硫酸盐黑液直接苛化与水蒸气气化研究*

袁洪友　阴秀丽　李志文　周肇秋　吴创之
（中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室，广州 510640）

【摘要】 采用锐钛矿型二氧化钛对两种硫酸盐黑液半焦在860℃的温度下进行了直接苛化与水蒸气气化实验。结果表明：黑液半焦中的有机碳可在6 min内气化完毕，直接苛化反应也可在此时间内完成；气化所得气体的干基高位热值约10 MJ/m^3；气化与直接苛化所得固体产物熔点高于900℃且粉末状态良好，主要成分为五钛酸钠，该产物水解后生成氢氧化钠和不易继续水解的三钛酸钠；回收的三钛酸钠继续用于直接苛化实验时，固体产物没有发生结块现象，可以循环利用；约占黑液总硫20%的硫以非还原态留存于气化残余固体中。

关键词：黑液　气化　热解　直接苛化
中图分类号：X793　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-1298(2011)08-0117-05

Kraft Black Liquor Steam Gasification with Direct Causticization

Yuan Hongyou　Yin Xiuli　Li Zhiwen　Zhou Zhaoqiu　Wu Chuangzhi
(*Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate*, *Chinese Academy of Sciences*, *Guangzhou* 510640, *China*)

Abstract

Steam gasification of kraft black liquor char was performed at 860℃ in a tube furnace with direct causticization using anatase titanium dioxide and recycled sodium tri-titanate. The organic carbon in the black liquor char could be completely gasified within 6 min, approximately equal to the complete conversion time of sodium carbonate in black liquor char to sodium penta-titanate at these conditions, and the generated dry gas had a high heating value of nearly 10 MJ/m^3. The main component of solid product was sodium penta-titanate, and the sodium tri-titanate recycled from hydrolysis of sodium penta-titanate had satisfactory reactivity compared to fresh titanium dioxide. No agglomeration of solid product was observed through the process of reactions. About 20% of total sulfur in black liquor retained in the gasified residual solid in the form of non-reduced state.

Key words　Black liquor, Gasification, Pyrolysis, Direct causticization

引言

黑液高温气化和低温气化技术在美国、加拿大、瑞典等国已进入工程示范和初步商业化阶段[1~5]。由于存在技术问题，所建立的示范工程有些已处于停运状态。低温气化碳转化速率低、高温气化存在严重的材料腐蚀问题是黑液气化技术当前面临的主要问题。将直接苛化与气化两种技术相结合有望解决这些问题，气化炉可在高于800℃的温度下运行而不产生熔融物。

Heiningen[6~8]和Nohlgren[9~10]等近年来对黑液二氧化钛直接苛化技术进行了一系列研究。黑液直接苛化产物的高熔点特性使得流化床[7,9]成为一种较合适的气化炉型式。床料良好的颗粒特性是流化床正常操作的必要条件；商品钛白粉（二氧化钛）的价格及性能是直接苛化技术能否工业化应用的关键因素之一，相比于金红石型[7]钛白粉，较低价格的锐钛矿型钛白粉若可以应用，将大幅降低运行成本；

收稿日期：2010-07-28　修回日期：2010-08-23
* 国家自然科学基金资助项目（50876109）、国家高技术研究发展计划（863计划）资助项目（2007AA05Z410）和中科院广州能源研究所所长创新基金资助项目（0807z11001）
作者简介：袁洪友，研究实习员，主要从事造纸黑液热解气化研究，E-mail：yuanhy@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

空气气化[11~12]的优点是不必提供外加热源,但会促使硫以非 H_2S 形态释放到气相中,例如 COS,这将增加硫损失并且对大气环境造成污染。

针对上述问题,对直接苛化条件下的黑液水蒸气气化工艺的可行性进行研究。

1 直接苛化及含硫化合物反应原理

黑液的直接苛化指的是采用一种两性氧化物作为苛化剂,使 Na_2CO_3 在燃烧炉或气化炉中直接脱除 CO_2 并形成固体钠盐,该产物水解后即可形成含有 NaOH 的制浆白液,不能继续水解的钠盐则回收继续用于直接苛化,因而传统的石灰苛化循环不再必要。Nguyen[13]较早提出了这一方法。在氧化铁、氧化铝和二氧化钛等两性氧化物中,二氧化钛一般被认为是能够应用于硫酸盐黑液的最理想的直接苛化剂[14]。

