中和反应，并在化学药品的作用下，可以使木质素在弱酸中析出，使 COD（化学需氧量）下降 45%-60%。因此，可以利用锅炉烟道尾气和加入添加剂来治理造纸黑液。

基于以上思路，解决上述问题的技术方案是：所提供的一种利用锅炉尾气治理造纸黑液的工艺步骤如下：

- 1) 预处理, 在过滤后的造纸黑液中加入用于磺化反应的添加剂, 进行充分混合;
- 2) 将锅炉烟道尾气和加入添加剂的造纸黑液通入反应塔, 常压下进行中和反应和磺化反应, 得到固液混合物;
- 3) 将固液混合物进行固液分离, 除去包括纤维、半纤维和胶质在内的固形有机物;
- 4) 利用锅炉的热量与步骤 3) 分离出的液形物质进行热交换, 浓缩、析出木质素磺酸钠;
- 5) 将步骤 4) 中剩余的液体进行液体净化。

上述步骤 1) 中加入的用于磺化反应的添加剂优选为: Na_2SO_3 和 HCHO 以及 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 、 KMnO_4 、 H_2O_2 、 NaClO 中的一种或几种的组合。加入的量应根据造纸黑液的碱性强弱决定, 只要保证造纸黑液中的木质素能够充分进行磺化反应即可。

步骤 5) 的液体净化可以是: 先将剩余的液体通入厌氧反应器, 反复循环, 进行一次净化; 再通入好氧反应器进行二次净化。

本发明应用循环逆流反应的方法, 将造纸厂生产用的锅炉尾部烟气内的二氧化硫、二氧化碳等来中和黑液内的碱, 促使有机及无机物沉淀, 黑液中的木素、单宁、长链脂肪酸、三萜烯等抑制厌氧反应的毒性物质, 在反应中得以降低, 使得造纸黑液有 90% 得到重复利用, 10% 的黑液达到排放标准。分离出来的木质素经过改性以后可作为黏胶剂、沥青改良剂、石油二次开采的表面活性剂等; 特别是本发明将造纸黑液浓缩、磺化和改性后可制成浓缩液体水煤浆添加剂, 该添加剂可与其它添加剂复配, 与煤粉混合制成高浓度水煤浆, 该水煤浆又可作为造纸厂的锅炉燃料。本发明在处理黑液的同时对造纸厂的锅炉烟气也进行了 CO_2 利用、脱硫处理和烟尘净化治理, 这种以污治污、以废治废的工艺投资小, 有很好的环保效益和经济效益。本发明的工艺简单, 反应流程链路短, 特别适用中小型纸浆厂的污水处理。

相对于现有的黑液浓缩燃烧法、酸析法等处理方法, 本发明不需要单独设置多效蒸发单元和燃烧单元, 减少了厌氧反应器的酸化预处理系统。

附图说明

图1 是本发明一个实施例的工艺流程图。

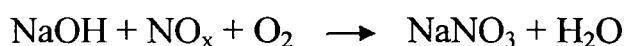
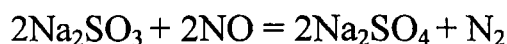
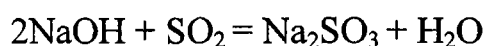
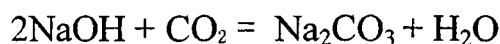
具体实施方式

以下结合图1对本发明的具体内容加以详细说明。

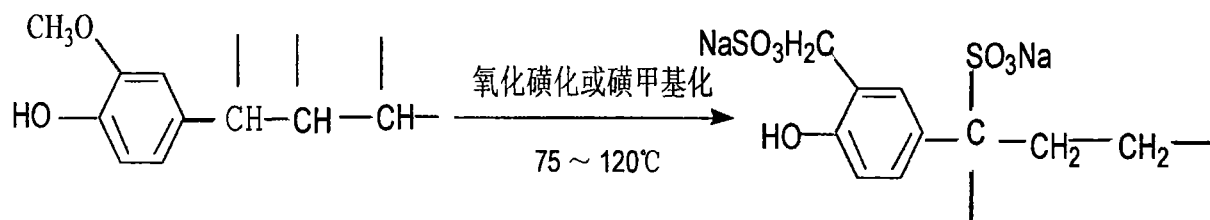
实施例一

1、取一定量的造纸黑液，其中木质素含量约占25%（质量分数），过滤后进入预处理器，向预处理器加入适量的添加剂，使其与造纸黑液充分混合。添加剂为 Na_2SO_3 、 HCHO 和 KMnO_4 ，它们分别占黑液质量的4.2%、1.4%和4.2%。

2、将预处理器中的混合液体加入中和反应塔，同时造纸厂锅炉的尾气以逆流的方式通入中和反应塔。锅炉尾气中含有 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 、 NO_x （ $x=1, 2$ ）等酸性气体以及烟尘、碳粒等，造纸黑液的主要成分为：木质素、纤维素、半纤维素等，其无机物主要为 NaOH 、 Na_2SO_4 等，是一种强碱性混合液。常压下在中和反应塔内造纸黑液与锅炉尾气相互作用，主要发生以下反应：



由于黑液中加入了添加剂，在 $75 \sim 120^\circ\text{C}$ 的温度下（锅炉尾气本身的温度），造纸黑液中的木质素在中和反应塔内会发生改性反应（即磺化反应），其反应如下：



