

草浆黑液半焦直接苛化水蒸气气化特性研究*

王贵金^{1,2} 袁洪友¹ 郭大亮¹ 周肇秋¹ 阴秀丽¹ 吴创之¹

(1. 中国科学院广州能源研究所可再生能源重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 采用管式炉在 750~900℃ 内进行了草浆黑液半焦水蒸气气化实验, 考察了温度、苛化剂 TiO₂ 对气体产物及固体产物的影响; 采用热重分析仪在 850℃ 下进行了半焦的水蒸气气化实验, 探究了 TiO₂ 对半焦热失重特性的影响。结果表明: 在 750~900℃ 内, TiO₂ 的添加使得气体产物中 CO₂ 增加约 5%、H₂ 减少约 5%, 碳转化率上升约 10%, 产气热值下降约 7%; TiO₂ 可避免气化过程中熔融物的生成; 随着温度的升高, 固体产物中无机盐的种类未发生变化; TiO₂ 与半焦中的 Na₂CO₃ 反应生成 Na₂O·nTiO₂, 与 Na₂SiO₃ 结合生成 Na₂TiSiO₃, 改变了元素 Na 与 Si 的存在形态。

关键词: 草浆黑液 碱回收 直接苛化 水蒸气气化

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)01-0150-05

引言

我国的原生纸浆中, 以麦草、竹子、芦苇、蔗渣等非木质纤维为原料的纸浆占有较大的比重。2010年, 我国非木质纤维制浆约占原生纸浆产量的 65%, 其中麦草制浆占非木质纤维制浆的 55% 以上^[1-2]。因草浆黑液黏度大、硅含量高, 使得草浆黑液运用传统的碱回收炉燃烧进行碱回收变得困难, 碱回收已成为制约草浆企业发展的瓶颈问题^[3]。传统碱回收替代工艺中, TiO₂ 直接苛化的黑液气化工艺是一种较有前景的工艺^[4]。该方面的研究主要采用硫酸盐木浆黑液作为原料, 考察的内容集中在热力学平衡计算^[5]、直接苛化动力学^[6-7]、硫的分布^[8-9]及苛化剂的循环效应^[10-11]等方面。关于硫酸盐木浆黑液 TiO₂ 直接苛化碱回收的理论研究已较为广泛^[12-13]。对草浆黑液而言, 其中硅含量较高, 化学组成与硫酸盐木浆黑液存在明显差异, 现有的 TiO₂ 直接苛化理论对草浆黑液的适应性尚不可知。因此有必要在前人关于硫酸盐木浆黑液 TiO₂

直接苛化气化工艺的基础上, 探索适合于草浆黑液原料的 TiO₂ 直接苛化气化工艺, 考察草浆黑液直接苛化气化技术的可行性。

基于上述目的, 本文以草浆黑液半焦为原料, 采用物理混合添加的方式, 对比研究草浆黑液半焦 TiO₂ 直接苛化水蒸气气化过程, 考察温度、苛化剂 TiO₂ 对气体产物及固体产物特性的影响; 同时, 采用热重分析技术, 探究苛化剂 TiO₂ 的添加对草浆黑液半焦水蒸气气化过程中热失重特性的影响。

1 实验

1.1 实验样品的制备与分析

实验采用的草浆黑液原料取自于新疆某造纸厂, 为干粉状态。实验前, 先将黑液固形物在 500℃ 下热解制成半焦 (Wheat straw black liquor char, BLC), 将制得的 BLC 粉碎至 120 目以下, 然后置于 105℃ 干燥箱中干燥至恒质量, 存放于干燥器中备用。其元素分析、工业分析及热值分析见表 1。

表 1 草浆黑液半焦基础分析
Tab.1 Fundamental analysis of BLC

元素分析/%								工业分析/%			低位发热量
C	H	N	Na	K	Cl	Si	O 与其他	灰分	挥发分	固定碳	/kJ·kg ⁻¹
26.93	4.42	0.30	26.18	3.05	4.20	5.39	29.53	61.61	13.28	25.11	6810