黑液在二氧化钛直接苛化条件下,固相产物主要取决于 TiO_2 或 $Na_2O\cdot3TiO_2$ 与 Na_2CO_3 的摩尔比。反应若能形成 $Na_2O\cdot TiO_2$,则苛化剂用量可降至最低。但即使在超过 900℃的高温下,$Na_2O\cdot TiO_2$的形成也非常缓慢,可能需要若干小时的反应时间来达到完全转化[15]。1 000℃以下存在一定 CO_2 分压时,$Na_2O\cdot TiO_2$的形成几乎可以忽略[16],因此研究主要关注生成 $4Na_2O\cdot5TiO_2$。直接苛化所涉及的主要化学反应为

$$4Na_2CO_3+5TiO_2\rightarrow4Na_2O\cdot5TiO_2+4CO_2 \quad (1)$$

$$3(4Na_2O\cdot5TiO_2)+7H_2O\rightarrow14NaOH+5(Na_2O\cdot3TiO_2) \quad (2)$$

$$7Na_2CO_3+5(Na_2O\cdot3TiO_2)\rightarrow3(4Na_2O\cdot5TiO_2)+7CO_2 \quad (3)$$

气化时涉及的芒硝还原主要反应为

$$Na_2SO_4+4C\rightarrow Na_2S+4CO \quad (4)$$

$$Na_2SO_4+2C\rightarrow Na_2S+2CO_2 \quad (5)$$

气化时涉及的硫的释放反应为

$$Na_2S+2CO_2\rightarrow Na_2CO_3+COS \quad (6)$$

$$Na_2S+CO_2+H_2O\rightarrow Na_2CO_3+H_2S \quad (7)$$

显然水蒸气的引入将促使反应获得 H_2S。

2 实验

2.1 黑液半焦样品制备

直接苛化气化样品采用黑液半焦(black liquor char,简称 BLC),苛化剂为分析纯锐钛矿型 TiO_2 和回收的 $Na_2O\cdot3TiO_2$。根据反应式(1)或(3),将一定量 TiO_2 或 $Na_2O\cdot3TiO_2$ 粉末混入固形物含量约 50% 的黑液中并充分搅拌,待苛化剂粉末均匀分散于黑液后将其置于马弗炉中,隔绝空气从室温加热至 500℃保持 30 min 进行干燥热解;冷却后取出粉碎并在高温炉中 860℃、氮气保护条件下深度脱挥发份 5 min,冷却粉碎过 100 目标准筛备用。两种黑液(编号 A、B)的分析结果见表 1,制取 BLC 的实验数据见表 2。

表 1 硫酸盐黑液分析结果

Tab. 1 Characterization of black liquor samples %

分析项目	BLC(A)	BLC(B)
总有机物*	62.60	60.50
总无机物	37.40	39.50
C	32.42	31.67
H	5.89	4.62
N	0.09	0.04
S(总硫)	3.17	3.16
O 和其他*	38.91	41.27
Na	16.90	16.37
Cl	1.62	1.37
K	1.00	1.50

* 通过差减法算出

表 2 BLC 制备基本数据

Tab. 2 Basic data of BLC char preparation %

参数	BLC(A)	BLC(B)
BLC 得率	54.4	53.3
有机碳与 BLC 质量比*	21	15
Na 质量分数	31	30

* 此处有机碳可以等同于固定碳,不包含碳酸盐中的碳

2.2 实验装置与程序

水蒸气气化与直接苛化实验装置如图 1 所示。每次实验 BLC 样品 10.0 g、物料堆积厚度约 10 mm;反应温度 860℃时,反应气氛为单纯的过量水蒸气。反应过程中收集全部气体,产气结束后取样 50 mL,剩余气体全部缓慢导入醋酸锌溶液吸收 H_2S;残余

