

# 制浆造纸黑液结垢组成及静态蒸发规律研究

梅徐一<sup>1</sup>, 陈纪阳<sup>1</sup>, 聂恒<sup>1</sup>, 徐阳<sup>2</sup>, 王修武<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明

<sup>2</sup>国家石油天然气管网集团有限公司云南分公司, 云南 昆明

收稿日期: 2026年1月14日; 录用日期: 2026年2月14日; 发布日期: 2026年3月5日

## 摘要

制浆造纸黑液蒸发过程中的结垢问题严重制约着其蒸发系统的稳定运行和能效的提升。为研究其静态蒸发规律及结垢组成, 本文采用X射线衍射与滴定法相结合的方法, 在明确制浆造纸黑液结垢组成的基础上, 通过静态蒸发实验系统开展了蒸发规律分析。研究表明, 制浆造纸黑液结垢产物主要为碳酸钠和硫酸钠构成的无机盐, 其质量分数分别为1.69%和0.54%, 测定结果的相对标准偏差分别为1.54%、3.55%; 在80℃、100℃和120℃工况下黑液静态蒸发过程呈现出明显的三段式变化, 蒸发初期速率较快, 分别接近于11 g/h、15 g/h、25 g/h, 随着水分大量蒸发, 蒸发速率降至5 g/h, 最后由于黑液中大量结垢析出, 其蒸发速率以小于0.1 g/h的速率变化。基于此, 构建了考虑残余质量的黑液静态蒸发预测数学模型, 利用90℃、110℃工况下的蒸发数据进行模型检验, 其平均相对误差分别为1.6%、2.0%, 满足工程精度要求。研究结果可为制浆造纸黑液流动过程中结垢的预测及有效预防提供一定的参考依据。

## 关键词

黑液结垢组成, 静态蒸发速率, 蒸发数学模型

# Study on Scaling Composition and Static Evaporation Regularity of Pulping and Papermaking Black Liquor

Xuyi Mei<sup>1</sup>, Jiyang Chen<sup>1</sup>, Heng Nie<sup>1</sup>, Yang Xu<sup>2</sup>, Xiuwu Wang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

<sup>2</sup>Yunnan Branch of PipeChina, Kunming Yunnan

Received: January 14, 2026; accepted: February 14, 2026; published: March 5, 2026

\*通讯作者。

文章引用: 梅徐一, 陈纪阳, 聂恒, 徐阳, 王修武. 制浆造纸黑液结垢组成及静态蒸发规律研究[J]. 石油天然气学报, 2026, 48(1): 68-79. DOI: 10.12677/jogt.2026.481009

## Abstract

Scaling during the evaporation of pulping black liquor severely restricts the stable operation and energy efficiency of evaporation systems. To investigate the static evaporation regularity and scaling composition of pulping black liquor, this study combines X-ray diffraction characterization with titration analysis. On the basis of identifying the scaling composition, systematic static evaporation experiments were conducted to analyze the evaporation regularities. The results indicate that the primary inorganic components of black liquor scale are sodium carbonate and sodium sulfate, with mass fractions of 1.69% and 0.54%, respectively. The relative standard deviations of the measurements are 1.54% and 3.55%, confirming good analytical reliability. Under operating temperatures of 80°C, 100°C, and 120°C, the static evaporation process of black liquor exhibits a distinct three-stage variation. The initial evaporation rates are relatively high, reaching approximately 11 g/h, 15 g/h, and 25 g/h, respectively. As a large amount of water evaporates, the evaporation rate decreases to approximately 5 g/h. Finally, due to the extensive scaling precipitation in the black liquor, the evaporation rate changes at a rate of less than 0.1 g/h. Based on these observations, a predictive mathematical model for the static evaporation of black liquor incorporating residual mass was established. The model was validated using evaporation data obtained at 90°C and 110°C, yielding average relative errors of 1.6% and 2.0%, respectively, satisfying engineering accuracy requirements. The research results can provide a certain reference basis for predicting and effectively preventing scaling during the flow process of pulping and papermaking black liquor.

## Keywords

Composition of Black Liquor Scaling, Static Evaporation Rate, Evaporation Mathematical Model

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

制浆造纸黑液是制浆过程中的核心副产物，其化学需氧量负荷占制浆废水总量的 90% 以上，同时富含木质素及多种钠盐等可回收资源。通过蒸发浓缩实现黑液化学品回收与热能利用，是制浆造纸行业实现清洁生产与资源循环的关键技术路径[1]-[3]。对于多效蒸发系统中，随着黑液浓度不断升高，碳酸钠、硫酸钠及草酸钠等无机盐易因超过溶解度极限而结晶析出，其形成的致密结垢层会显著地降低蒸发器的传热性能，使蒸发速率下降，增加能耗，成为制约静态蒸发技术高效应用的主要瓶颈[4]。因此，研究黑液静态蒸发速率的变化规律及结垢特性对于提升蒸发效率和优化运行工况具有重要意义。

对于黑液蒸发与结垢问题，国外研究主要集中于结垢机理及其抑制方法。Frederick 和 Euhus [4] 指出黑液蒸发过程中主要结垢类型为碳酸钠和硫酸钠复盐，并提出通过调控悬浮晶体浓度和操作温差减缓结垢的方法，但未针对静态蒸发条件下蒸发速率的变化进行系统分析。Karlsson [5]-[7] 系统分析了工业蒸发器运行数据，评估了钠盐结垢的形成条件及其对蒸发系统的影响，并指出体相晶体的存在可在一定程度上削弱结垢强度，但相关结论尚未在静态蒸发工况下得到验证。