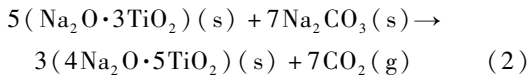
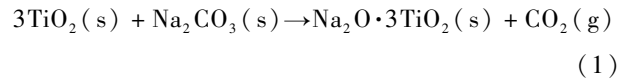
收稿日期: 2013-01-21 修回日期: 2013-02-22

* 国家自然科学基金资助项目(51176195)和“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAA09B03)

作者简介: 王贵金, 博士生, 主要从事制浆黑液热解气化研究, E-mail: wanggj@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 阴秀丽, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质热化学转化研究, E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

实验采用两种实验样品,一种为 BLC,另一种为 BLC 和 TiO_2 的混合物(记为 BLC^+)。BLC⁺ 由 BLC 和 TiO_2 按照脱碳反应的化学计量比混合。化学反应方程式^[5]为



通过以上化学反应方程式发现,当 Na_2O 与 TiO_2 的摩尔比为 4:5 时, Na_2CO_3 可以实现完全的脱碳反应。在此,依据 Na_2O 与 TiO_2 摩尔比 4:5,按照质量比 100:60(TiO_2 过量 5%)进行 BLC 与 TiO_2 的均匀混合,制备 BLC⁺ 供实验使用。

1.2 实验装置和实验程序

实验采用的管式炉流程如图 1 所示。实验中采用注射泵进行供水,流量设定为 1 mL/min。载气为 N_2 ,流量设定为 0.24 L/min。为保证气体的收集时间,反应时间设定为 8 min。温度分别设定为 750℃、800℃、850℃ 和 900℃。每次实验半焦用量为 1.50 ± 0.1 g。集气方式为排水法。将收集到的气体转移到气体取样袋中,采用 GC 气相色谱仪进行离线分析。反应的固体产物通过 XRD 和 SEM 进行定性分析。

热重分析仪器为德国 NETZSCH 公司生产的 STA449F3 型同步热分析仪。实验中采用 N_2 作为载气,流量为 20 mL/min;升温速率为 10℃/min;在温度到达 850℃ 之后开始通入水蒸气,流量设定为 5 mL/h;在 850℃ 下恒温气化 1 h。

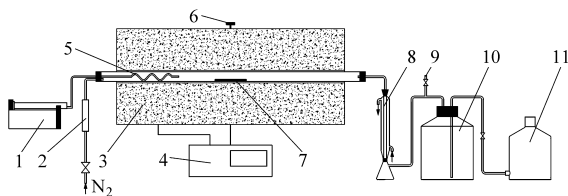


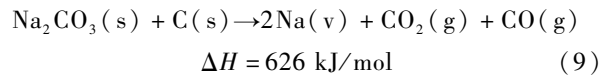
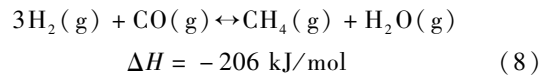
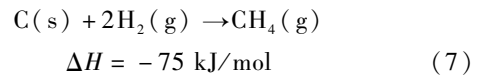
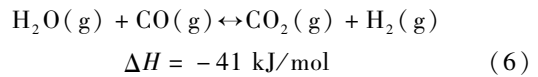
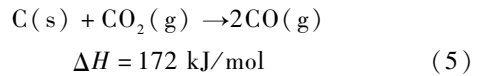
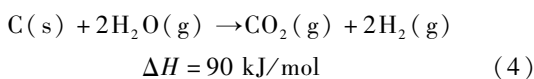
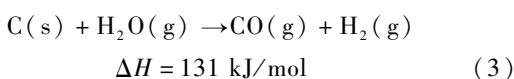
图 1 实验装置流程简图

Fig. 1 Diagram of experimental apparatus

1. 注射泵 2. 气体流量计 3. 电阻炉 4. 控温仪 5. 水蒸气发生管 6. 热电偶 7. 样品舟 8. 冷凝管 9. 气体取样口 10. 集气瓶 11. 放水瓶