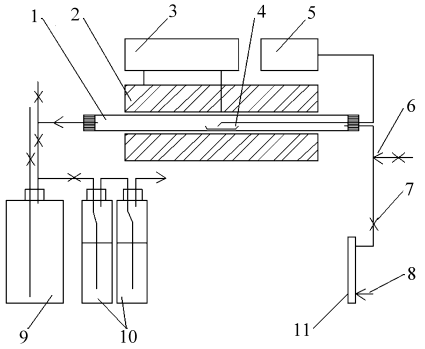

图 1 黑液水蒸气气化与直接苛化实验装置简图

Fig. 1 Equipment for steam gasification and direct causticization

1. 石英管 2. 管式电炉 3. 控温仪 4. 样品 5. 测温仪 6. 水蒸气入口 7. 阀门 8. 氮气入口 9. 排水集气瓶 10. 醋酸锌溶液洗瓶 11. 流量计

固体引出高温区冷却，冷却后的固体取出封存以免接触空气和水分。

碳酸钠模型化合物的直接苛化实验也在相同的装置上进行，气氛为高纯 N_2，温度条件相同，反应时间约 10 min。TiO_2 与 Na_2CO_3 摩尔配比为 5∶4，收集反应残余固体。

2.3　分析方法

所收集的气体送气相色谱分析 H_2、CO、CO_2 和 CH_4 等主要组分；醋酸锌溶液用碘量法测定所吸收的硫化氢量；BLC 和碳酸钠模型化合物两组实验反应残余固体采用 X 射线衍射仪（XRD）测定主要物相。

黑液或碳酸钠模型化合物直接苛化固体产物的水解液用滴定法测定 NaOH 和 Na_2CO_3 含量，水解用水量 80 mL/g，水温 100℃，水解时间 20 min，反应过程隔绝空气以免水解液接触空气中的 O_2 和 CO_2。水解残余固体在 800℃ 煅烧后收集用 XRD 测定主要物相。

气化与直接苛化残余固体中硫酸根含量用硫酸钡法测定。

3　结果与分析

3.1　气体产物

气化前的 BLC 已经进行了完全的热解脱挥发分，因而收集的气体绝大多数来自水蒸气气化和直接苛化。高温下水蒸气同 BLC 中有机碳的反应非常迅速，本实验条件下，反应耗时约 6 min，气化反应结束后即最内层物料的有机碳均已被完全气化，直接苛化反应在此时间内亦可完成。而在低温水蒸气气化条件下，若要达到 99% 以上的碳转化率，床料停留时间通常约需 24 h[17]。

气体中各主要成分的相对体积分数见表 3，直接苛化剂是 TiO_2 还是 $Na_2O\cdot3TiO_2$，在气化气体成分上没有差别。本实验所得 BLC 水蒸气气化气体的干基高位热值约 10 MJ/m^3，而该温度下黑液在惰性气氛下热解所得气体的热值约为 13 MJ/m^3[18]。

表 3　BLC 直接苛化与水蒸气气化气体产物体积分数

Tab. 3　Analysis of product gas　　%

黑液种类	H_2	CH_4	CO	CO_2
BLC(A)	66.5	0.3	16.0	17.2
BLC(B)	67.3	0.5	12.1	20.1

注：将此 4 种气体的体积分数和作为 100%

3.2　固体产物

气化与直接苛化的固体产物为灰白色或淡黄色的固体粉末，测试表明其熔点高于 900℃。从粉末状态可以判断，加热反应过程中没有熔融物出现。直接苛化固体产物的 XRD 分析见图 2，$4Na_2O\cdot5TiO_2$ 的特征谱线清晰可辨，表明 BLC 中的碳酸盐已经转变为钛酸盐，图中同时给出了碳酸钠模型化合物直接苛化固体产物的 XRD 图谱。图中标出的“N_4T_5”仅表明 $4Na_2O\cdot5TiO_2$ 是主要的物相而非全部。气化所得固体中还含有未完全反应的 Na_2CO_3 和 TiO_2、多种钛酸盐、硫化合物、黑液非过程元素等物相。多相样品的 X 射线衍射峰是各物相的机械叠加，显然除五钛酸钠外，其他物质的含量非常少，类似分析可见文献[19～20]。