Khafhafera [8] [9] 明确了草酸钠及多种钠盐在黑液中的溶解度特性以及温度和总钠含量对结垢阈值的影响规律，但未将其与静态蒸发速率的演化过程相联系。Fatemi [10] 基于夹带流反应器建立了黑液结垢倾向的表征方法，证实结垢行为与颗粒含碳量、液体含量及粒径分布密切相关，但该研究未将结垢表征

与静态蒸发速率调控相结合。Nwaeri [11] [12] 针对钠盐结垢进行研究, 发现油酸、妥尔油盐水等添加剂能通过改变其无机盐成核条件和晶体形貌减缓钠盐结垢的生成, 但未进一步分析其对蒸发速率的间接影响。

在工艺与工程层面, Cantrell 和 Straka [13] 探讨了黑液蒸发器效数升级对蒸发效率的影响, Kim [14] 和 Variny [15] 提出了机械蒸汽再压缩辅助蒸发工艺以提升系统能效, 为不同黑液蒸发器工艺方面提供了新的思路。Karlsson [16] 研究了钠盐结垢在降膜蒸发器中的溶解速率, 为结垢清洗提供了依据。Chai [17] 对黑液中非挥发性组分进行了分析, Singh [18] [19] 系统研究了 pH、温度及固含量对黑液流变特性的影响, 并建立了红外加热条件下黑液蒸发的数学模型, 但其与常规静态蒸发工况存在差异。

国内研究方面, 刘贤淼 [20] 通过元素分析和 X 射线衍射表征明确了黑液中 Na、K、S 等元素及无机盐组成, 但未对静态蒸发速率进行系统量化。张磊 [21] 针对麻浆黑液蒸发干燥过程优化了工艺参数, 分析了温度和进料速率对干燥效果的影响, 但对静态蒸发速率变化机制及结垢影响缺乏深入探讨。李雪 [22] 基于多效蒸发原理建立了工艺计算模型, 优化了各效操作参数, 但其研究对象为流动蒸发体系, 未考虑静态蒸发条件下蒸发行为的影响。贾原媛 [23] 则针对三相循环流化床黑液蒸发器的防垢和强化传热开展了系统研究。位红卫 [24] 对碳酸钠和硫酸钠混合盐的结晶行为进行了实验研究, 为理解黑液中无机盐析出提供了参考。

现有研究普遍存在结垢研究与静态蒸发速率分析相对分离的问题, 同时对静态蒸发过程中速率变化规律及其与结垢关系的研究仍明显不足。基于此以工厂实际制浆造纸黑液为研究对象, 明确黑液结垢组成的基础上, 围绕静态蒸发速率开展系统研究。通过设计不同温度条件下的黑液静态蒸发实验, 并结合 XRD 等手段对蒸发结垢的组成组分进行表征, 观察黑液静态蒸发现象, 分析黑液静态蒸发速率的变化规律, 并建立反映静态蒸发现象的数学模型。本文旨在通过黑液静态蒸发实验建立黑液静态蒸发的数学模型, 实现对黑液静态蒸发质量随时间变化的预测与分析, 为后续流动过程中的蒸发、结垢规律提供理论依据及精准预测。

## 2. 组成分析及静态蒸发实验设计

### 2.1. 黑液组成分析

黑液的化学组成对其蒸发行为及结垢速率具有显著影响, 为明确黑液静态蒸发过程中蒸发速率变化及结垢形成的内在机理, 对静态蒸发实验后获得的结垢样品及其煅烧后的颗粒进行 X 射线衍射(XRD)分析, 所用黑液取自制浆造纸生产过程中蒸发系统的现场运行工段, 取样过程中采用耐碱密封容器, 避免空气中水分蒸发及杂质影响样品, 实验前将样品充分混匀后进行取用。

将一定质量的黑液置于耐高温容器中, 在设定温度条件下于水浴锅中进行静态蒸发。蒸发结束后, 从容器内壁及底部收集形成的结垢样品。

考虑到黑液中有有机物与无机盐的影响, 将黑液结垢样品以两种方式进行分析, 第一种为静态蒸发后直接取用内壁及底部的原始结垢样品, 第二种为取用适量结垢后经 575℃ 高温煅烧处理后研磨的粉末状样品。煅烧过程用于去除结垢中的有机物成分, 从而明确无机盐的种类及特征。XRD 分析主要用于结垢中无机盐的定性分析, 而非精确定量, 其结果为后续针对主要结垢盐类的定量分析提供依据。

### 2.2. 黑液中碳酸钠和硫酸钠含量的滴定分析

基于 XRD 对黑液结垢晶相的分析, 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )以及氯化钾(KCl)是黑液静态蒸发结垢煅烧后的主要无机盐成分。虽然在结垢样品中检测到 KCl, 但由于其溶解度较高, 并且在蒸发浓缩过程中不易形成稳定沉积层, 主要选取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为黑液结垢的主要研究对象, 两种盐在黑液蒸发过程中溶解度变化显著, 是形成管道中黑液结垢的主要无机盐成分。