2 结果与讨论

黑液半焦水蒸气气化过程中主要的化学反应有^[14-15]



由反应式(3)~(9)可知,半焦中的有机碳既可与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 CO_2 反应,又可与 Na_2CO_3 无机盐发生碳热还原反应。

2.1 气体产物特性分析

图 2 显示的是不同温度下气体产物中各组分的相对体积分数。由图 2 可知,在 750~900℃ 内,随着温度的变化,各组分的体积分数变化不大。对于 BLC 样品, H_2 、 CO_2 、 CO 和 CH_4 的相对体积分数分别为 65.7%、29.2%、4.8% 和 0.4%;对于 BLC⁺ 样品, H_2 、 CO_2 、 CO 和 CH_4 的相对体积分数分别为 60.5%、33.9%、5.1% 和 0.5%。

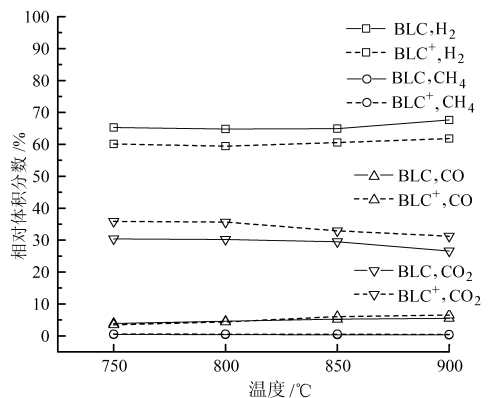


图 2 不同温度下气体产物中各组分相对体积分数

Fig. 2 Relative volume concentration of each gas components at different temperatures

反应器内的水蒸气控制过量,对于碳与水蒸气之间的反应,反应(式(4))占主导地位,这导致了气体中 H_2 与 CO_2 的相对体积分数都较高。温度较高,不利于甲烷生成反应(式(7))及甲烷化反应(式(8))的正向进行,导致了气体中 CH_4 生成量很低。加入苛化剂 TiO_2 之后,气体产物中 CO_2 相对体积分数升高了 5% 左右,而 H_2 相对体积分数下降了 5% 左右。这是由于 TiO_2 与半焦中的 Na_2CO_3 发生脱碳反应(式(1)、(2)),生成了额外的 CO_2 ,造成了上述的体积分数变化。

图 3 显示了不同温度下的气体产率、产气热值及碳转化率(标准状况下)。此处的碳转化率由气

化残余固体中剩余的有机碳与黑液半焦中的有机碳为基准进行计算得到。在 750 ~ 900℃ 内,随着温度的升高,BLC 及 BLC⁺ 的气体产率、产气热值及碳转化率都呈现上升趋势。TiO₂ 的添加使得黑液半焦的碳转化率增加约 10%,产气热值下降约 7%。TiO₂ 与半焦中的 Na₂CO₃ 发生脱碳反应,使得黑液半焦中的无机碳转化为 CO₂,造成了其产气热值的下降。

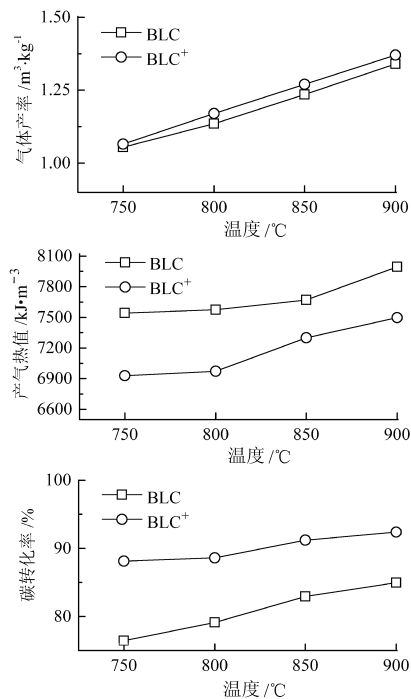


图3 不同温度下的气体产率、产气热值及碳转化率

Fig. 3 Gas yield, gas heating value and carbon conversion at different temperatures