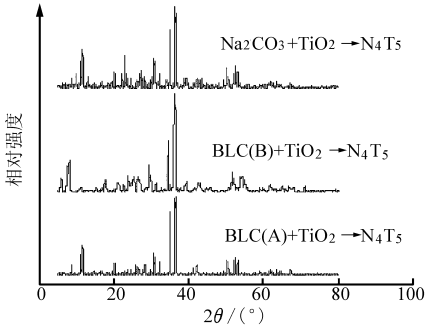

图 2　BLC(A)直接苛化气化固体产物和碳酸钠模型化合物直接苛化固体产物 XRD 图谱

Fig. 2　XRD patterns of direct causticization solid products

3.3　固体水解产物

如前所述，钠元素在直接苛化与水蒸气气化固体产物中主要以 $4Na_2O\cdot5TiO_2$ 形式存在，此种固体产物水解后将生成 NaOH 和 $Na_2O\cdot3TiO_2$，少量未转化的 Na_2CO_3 也存在于水解液中，钠元素在水解产物中的分布情况见表 4。假设 BLC 中 Na_2SO_4 在直接苛化水蒸气气化条件下全部被还原成 Na_2S 并进而转化成 Na_2CO_3，因此可以认为 BLC 中的钠元素全部以 Na_2CO_3 形式存在。测试发现 Na_2CO_3 转化率可达 95% 以上，NaOH 产率几乎达到理论值（按反应式(1)、(2)计算为 58.3%）。这些结果进一步表明几乎所有的 Na_2CO_3 均已在直接苛化过程转变成为 $4Na_2O\cdot5TiO_2$。

表 4　钠在直接苛化气化固体水解产物中的质量分数

Tab. 4　Sodium distribution in hydrolyzed products　　%

钠的分布	BLC(A)1	BLC(A)2
NaOH	57.58	56.35
Na_2CO_3	3.69	4.56
未水解钛酸盐	38.73	39.09

注：钠在未水解钛酸盐中含量由差减法算出

直接苛化固体产物水解剩余物经过充分的滤洗后煅烧，得到的产物是粒度非常均匀的白色或微黄色粉末。水解剩余固体产物的 XRD 图谱见图 3，结果表明，$Na_2O\cdot3TiO_2$ 是最主要的物相（简写为

NT_3)。根据反应式(3),$Na_2O\cdot3TiO_2$ 是可以循环用于直接苛化反应的产物。

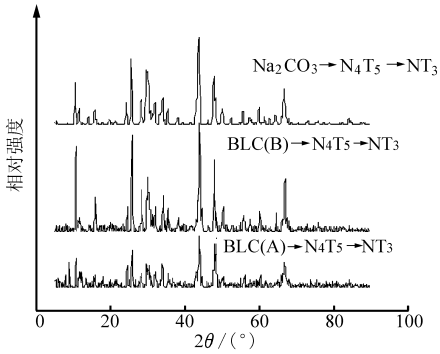

图 3 黑液 A、B 直接苛化气化固体产物水解残余物 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of hydrolyzed solid products

3.4 $Na_2O\cdot3TiO_2$ 的循环利用

采用气化与直接苛化固体产物 $4Na_2O\cdot5TiO_2$ 水解产生的 $Na_2O\cdot3TiO_2$ 作为苛化剂进行直接苛化气化反应,在实验现象上同纯 TiO_2 几乎没有差别,固体产物未发生结块,依然保持良好的粉末状态,目前尚无证据显示杂质的累积会使苛化剂在多次循环利用后逐渐失效。根据滴定结果计算的 Na_2CO_3 转化率,同样可达 95% 以上,甚至高于采用二氧化钛获得的转化率,达到约 99%。水解产生的 NaOH 甚至超过理论值,扣除误差因素,推断 $Na_2O\cdot3TiO_2$ 可能进一步发生了水解。因此,直接苛化工艺在苛化剂的循环利用方面基本不存在技术障碍,在一次性购置 TiO_2 作为启动用苛化剂后,随后的运行可以利用循环的 $Na_2O\cdot3TiO_2$。更多次数的运行目前在国际上尚无可借鉴的经验,仍需要在规模化装置上进一步测试。