本文采用滴定法对原始黑液样品中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  这两种无机盐的含量进行分析。实验过程中, 取定量体积的黑液样品, 加入足量的滴定试剂进行操作, 并通过酸碱检测仪确保离子完全沉淀, 根据沉淀量计算样品中目标无机盐的含量, 该方法可为后续静态蒸发实验及结垢分析提供定量依据。

### 2.3. 黑液静态蒸发实验

通常, 开展静态蒸发实验主要是采用恒温加热方式, 结合黑液的组成分析发现, 其主要成分为水分, 针对实际工程中其蒸发温度为  $80^\circ\text{C}$  到  $120^\circ\text{C}$  的范围, 设计对应温度范围内恒温静态蒸发。实验过程中将一定初始质量的黑液置于开放容器中自然蒸发, 并且不施加任何外部气流或搅拌, 突出温度和溶液本身组成对蒸发的影响。通过设置不同初始质量和不同的温度条件, 研究黑液在不同工况下的静态蒸发特征。

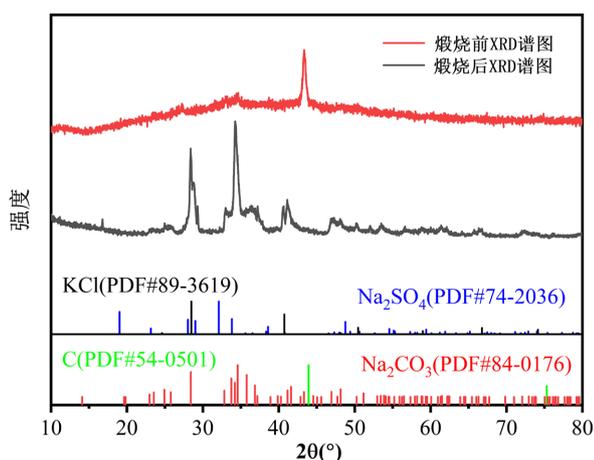
在蒸发过程中定时测量黑液质量变化, 获得黑液质量随时间变化的数据。同时, 对蒸发过程中容器内壁及底部的结垢形态进行观察, 记录结垢出现的时间及其随蒸发过程的变化特征。

通过对黑液静态蒸发的研究, 可以明确黑液中水分蒸发速率与无机盐浓缩速率之间的关系, 从而判断  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  何时达到过饱和状态并开始析出结晶, 该过程是结垢形成的前提条件, 并为后续黑液静态蒸发速率模型的建立与验证提供可靠的实验依据。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 黑液组成分析

黑液的组成对其静态蒸发速率及结垢具有显著影响, 通过多次的黑液结垢成分 XRD 表征结果(如图 1)分析发现, 黑液结垢中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及  $\text{KCl}$  为其主要无机盐组成。



**Figure 1.** XRD patterns of black liquor scaling before and after calcination under static evaporation conditions

**图 1.** 黑液静态蒸发后结垢煅烧前后的 XRD 谱图

结合黑液的组成特点, 黑液煅烧前结垢中含有较多的有机物成分, 这些有机物在蒸发浓缩过程中易发生黏附和聚集, 并包覆无机盐晶体, 从而导致 XRD 衍射峰弱化。表征结果显示(图 1 中的红线谱图), 煅烧前的 XRD 谱图整体衍射峰强度较弱, 特征晶峰不够清晰, 这表明黑液蒸发后的结垢中含有大量无定形或低结晶度物质, 对无机盐晶相的衍射信号产生了明显的屏蔽作用。无机盐的结晶作为黑液结垢的主要因素, 而有机物在黑液蒸发中主要起到变黏以及吸附的作用, 其对黑液结垢的产生有影响但无决定性作用, 因此, 单独对黑液蒸发后结垢进行 XRD 分析难以准确识别其中的无机盐种类。

为进一步明确结垢中的无机盐组成,对黑液蒸发后的结垢样品以 575℃进行高温煅烧处理去除有机物,结果如图 1 中的黑线谱图,与煅烧前的黑液结垢对比,煅烧后结垢的衍射峰显著增强,背景信号明显降低,晶相特征更加清晰。通过对衍射峰位置的比对,煅烧后结垢样品中存在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  以及  $\text{KCl}$  的特征衍射峰。由于  $\text{KCl}$  的溶解度非常高并且受温度影响较弱,  $\text{KCl}$  并不容易产生结晶沉积形成结垢,并且其在黑液中的成分较少,因此可以表明形成黑液蒸发结垢的无机盐主要由  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  构成。

### 3.2. 黑液结垢主要无机盐的静态滴定结果分析

基于 XRD 对黑液结垢晶相的分析,碳酸钠和硫酸钠为黑液结垢的主要无机盐组分,如 3.1。通过对黑液的滴定分析,进行黑液中碳酸钠和硫酸钠组成的进一步确认,详尽结果如表 1,为 20 ml 黑液中碳酸钠和硫酸钠的含量测定结果。

**Table 1.** Mass of 20 ml black liquor containing sodium sulfate and sodium carbonate  
**表 1.** 20 ml 黑液硫酸钠和碳酸钠质量

质量	第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组
黑液质量/g	19.165	19.085	19.238	19.21	19.151	19.217
碳酸钠质量/g	0.326	0.32	0.331	0.33	0.319	0.323
硫酸钠质量/g	0.101	0.103	0.11	0.106	0.1	0.105