2.2 固体产物特性分析

图4为黑液半焦的XRD谱图。在该谱图中,存在着明显的Na₂CO₃、Na₂SiO₃、NaCl及KCl的衍射峰。这表明了半焦中的Si主要以Na₂SiO₃形态存在。

图5为BLC及BLC⁺气化固体产物的XRD谱图。由图可见,在750~900℃内,随着温度的升高,

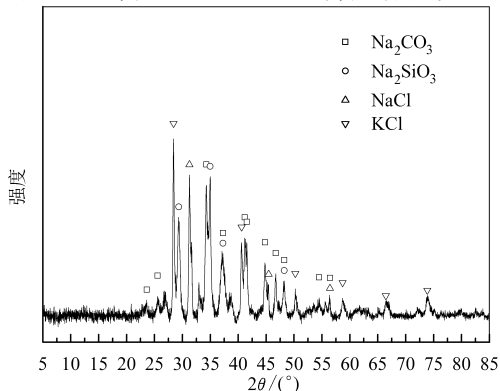


图4 BLC的XRD谱图

Fig. 4 XRD spectrogram of BLC

两种样品的固体产物的XRD谱图中主要衍射峰的位置没有发生明显变化,这说明温度变化对固体产物中无机盐的种类无明显影响。图5a中,有明显的Na₂CO₃、Na₂SiO₃、NaCl及KCl的衍射峰,这与黑液半焦的XRD谱图检索结果相近。BLC气化固体产物中的Si仍以Na₂SiO₃形态存在。图5b中,主要的衍射峰对应的化合物为Na₈Ti₅O₁₂(4Na₂O·5TiO₂)、Na₂TiSiO₅、Na₂SiO₃、Na₄Ti₅O₁₂(2Na₂O·5TiO₂)、NaCl及KCl,未发现Na₂CO₃的衍射峰。这说明BLC中的Na₂CO₃与TiO₂发生了完全的脱碳反应。另外,BLC⁺固体产物中有Na₂TiSiO₅化合物的存在。该化合物由TiO₂与BLC中的Na₂SiO₃结合生成。综合以上分析,TiO₂既与BLC中的Na₂CO₃发生脱碳反应生成Na₂O·nTiO₂,又与Na₂SiO₃结合生成Na₂TiSiO₅,影响了BLC中Na与Si元素的迁移。

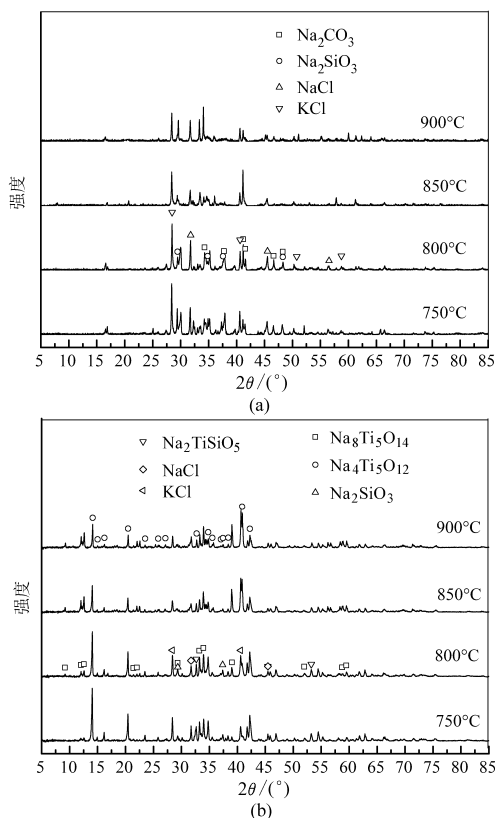


图5 BLC与BLC⁺气化固体产物的XRD谱图

Fig. 5 XRD spectrogram of BLC and BLC⁺ gasification residues
(a) BLC (b) BLC⁺

图6为不同温度下气化固体产物的SEM图,放大倍数为200倍,左侧图为BLC,右侧图为BLC⁺。由图6可知,在750℃下,BLC样品的气化固体产物熔融烧结为较大的块状固体,而BLC⁺样品的气化固体产物有大量细小粉末存在,颗粒分散度良好。