3.5 硫在直接苛化与气化产物中的分布

硫在与本实验相关的各个转化阶段中的大致分布情况见表 5,以黑液中总硫作为 100%,热解和气化产生的气相硫仅测定 H_2S。

实验表明,气化残余固体中硫的形态为 SO_4^{2-},即非还原态硫,没有 S^{2-} 存在。热解与气化获得的硫化氢合计含硫量在 20% 以上;以非 H_2S 形态释放到气相中的硫约占总硫量的 65%,这部分硫绝大多数来自热解阶段[18]。

表 5 硫在各产物中的相对质量分数

Tab. 5 Sulfur distribution in different products %

硫的分布	黑液(A)	黑液(B)
热解气中 H_2S[18]	16.46	16.57
BLC	18.70	17.30
BLC 气化气中 H_2S	4.10	6.76
气化残余固体	15.10	11.65

4 结论

(1)二氧化钛或三钛酸钠直接苛化与水蒸气气化条件下,黑液半焦中的有机碳在 860℃ 的温度下约需 6 min 即可达到 100% 的转化率,所产生的气体富含氢气,干基高位热值约 10 MJ/m^3。

(2)水蒸气气化与直接苛化固体产物具有非常良好的粉末特性,没有烧结迹象。苛化剂和黑液中碳酸钠根据理论反应方程式配比可在约 860℃ 的温度下得到目标产物五钛酸钠,6 min 内碳酸钠转化率可达 95% 以上。此外,相对于金红石型二氧化钛,锐钛矿型二氧化钛同样具有对碳酸钠优异的直接苛化能力。

(3)气化与直接苛化固体产物即五钛酸钠的水解在煮沸条件下按照化学反应式达到理论转化率所需时间不超过 20 min。

(4)水解剩余固体产物三钛酸钠具有同二氧化钛相似的直接苛化能力,可以循环使用。

(5)热解制半焦与半焦水蒸气气化过程导致约 80% 的总硫进入气相,其中 20% 的总硫为硫化氢形态,另外约 20% 以未还原态留存在固相中。可设法优化工艺条件使硫更多地转变为硫化钠或硫化氢。

直接苛化剂二氧化钛或三钛酸钠的引入使得黑液水蒸气气化运行温度提高成为可能,直接苛化技术也为黑液气化面临瓶颈问题的解决提供了一条重要途径。

参 考 文 献

1 Smith P. North America's first commercial black liquor gasification plant[C]//1996 Engineering Conference Proceedings, Atlanta: TAPPI Press, 1996.

2 Brown C A, Leary R, Gorog J P, et al. The chemrec black liquor gasifier at New Bern—a status report[C]//2004 International Chemical Recovery Conference, Charleston: TAPPI Press, 2004.

3 Lindblom M, Landalv I. Status of the Swedish national black liquor gasification (BLG) development program[C]//2006 TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference Proceedings, Atlanta: TAPPI Press, 2006.

4 Rowbottom B, Newport D, Connor E. Black liquor gasification at Norampac[C]//2006 TAPPI Engineering, Pulping, Environmental Conference, Philadelphia: TAPPI Press, 2006.

5 DeCarrera R. Demonstration of black liquor gasification at Big Island[R]. Georgia-Pacific Corporation, 2003.

6 Chen X, Van Heiningen A R P. Kinetics of the direct causticizing reaction between sodium carbonate and titanium dioxide or sodium trititanate[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 2006, 32(4): 245 ~ 251.

7 Zeng L, Van Heiningen A R P. Pilot fluidized-bed testing of kraft black liquor gasification and its direct causticization with TiO_2[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1997, 23(11): 511 ~ 516.

8 Zou X, Avedesian M M, Van Heiningen A R P. Kraft black liquor combustion and direct causticization with titanium dioxide[C]//1991 Pulping Conference Proceedings, Atlanta: TAPPI Press, 1991.