经上述反应后混合液的pH值减小，所产生的气体从中和反应塔排出，所得到的固液混合物采用固液分离器进行分离，纤维素、半纤维素以及一些固

形有机物沉淀出来。

3、利用锅炉的热量与液体进行热交换,通过雾化干燥器加热、浓缩液体,木质素磺酸钠被析出。

4、从雾化干燥器蒸出的液体进入厌氧反应器反复循环,进行一次净化,产生的 CH_4 等气体排出处理;最后再进入好氧反应器进行生物分解。经过厌氧反应和好氧反应后,绝大多数的液体(约 90%左右)实现了净化处理,可以再次利用;但还有一小部分液体(约 10%左右)虽不能完全净化,但已符合排放标准。

经检测,本实例综合治理造纸黑液和锅炉烟尘排放的主要技术指标如下:

排放物的 COD(化学需氧量) $\leq 300\text{mg/L}$, BOD(生化需氧量) $\leq 100\text{ mg/L}$, SS(悬浮物) $\leq 100\text{ mg/L}$; 二次净化水的 PH 值 6.0~9.0; 锅炉烟尘排放小于 80mg/Nm^3 ; SO_2 排放小于 100mg/Nm^3 ; 节约水资源约 90%。

实施例二

工艺过程与实施例一相同,其中步骤1)中所加入的添加剂为: Na_2SO_3 、 HCHO 和 H_2O_2 ,它们分别占黑液质量的4.2 %、1.2%和2%。

实施例三

工艺过程与实施例一相同,其中步骤1)中所加入的添加剂为: Na_2SO_3 、 HCHO 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 和 NaClO 、,它们分别占黑液质量的4.2 %、1.2%、3.6%和2.5%。

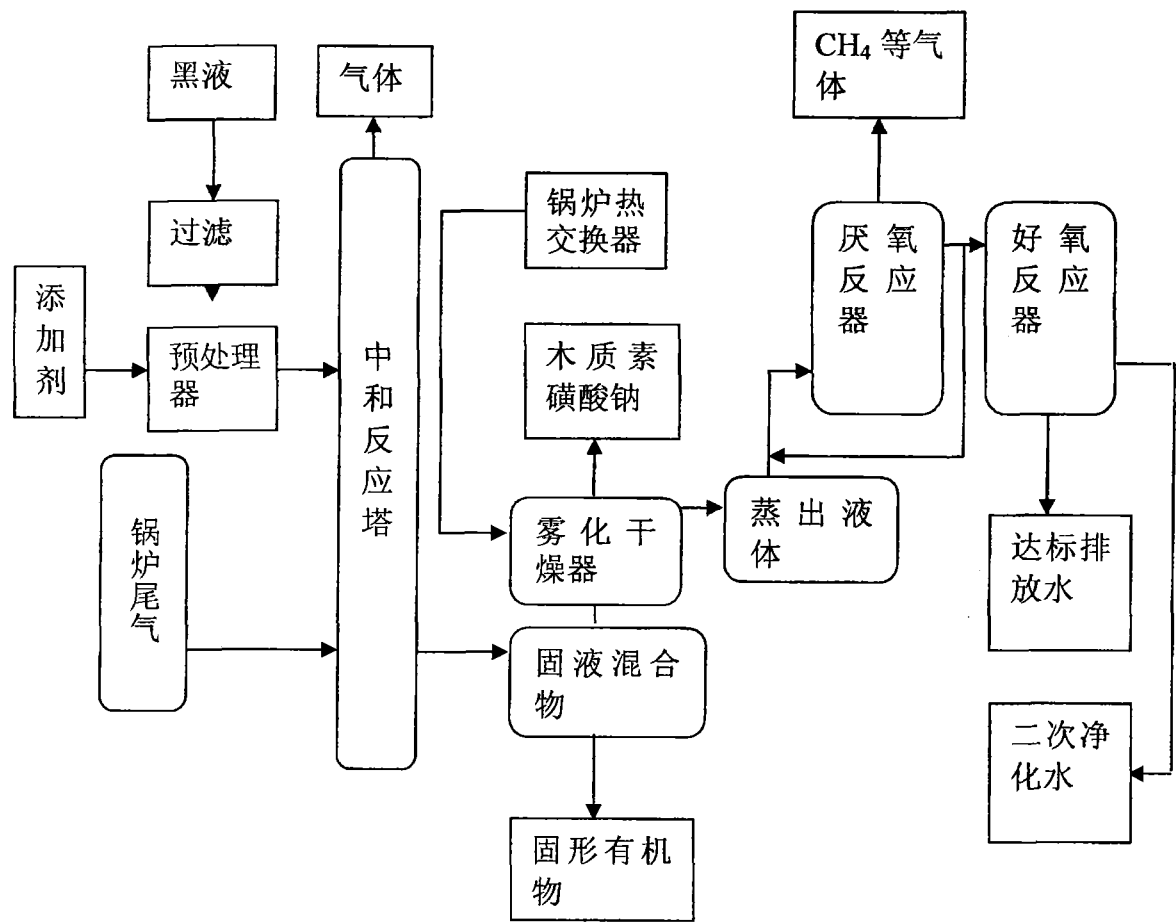


图 1