温度到达800℃以后,BLC样品的气化固体产物已经完全熔融为一体,无明显孔隙结构存在;BLC⁺样品的气化固体产物虽然有结块现象,但是没

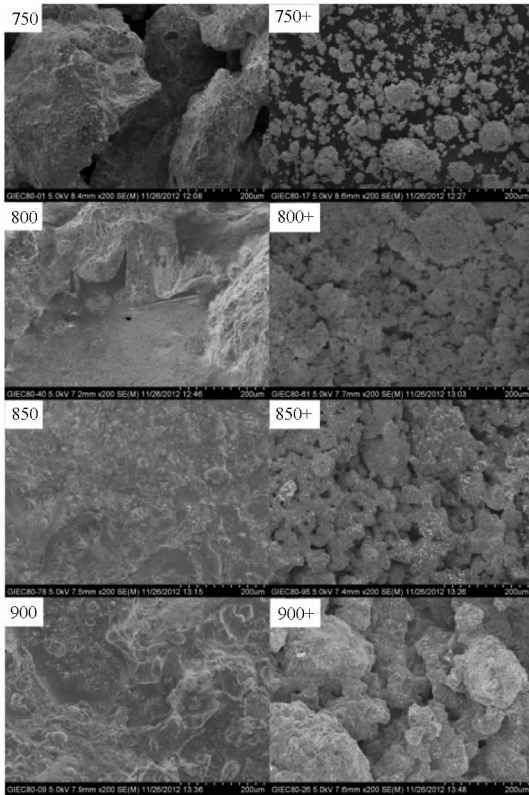


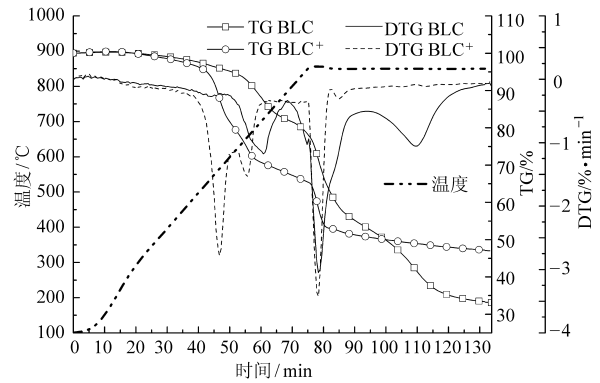
图 6 不同温度下气化固体产物的 SEM 微观形貌表征

Fig. 6 SEM images of gasification residues at different temperatures

有发生无机盐的熔融, 固体颗粒间的孔隙结构依旧明显。BLC 样品中熔融的无机盐将有机碳包裹覆盖, 有机碳不能与水蒸气接触发生气化反应, 使得其碳转化率低于 BLC⁺ 的碳转化率。这说明了 TiO₂ 的添加可以抑制黑液半焦中的无机盐在水蒸气气化过程的熔融, 提高黑液半焦中有机碳的转化率。