9 Nohlgren I, Zhuang Q, Theliander H, et al. Direct causticization using titanates in a fluidized bed reactor[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2002, 17(3): 246 ~ 253.

10 Nohlgren I, Magnusson K, Richards T. Recycling effects in the titanate direct causticization process[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2005, 20(3): 298 ~ 303.

11 Zeng L, Van Heiningen A R P. Sulfur distribution during air gasification of kraft black liquor solids in a fluidized bed of TiO_2 particles[C]//1998 International Chemical Recovery Conference, Tampa: TAPPI Press, 1998.

12 Nohlgren I, Sricharoenchaikul V, Sinquefield S, et al. 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.

13 Nguyen X T. Process to regenerate kraft liquor: CA 1193406[P]. 1985.

14 Zou X, Avedesian M M, Kubes G J, et al. Direct causticization of kraft black liquo-Implications Based on Chemical Calculations[C]//1990 TAPPI Pulping Conference Proceedings, Atlanta: Tappi press, 1990.

15 Bamberger C E, Begun G M. Sodium titanates: stoichiometry and Raman spectra[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70(3): 48 ~ 51.

16 Zeng L, Pels J R, Van Heiningen A R P. Direct causticization of kraft black liquor solids with TiO_2 in a fluidized bed[J]. Tappi Journal, 2000, 83(12): 53 ~ 68.

17 Whitty K, Naranjo M, Rubiano C. Performance of a small scale fluidized bed black liquor steam reformer[C]//2006 TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference Proceedings, Atlanta: TAPPI Press, 2006.

18 袁洪友, 阴秀丽, 李志文, 等. 硫酸盐黑液热解特性分析[J]. 农业机械学报, 2009, 40(10): 86 ~ 91.
Yuan Hongyou, Yin xiuli, Li Zhiwen, et al. Experiment of kraft black liquor pyrolysis characteristics[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(10): 86 ~ 91. (in Chinese)

19 Chen X. Kinetics of the direct causticizing reaction between black liquor and titanates during low temperature gasification[D]. Orono: The University of Maine, 2002.

20 Zeng L. Kraft black liquor gasification and direct causticization with TiO_2 in a fluidized bed[D]. Fredericton: University of New Brunswick, 1997.

(上接第 172 页)

6 Chien C F, Lin T T. Leaf area measurement of seedlings using elliptical Hough transform[J]. Transactions of the ASAE, 2002, 45(5): 1 669 ~ 1 677.

7 黎自强,滕弘飞. 广义 Hough 变换:多个圆的快速随机检测[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2006,18(1):27 ~ 33.
Li Ziqiang, Teng Hongfei. Generalized Hough transform: fast randomized multi-circle detection [J]. Journal of Computer Aided Design & Computer Graphics, 2006,18(1):27 ~ 33. (in Chinese)

8 Shen L, Song X, Iguchi M, et al. A method for recognizing particles in overlapped particle images[J]. Pattern Recognition Letters, 2000, 21(1): 21 ~ 30.

9 阮晓东, 赵文峰. 煤粉显微图像中重叠颗粒识别的方法[J]. 煤炭学报, 2005, 30(6): 769 ~ 772.
Ruan Xiaodong, Zhao Wenfeng. Recognizing of overlapped coal particles in m icroscope images[J]. Journal of China Coal Society, 2005,30(6):769 ~ 772. (in Chinese)

10 Markus Honkanen, Pentti Saarenrinne, Tuomas Stoor, et al. Recognition of highly overlapping ellipse-like bubble images [J]. Measurement Science Technology, 2005,16(9): 1 760 ~ 1 770.

11 Filiberto Pla. Recognition of partial circular shapes from segmented contours [J]. Computer Vision and Image Understanding, 1996,63(2): 334 ~ 343.

12 刘泉, 傅祖芸. 一种植物染色体图像核型分析系统[J]. 计算机工程与应用, 2000,36(3): 71 ~ 74.
Liu Quan, Fu Zuyun. A system of analyzing plant chromosome image's karyotype [J]. Computer Engineering and Applications, 2000,36(3): 71 ~ 74. (in Chinese)