通过六组重复实验,对表 1 中碳酸钠和硫酸钠的质量数据进行相对标准偏差(RSD)计算。碳酸钠的平均值为 0.325 g,标准差为 0.005,相对标准偏差为 1.54%。硫酸钠的平均值为 0.104 g,标准差为 0.0037,相对标准偏差为 3.55%。二者相对标准偏差均小于 5%,实验误差较小,表明测定的碳酸钠和硫酸钠的含量较为精准,综合分析表明,黑液中碳酸钠的质量分数为 1.69%,硫酸钠的质量分数为 0.54%。

### 3.3. 黑液静态蒸发速率及结垢特征结果分析

#### 3.3.1. 黑液静态蒸发过程中的形貌演化特征研究

以黑液结垢的组成以及黑液中主要无机盐的含量为基础,如 3.1 和 3.2,研究黑液在静态蒸发过程中结垢行为的演化规律及其对蒸发速率变化的影响,本节在不同温度条件下开展黑液静态蒸发实验,重点分析蒸发过程中黑液宏观形貌变化、结垢形成特征,将黑液静态蒸发过程划分为自由蒸发阶段、浓缩结垢演化过渡阶段和残余质量受限阶段。

由于黑液中水分含量较高,黏度较小,蒸发过程主要受传热与水分扩散控制,此阶段内黑液质量随时间近似呈线性下降,蒸发速率维持在较高数值,且在短时间内变化幅度较小。不同温度下的曲线斜率差异主要来源于温度的影响,液面仅存在一层较薄的表面膜,对实际蒸发影响较小。随着温度由 80℃提升至 120℃,单位时间内黑液质量损失增大,说明此时温度是影响蒸发初期速率的主导因素,如图 2,此时为黑液自由蒸发阶段。

随着蒸发的持续进行,黑液表面开始变粘稠,液面开始由流动状态向黏稠状态转变,此时黑液表面生成较厚的膜状结垢,其边缘开始贴附于容器壁,影响黑液的蒸发速率,如图 3(a),为黑液浓缩结垢演化过渡阶段的前期。随后黑液继续蒸发,其表面膜不断加厚并趋于致密,呈现出更为致密的纹理,粘稠度更高,流动性更低,黑液中的无机盐开始结晶生成结垢,影响黑液的蒸发,逐渐形成至图 3(b)形貌,此时为黑液浓缩结垢演化过渡阶段的后期。



Figure 2. Black liquor free evaporation stage  
图 2. 黑液自由蒸发阶段

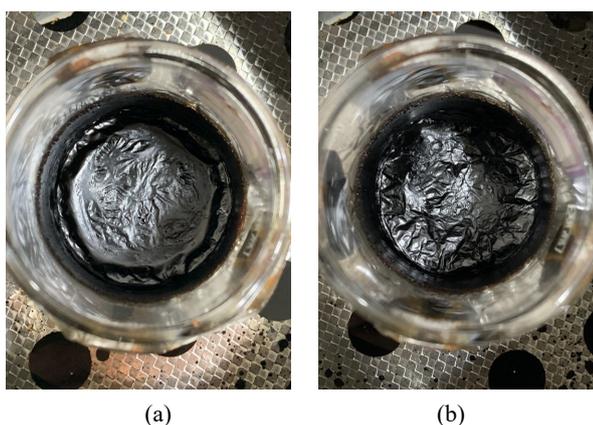


Figure 3. Transition stage of scale formation during black liquor concentration  
图 3. 黑液浓缩结垢演化过渡阶段

当黑液中大量无机盐已经超过溶解度极限，在器壁或表面析出并形成较为坚硬的结垢层，黑液表面形成密集褶皱，完全失去流动性，此时黑液质量变化趋于平缓，曲线逐渐接近稳定残余质量，如图 4 为黑液残余质量受限阶段。体系中存在不可进一步蒸发的残余物质，该残余质量在不同初始黑液量下存在明显差异，说明残余质量不仅与溶液组成有关，还受到初始质量的显著影响。



Figure 4. Stage of limited residual quality of black liquor  
图 4. 黑液残余质量受限阶段

### 3.3.2. 黑液静态蒸发速率以及质量变化规律分析

基于黑液静态蒸发三个蒸发阶段的演化过程,如 3.3.1,在 80℃、100℃和 120℃条件下,对黑液进行静态蒸发实验,记录蒸发过程中黑液质量随时间的变化情况。

在不同温度条件下,黑液质量以及黑液蒸发速率随时间的变化均呈现出明显的非线性衰减特征,在黑液自由蒸发阶段,各温度条件下质量变化速率较快,表现出近似线性的下降趋势,此时黑液蒸发速率也呈现出较高的数值,但不同温度下蒸发速率存在显著差异,黑液蒸发温度越高,黑液的蒸发速率越大,80℃、100℃和 120℃下黑液的蒸发速率分别接近于 11 g/h、15 g/h、25 g/h。如图 5 为黑液在 80℃、100℃和 120℃条件下的质量以及蒸发速率随时间变化的曲线。