2.3 热失重特性分析

图 7 显示的是 BLC 及 BLC⁺ 水蒸气气化 TG/DTG 曲线, TG/DTG 曲线均按照实验样品中的半焦质量为基准进行计算。在 100 ~ 500℃ 内, 样品的失重是由于水分的蒸发引起的。在 500 ~ 850℃ 内, BLC 失重 19.36%, 在 710℃ 处存在一个失重峰, -1.14%/min, 这是由于半焦中有机物的热解及部分无机盐的挥发造成的; BLC⁺ 失重 30.6%, 在 568℃ 及 655℃ 处有 2 个失重峰, -2.78%/min 和 -1.54%/min。在该温度区间内, BLC⁺ 的失重量大于 BLC, 这是由于 BLC⁺ 不仅有有机物的热解, 而且其中的 Na₂CO₃ 与 TiO₂ 发生脱碳反应生成了 CO₂。温度到达 850℃, 半焦中的有机碳开始与水蒸气反应。在 850℃ 恒温的 1 h 内, BLC 持续失重约 45.09%, 在 78 min 及 110 min 处有 2 个失重峰,

图 7 BLC 及 BLC⁺ 的 TG/DTG 曲线Fig. 7 TG/DTG curves of BLC and BLC⁺

-3.05%/min 和 -1.04%/min, 失重主要是由于半焦中有机碳与水蒸气的气化反应及无机盐的损失造成的。无机盐的损失主要是由于 Na₂CO₃ 与有机碳发生碳热还原反应(式(9))造成的。碳热还原反应生成了 Na 蒸气^[16], 造成了元素 Na 的损失, 这对后续的碱回收产生了不利影响。BLC⁺ 在 75 ~ 80 min 之内失重 11.86%, 78 min 处存在 1 个失重峰, -3.42%/min。在 80 min 之后, 失重速率缓慢, 这说明此时黑液半焦中有机碳与水蒸气的气化反应及碳酸盐与 TiO₂ 之间的脱碳反应都已经趋于完全。通过以上分析, TiO₂ 与半焦中的 Na₂CO₃ 结合生成 Na₂O·nTiO₂, 抑制了碳热还原反应的发生, 减少了 Na 的损失。

3 结论

(1) 在 750 ~ 900℃ 内的黑液半焦直接苛化水蒸气气化过程中, 苛化剂 TiO₂ 与半焦中的 Na₂CO₃ 发生脱碳反应, 导致气体中 CO₂ 相对体积分数增加约 5%、H₂ 相对体积分数下降约 5%, 产气热值下降约 7%; TiO₂ 避免了黑液半焦气化过程中 Na₂CO₃ 的熔融, 使得碳转化率增大约 10%, 同时也使得固体产物保持良好的颗粒分散度。

(2) 在 750 ~ 900℃ 内, 温度变化对气化固体产物中无机盐的种类无影响; 苛化剂 TiO₂ 与半焦中的 Na₂CO₃ 发生脱碳反应生成 Na₂O·nTiO₂, 与 Na₂SiO₃ 结合生成 Na₂TiSiO₃, 改变了半焦中元素 Na 与 Si 的存在形态; TiO₂ 抑制了半焦中有机碳与 Na₂CO₃ 的碳热还原反应, 减少了 Na 的损失, 有助于提高碱回收过程中 Na₂CO₃ 的回收率。

(3) 草浆黑液 TiO₂ 直接苛化气化工过程中无熔融物生成, 能量回收率提高, 为草浆企业的碱回收提供新路径。

参 考 文 献

- 1 李忠正. 我国非木材纤维制浆的发展概况[J]. 中国造纸, 2011, 30(11): 55 ~ 63.
- 2 中国造纸协会. 中国造纸工业 2010 年度报告[J]. 中华纸业, 2011, 32(11): 8 ~ 19.
China Paper Association. The annual report of China's paper industry in 2010 [J]. China Pulp and Paper Industry, 2011, 32(11): 8 ~ 19. (in Chinese)
- 3 黄立新, 应浩, 蒋剑春. 制浆黑液气化综合利用技术及装备的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(3): 104 ~ 109.
Huang Lixin, Ying Hao, Jiang Jianchun. A review: development of comprehensive utilization technology and equipment for gasification of pulp-making black liquor[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2010, 30(3): 104 ~ 109. (in Chinese)
- 4 Dahlquist E, Jones A. Presentation of a dry black liquor gasification process with direct causticization[J]. TAPPI Journal, 2005, 4(5): 15 ~ 19.
- 5 Nohlgren I, Sinquefield S. Black liquor gasification with direct causticization using titanates: equilibrium calculations [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43(19): 5 996 ~ 6 000.
- 6 Nohlgren I, Sricharoenchaikul V, Sinquefield S, et al. Black liquor gasification with direct causticization using titanates in a pressurized entrained-flow Reactor, part 1: kinetics of the causticization reaction[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 2003, 29(4): 107 ~ 113.
- 7 Chen X. Kinetics of the direct causticizing reaction between black liquor and titanates during low temperature gasification [D]. Orono, M E; The University of Maine, 2005.
- 8 Zeng L, Van Heiningen ARP. Sulfur distribution during air gasification of kraft black liquor solids in a fluidized bed of TiO₂ particles[J]. Pulp and Paper-Canada, 1999, 100(6): 58 ~ 63.
- 9 Nohlgren I, Sricharoenchaikul V, Sinquefield S. Conversion of sulfur during pressurized pyrolysis and gasification of black liquor with direct causticization using titanates[J]. Paperi Ja Puu-Paper and Timber, 2005, 87(4): 259 ~ 263.
- 10 Nohlgren I, Magnusson K, Richards T. Recycling effects in the titanate direct causticization process[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2005, 20: 298 ~ 303.
- 11 袁洪友, 阴秀丽, 李志文, 等. 硫酸盐黑液直接苛化与水蒸气气化研究[J]. 农业机械学报, 2011, 42(8): 117 ~ 121.
Yuan Hongyou, Yin Xiuli, Li Zhiwen, et al. Kraft black liquor steam gasification with direct causticization[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(8): 117 ~ 121. (in Chinese)
- 12 Naqvi M, Yan J, Dahlquist E. Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills; a critical review[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(21): 8 001 ~ 8 015.
- 13 Naqvi M, Yan J, Dahlquist E. Bio-refinery system in a pulp mill for methanol production with comparison of pressurized black liquor gasification and dry gasification using direct causticization[J]. Applied Energy, 2012, 30(1): 24 ~ 31.
- 14 Li J, Van Heiningen ARP. Kinetics of CO₂ gasification of fast pyrolysis black liquor char [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1990, 29(9): 1 776 ~ 1 785.
- 15 Connolly TS. CO₂ pyrolysis and gasification of kraft black liquor char[D]. Orono, ME; The University of Maine, 2006.
- 16 Sams D, Shadman F. Mechanism of potassium-catalyzed carbon/CO₂ reaction[J]. AIChE Journal, 1986, 32(7): 1 132 ~ 1 137.

Gasification Characteristics of Wheat Straw Black Liquor Char Steam with Direct Causticization

Wang Guijin^{1,2} Yuan Hongyou¹ Guo Daliang¹ Zhou Zhaoqiu¹ Yin Xiuli¹ Wu Chuangzhi¹

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Guangzhou 510640, China 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The steam gasification of wheat straw black liquor char (BLC) was studied in a laboratory-scale tube furnace at temperature from 750°C to 900°C. The impacts of temperature and causticizing agent TiO₂ on characteristics of gas and solid product during gasification process were investigated. Influence of TiO₂ on weight loss characteristics of BLC was also studied by thermo gravimetric analyzer at temperature 850°C. Results showed that at temperature from 750°C to 900°C, with TiO₂ addition, the relative concentration of CO₂ increases by about 5% while the relative concentration of H₂ decreases by about 5% in gas product, at the same time the gas heating value reduces by about 7%; however, carbon conversion rate increases by about 10% without melting of char in the gasification process; temperature has no significant effect on the composition of the solid product. Furthermore, TiO₂ changes the partition of Na and Si in char. TiO₂ not only reacts with Na₂CO₃ to form Na₂O · nTiO₂, but also combines with Na₂SiO₃ to generate Na₂TiSiO₅.

Key words: Wheat straw black liquor Alkali recovery Direct causticization Steam gasification