随着蒸发时间的延长,在黑液蒸发速率于 5 g/h 时进入浓缩结垢演化过渡阶段,黑液质量下降速率逐渐减缓,以近似反曲线的趋势蒸发至末期,并且如图 5(c)在高温条件下,该趋势更加明显。最后蒸发进入黑液残余质量受限阶段,此时黑液质量逐渐趋于平缓,接近于残余质量,如图 5(a)和图 5(b),二者为不同初始质量黑液的蒸发过程,图 5(a)在初始质量更高的条件下,黑液残余质量也越高,此时三种温度下黑液的蒸发速率均小于 0.1 g/h。

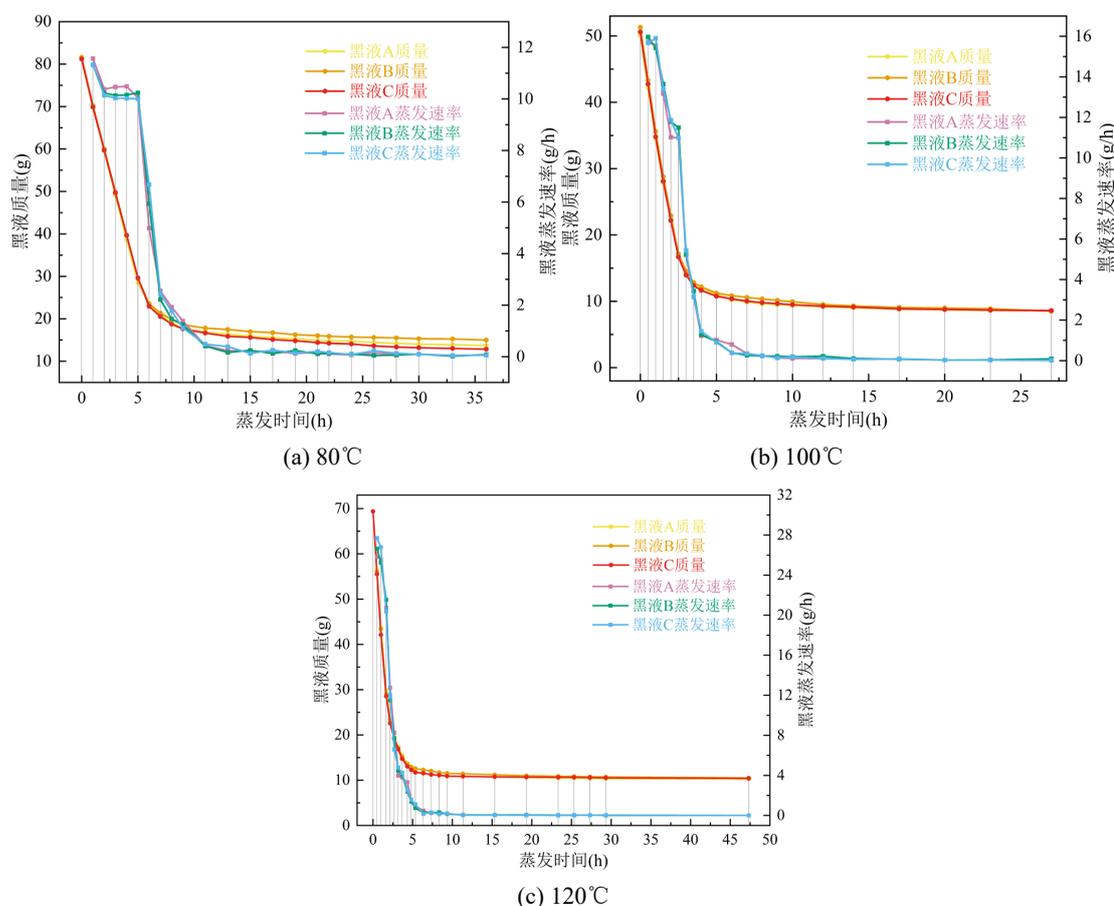


Figure 5. Graph of black liquor quality and evaporation rate changes over time at 80°C, 100°C, and 120°C

图 5. 80℃、100℃、120℃下黑液质量以及蒸发速率随时间变化图

### 3.4. 黑液静态蒸发数学模型的建立与分析

黑液静态蒸发过程表现出显著的阶段性特征,其蒸发速率的变化与黑液形貌演化、黏度增长及结垢

形成过程关联,如 3.2 与 3.3 黑液蒸发现象及规律的分析。针对其阶段性特征,建立考虑残余质量的黑液静态蒸发数学模型,以分析不同阶段黑液的蒸发过程,并基于上述实验结果,并对模型的适用性和预测能力进行验证。

### 3.4.1. 模型建立

黑液静态蒸发质量以指数形式的变化,并考虑到黑液蒸发的残余质量,如图 5 黑液质量随时间变化的趋势,作出如下合理假设:蒸发过程中水分不断减少,溶质不挥发;黑液中存在不可蒸发的残余质量,残余质量受初始黑液质量影响;温度对蒸发速率具有显著影响。

基于假设,并通过质量时间变化曲线引入与初始黑液质量相关的残余质量项,考虑温度对黑液蒸发的影响,黑液质量随时间的变化可表示为(1)指数模型:

$$m(t, T, m_0) = m_r(m_0) + [m_0 - m_r(m_0)] \exp[-k(T)t] \quad (1)$$

其中:

$m(t, T, m_0)$ : 时间  $t$  的黑液质量(g);

$m_0$ : 初始黑液质量(g);

$m_r(m_0)$ : 不可蒸发残余质量(g);

$k(T)$ : 蒸发系数( $h^{-1}$ );

$t$ : 蒸发时间(h)。

在实验温度下不同初始黑液质量下的最终残余质量存在明显差异,考虑到初始质量越大,最终残余质量越高的数值关系,将不可蒸发残余质量表示为初始黑液质量的线性函数,如(2):

$$m_r = \alpha m_0 + \beta \quad (2)$$

其中:

$\alpha$ : 不可蒸发质量比例系数

$\beta$ : 与溶液组成相关的常数项。

考虑到不同温度对黑液蒸发速率的影响,引入蒸发系数,蒸发系数  $k(T)$  采用指数型关系,如(3):

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

其中:

$k_0$ : 指前因子( $h^{-1}$ );

$E_a$ : 表观蒸发活化能( $J \cdot mol^{-1}$ );

$R$ : 气体常数,  $8.314(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ ;

$T$ : 绝对温度(K)。

对上述假设搭建的质量变化模型,根据 3.3.2 的实验数据进行非线性回归,得到对应的  $k(T)$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ ,得出公式模型如(4):

$$m(t, T, m_0) = 0.1607m_0 + 0.8393m_0 \exp[-0.027 \exp(0.0264)t] \quad (4)$$

该模型拟合采用决定系数  $R^2$  进行评价,通过本研究中对  $80^\circ C$ 、 $100^\circ C$  和  $120^\circ C$  的实验数据与模型的拟合并计算决定系数  $R^2$ ,得出各温度条件下实验模型与蒸发速率模型的  $R^2$  均大于 0.90,表明模型具有较好的拟合度,拟合曲线如下图 6:

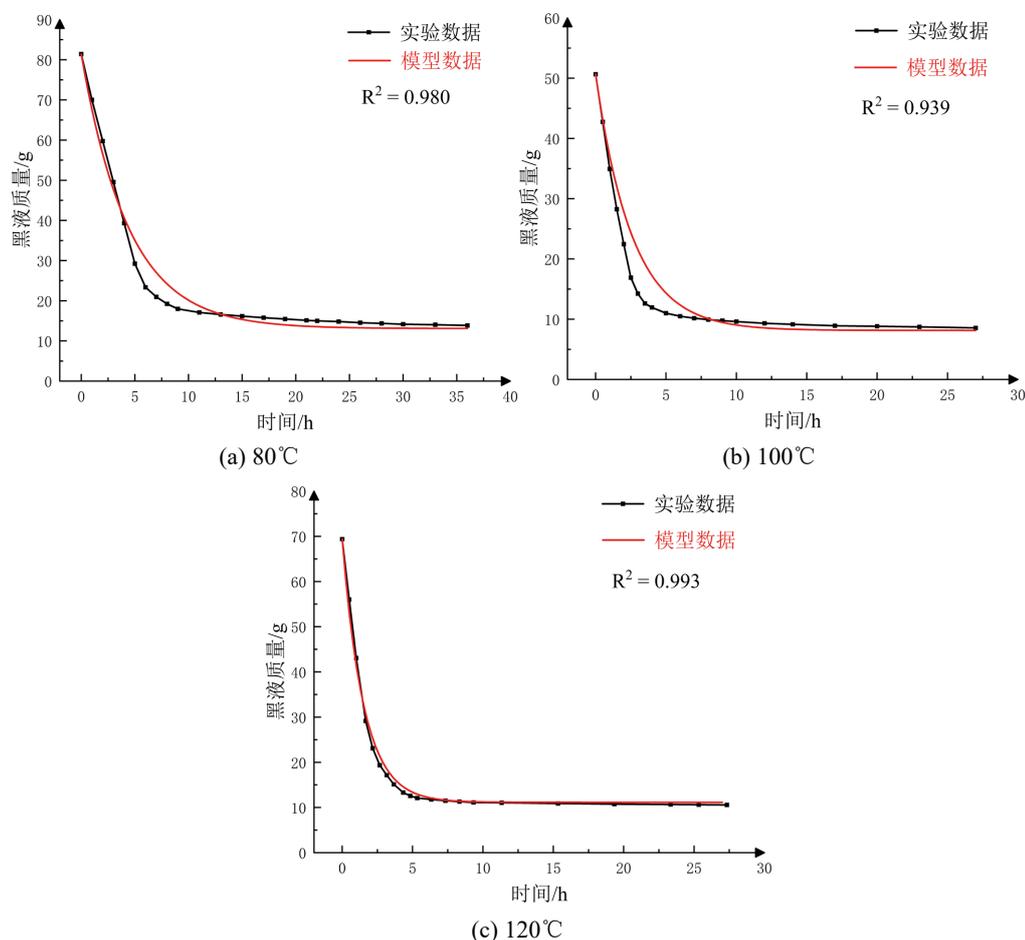


Figure 6. Experimental data and model fitting plots at 80°C, 100°C, and 120°C

图 6. 80°C、100°C、120°C 下实验数据与模型拟合图

### 3.4.2. 模型检验

基于获得的黑液质量模型，如 3.4.1，对 90°C、110°C 下的黑液静态蒸发现象进行预测分析，计算后与实际数据进行对比，并进行相对误差分析，数据如表 2。虽然一定时间内相对误差较高，但考虑到黑液蒸发模型预测整体蒸发趋势，为评估整体数据的精度，得到平均相对误差分别为 1.6%、2.0%，平均相对误差均小于 5%，验证了模型在 80°C 到 120°C 温度区间的准确性。

Table 2. Comparison of actual and predicted black liquor quality at 90°C and 110°C for different durations

表 2. 90°C、110°C 不同时间时黑液实际质量与预测质量对比

90°C 时间/h	实际质量/g	预测质量/g	相对误差/%	110°C 时间/h	实际质量/g	预测质量/g	相对误差/%
0	79.718	79.718	0.0	0	71.115	71.115	0.0
0.5	73.031	70.514	3.4	0.5	60.039	57.866	3.6
1	66.711	62.576	6.2	1	48.997	47.558	2.9
1.5	60.505	55.730	7.9	1.75	35.837	36.222	-1.1
2	54.440	49.825	8.5	2.5	24.267	28.443	-17.2
2.5	48.183	44.733	7.2	3	20.789	24.666	-18.7

续表

3	42.454	40.342	5.0	4	17.547	19.441	-10.8
4	32.072	33.288	-3.8	5	16.110	16.279	-1.0
5	24.261	28.042	-15.6	6	15.189	14.364	5.4
6	21.051	24.139	-14.7	7	14.532	13.205	9.1
7	19.179	21.237	-10.7	8	14.064	12.504	11.1
8	18.164	19.078	-5.0	9	13.664	12.079	11.6
9	17.370	17.472	0.6	10	13.343	11.822	11.4
10	16.699	16.278	2.5	11	13.135	11.667	11.2
11	16.159	15.390	4.8	13	12.925	11.515	10.9
12	15.788	14.729	6.7	17	12.416	11.440	7.9
16	14.822	13.398	9.6	21	11.942	11.430	4.3
21	13.979	12.945	7.4	23	11.616	11.429	1.6
23	13.735	12.885	6.2	25	11.472	11.428	0.4
27	13.441	12.834	4.5	27	11.399	11.428	-0.3
30	13.264	12.820	3.3	29	11.283	11.428	-1.3

构建的黑液质量模型是在实验条件下得到的经验模型，能够较好反映 80℃到 120℃之间黑液静态蒸发过程中质量随时间变化的整体规律。该模型参数具有明确物理意义，其残余质量项反映了结垢与不可蒸发物质的存在，温度影响通过蒸发系数体现，模型形式简洁，参数可由实验直接获得，适合用于一定温度范围内的工程预测。但同时，当黑液在蒸发后期结垢极为严重或溶液组成发生显著变化时，模型预测精度可能受到一定影响，仍需在更宽工况范围内进一步修正和完善。

## 4. 结论与展望

### 4.1. 结论

为研究制浆造纸黑液静态蒸发现象及结垢组成，本文采用 X 射线衍射、滴定法以及静态蒸发实验的方法，并在此基础上建立了静态蒸发速率预测模型，得到如下结论：

XRD 表征结果表明，黑液静态蒸发结垢主要由碳酸钠和硫酸钠构成，二者为黑液蒸发结垢的主要无机盐成分。化学滴定分析结果显示，黑液中碳酸钠和硫酸钠的质量分数分别约为 1.69%和 0.54%，测定结果的相对标准偏差分别为 1.54%、3.55%。

静态蒸发实验结果表明，在 80 到 120℃温度范围内，黑液蒸发过程具有显著的阶段性特征，可明确划分为自由蒸发阶段、浓缩结垢演化过渡阶段及残余质量受限阶段。自由蒸发阶段黑液蒸发速率维持在较高数值，80℃、100℃、120℃时黑液的蒸发速率分别为 11 g/h、15 g/h、25 g/h，随着水分大量蒸发，进入浓缩结垢演化过渡阶段，蒸发速率降至 5 g/h，最后由于黑液中大量结垢析出，进入残余质量受限阶段，其蒸发速率以小于 0.1 g/h 的速率变化，接近稳定残余质量。

基于黑液静态蒸发实验数据，构建了考虑时间、温度及初始质量的黑液静态蒸发模型，80℃、100℃和 120℃条件范围内的  $R^2$  分别为 0.980、0.939、0.993，该模型能够较好描述黑液在静态蒸发过程中的质量变化规律，拟合效果较好。对 90℃和 110℃条件下的质量变化规律进行预测，将实验数据与模型数据进行平均相对误差分析，得到相对误差分别为 1.6%、2.0%，精度较高，可用于黑液静态蒸发速率的预测

与分析, 并为预测不同蒸发时间下黑液的结垢量提供科学的方法。

## 4.2. 展望

尽管本文对黑液静态蒸发规律进行了较为系统的研究, 但仍存在一定局限性。实验主要针对特定来源和组分范围内的黑液样品, 未系统考察黑液组成差异如无机盐比例对蒸发速率及结垢行为的影响, 而且黑液蒸发分析是基于恒温静态工况, 与管流过程中的实际生产工况存在一定差异, 流动过程更加复杂, 其结垢速率及特征有待进一步深入探讨分析。

未来研究可以通过系统改变黑液中无机盐的组成比例, 深入分析不同组分条件下黑液蒸发速率及结垢行为的差异规律, 或者引入动态蒸发条件, 研究流动状态对黑液蒸发及结垢形成的影响机制。通过上述研究, 可以为制浆造纸黑液蒸发过程的运行优化提供更加完善的理论依据。

## 参考文献

- [1] 杜强. 新形势下造纸行业存在的环境问题及环保要求分析[J]. 华东纸业, 2021, 51(6): 38-40.
- [2] 李博雅. 造纸行业存在的环境问题及环保新要求分析[J]. 中国造纸, 2022, 41(S1): 149-150.
- [3] Zhang, J., *et al.* (2021) Black Liquor Increases Methane Production from Excess Pulp and Paper Industry Sludge. *Chemosphere*, **280**, Article ID: 130665. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130665>
- [4] Frederick, W.J. and Euhus, D. (2015) A Practical Approach to Eliminating Rapid Sodium Carbonate-Sodium Sulfate Scaling in Black Liquor Concentrators. *TAPPI Journal*, **14**, 431-437. <https://doi.org/10.32964/tj14.7.431>
- [5] Karlsson, E. and Åkesjö, A. (2020) Sodium Salt Scaling in Black Liquor Evaporators and the Effects of the Addition of Tall Oil Brine. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, **36**, 1-20. <https://doi.org/10.1515/nppri-2020-0081>
- [6] Karlsson, E. (2020) Evaluation of Sodium Salt Scaling in Black Liquor Evaporators Using Existing Process Data. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, **35**, 516-532. <https://doi.org/10.1515/nppri-2020-0038>
- [7] Karlsson, E., Gourdon, M. and Vamling, L. (2017) The Effect of Bulk Crystals on Sodium Salt Scaling in Black Liquor Evaporators. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, **32**, 299-308. <https://doi.org/10.3183/nppri-2017-32-02-p299-308>
- [8] Khafhafera, A.N., Kung, J.J. and DeMartini, N. (2022) Solubility of Sodium Oxalate in Kraft Black Liquors Below 100°C. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **101**, 819-827. <https://doi.org/10.1002/cjce.24424>
- [9] Khafhafera, A.N. (2023) Solubility of Sodium Salts in Kraft Black Liquor and the Impact on Evaporator Fouling. Ph.D. Thesis, University of Toronto (Canada).
- [10] Fatemi, M. (2001) An Experimental Method for Characterizing Black Liquor Fouling Tendency. Master's Thesis, University of Toronto.
- [11] Nwaeri, M. and DeMartini, N. (2021) Effect of Resin and Fatty Acids on Sodium Salt Fouling. *Chemical Engineering Science*, **246**, Article ID: 116989. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116989>
- [12] Nwaeri, M. (2021) Effect of Resin and Fatty Acids on Sodium Salt Scaling. Master's Thesis, University of Toronto (Canada).
- [13] Cantrell, J. and Straka, J. (2023) Black Liquor Evaporators Upgrade—How Many Effects? *TAPPI Journal*, **22**, 247-256. <https://doi.org/10.32964/tj22.4.247>
- [14] Kim, Y., Lim, J., Cho, H. and Kim, J. (2021) Novel Mechanical Vapor Recompression-Assisted Evaporation Process for Improving Energy Efficiency in Pulp and Paper Industry. *International Journal of Energy Research*, **46**, 3409-3427. <https://doi.org/10.1002/er.7390>
- [15] Variny, M. (2023) Enhancing the Energy Efficiency of a Black Liquor Evaporation Plant by Mechanical Vapor Recompression Integration. *Engineering Proceedings*, **37**, Article 50. <https://doi.org/10.3390/ecp2023-14735>
- [16] Karlsson, E., Broberg, A., Kesj, A., *et al.* (2013) Dissolution Rate of Sodium Salt Scales in Falling Film Evaporators. *Conference Proceeding, Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, Budapest, 9-14 June 2013, 108-115.
- [17] Chai, X., Luo, Q. and Zhu, J.Y. (2001) Analysis of Nonvolatile Species in a Complex Matrix by Headspace Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **909**, 249-257. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)01085-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)01085-2)
- [18] Singh, S.P., Jawaid, M., Yadav, B. and Sarmin, S.N. (2021) Effect of Ph, Temperature, and Solids Content on Rheological Properties of Wheat Straw Black Liquor. *Biomass Conversion and Biorefinery*, **13**, 10865-10875. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01863-6>

- 
- [19] Singh, S.P., Jawaid, M., Yadav, B. and Abu Bakar, M.S. (2021) Mathematical Modelling of Infra-Red Evaporation Characteristics of Wheat Straw Black Liquor. *Pertanika Journal of Science and Technology*, **29**, 2845-2862. <https://doi.org/10.47836/pjst.29.4.33>
- [20] 刘贤淼, 张俊逸, 张波, 等. 制浆黑液成分及蒸发特性研究[J]. 中国造纸学报, 2018, 33(2): 35-39.
- [21] 张磊. 麻浆黑液的蒸发干燥工艺应用[J]. 黑龙江造纸, 2020, 48(2): 44-46.
- [22] 李雪, 金猛. 制浆黑液多效蒸发的工艺计算[J]. 中华纸业, 2020, 41(22): 37-42.
- [23] 贾原媛. 三相循环流化床麦草浆黑液蒸发器防, 除垢和强化传热研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2003.
- [24] 位红卫, 殷俊, 廖本仁. 碳酸钠和硫酸钠混合废盐冷冻分质结晶的试验研究[J]. 上海染料, 2023, 51(4): 1-6.