

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

# 中国科学院研究生院

## 硕士学位论文

硫酸盐黑液高温水蒸气气化与直接苛化实验研究

袁洪友

指导教师 阴秀丽 研究员 中国科学院广州能源研究所

申请学位级别 硕士

学科专业名称 热能工程

论文提交日期 2009.05

论文答辩日期 2009.05

培养单位 中国科学院广州能源研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 \_\_\_\_\_



**Kraft Black Liquor High Temperature Steam Gasification with Direct  
Causticization using Titanium Dioxide and Titanates**

**Master's Dissertation  
Chinese Academy of Sciences**

**Hongyou Yuan  
Advisor: Dr. Xiuli Yin**

**May, 2009**



## 摘要

黑液是碱法制浆的副产物，其中含有需要回收的制浆化学品和能源。Tomlinson 型碱回收锅炉是当今处理黑液的主要设备，燃烧黑液有机物生产蒸汽并以熔融态回收制浆化学品。始终无法消除的熔融物遇水爆炸隐患以及热力学效率低等问题使得业界开发替代回收方案的努力一直在进行，其中气化技术获得了广泛和持久的研究。

本文首先全面回顾国际上黑液低温和高温气化技术 30 多年来的发展历程，找出高、低温气化各自存在的主要问题。低温气化由于运行温度低因而碳转化速率较低，高温气化以熔融态回收碱因而耐高温耐腐蚀材料问题成为制约其发展的障碍之一。二氧化钛直接苛化技术可以将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在炉内直接脱去  $\text{CO}_2$ ，因而苛化和气化在一个反应器中即可进行，固体产物五钛酸盐可水解出氢氧化钠，难以进一步水解的三钛酸盐则回收继续用于直接苛化反应，省去了传统的石灰苛化循环；直接苛化产物具有较高的熔点因而可以在相对较高的温度(例如  $800^\circ\text{C}$ )运行而又不引入熔融相。

黑液气化结合直接苛化工艺目前处于试验研究阶段，提高温度( $800^\circ\text{C}$ 以上)的黑液水蒸气气化结合直接苛化目前未见任何研究报导，本文将以此为方向探索可行的黑液气化工艺路线。

实验方面，首先对硫酸盐黑液的热膨胀特性进行了初步了解，分析了热解产物得率与热解气体组成。硫释放到气相是气化不同于燃烧的一个特点，对热解导致的硫释放及其形式做出了分析。

在对黑液的热解特性有了基本了解之后，模拟黑液低温气化的温度和气氛条件对黑液气化过程的碳转化、硫酸盐还原和硫释放进行了研究。实验结果表明硫酸盐还原在低温气化工艺所要求的温度范围内是可以进行的，提高温度有助于硫酸盐还原，但是允许提高的温度范围有限。低温气化条件下，除未还原硫酸盐硫之外，其它所有形式的硫如有机硫、 $\text{Na}_2\text{S}$  等通过一定转变全部排入气相。试验中发现黑液热解焦中有机碳气化速率非常缓慢，除了温度较低的原因外，传质阻力使得气固接触不够充分可能是重要原因。

流化床是黑液低温气化工艺普遍采用的反应器，为了比较理想地考察硫酸盐黑液气化过程硫的行为，以及考虑到提高温度的直接苛化试验的需要，建立了外加热的小规模流化床水蒸气气化反应器，进料量约 500g/批。该流化床采用石英砂、木屑、碳酸钠二氧化钛混合物均可实现稳定运行。黑液液体进料试验未能成功，原因主要在于没有实现黑液的快速干燥热解成焦；黑液干燥固体进料也因膨胀没有顺利流化；当采用二氧化钛

与黑液固体混合进料高温运行时虽然流化仍然失败，但是发现有机碳转化速率相比低温气化有极大提高，遗憾的是固体产物有比较严重的结块。

高温直接苛化工艺成功的几个关键之处在于苛化反应是否足够迅速以避免形成熔融物，产物是否具有好的颗粒性，水解是否容易进行，三钛酸钠能否循环利用等。流化床试验遇到的严重结块的问题原因已经找到，而后对直接苛化工艺涉及的一系列热点问题进行了试验探索。试验结论认为：高温水蒸气气化与直接苛化是一条可行的黑液气化法碱回收方案，在有机碳气化、碳酸钠脱  $\text{CO}_2$ 、五钛酸盐水解、三钛酸盐循环利用等方面均不存在问题。含硫化合物的转变还需要进一步研究，探索减少有机硫排放和提高芒硝还原率的工艺条件。

**关键词：**黑液，热解，气化，回收锅炉，直接苛化

# Kraft Black Liquor High Temperature Steam Gasification with Direct Causticization using Titanium Dioxide and Titanates

Hongyou Yuan (Thermal Energy Engineering)

Directed by

Dr. Xiuli Yin

## Abstract

Black liquor is the residue from the cooking of wood, straw or other fibrous plants in the alkali pulping process. Recovery of the chemicals used, as well as of the energy contained in the organics, is important for the economics of the paper mill. Nowadays, Tomlinson recovery boilers are used to generate heat from the organic compounds and to recover the cooking chemicals contained in the black liquors, but there are some safety problems and the energy efficiency is relatively low. Gasification of black liquor is a promising alternative for recovery systems in the pulping process. Two gasification processes have been commercialized: a low temperature process operating at about 600°C, and a high temperature process operating at 950-1000°C.

Low temperature processes have problems achieving good conversion while avoiding ash agglomeration; high temperature processes suffer material problems caused by extremely corrosive conditions. It is of interest to combine direct causticization of black liquor by  $\text{TiO}_2$  with gasification. Firstly, a high temperature needed for both gasification and direct causticization can be realized in a single reactor. Secondly, direct causticization with  $\text{TiO}_2$  produces high melting point products which minimize the smelt formation problem associated with high temperature gasification processes. Thirdly, the sodium penta-titanate formed in the gasifier is leached with water, forming solid sodium tri-titanate and sodium hydroxide, The sodium tri-titanate is separated and recycled to the gasifier.

Illuminated by the black liquor gasification with steam at low temperature, one would naturally consider gasification with steam at relatively high temperature, fortunately, using  $\text{TiO}_2$  this process maybe feasible without smelt formation.

The steam gasification research began with the pyrolysis experimental study. The swelling of kraft black liquor was tested at 400-800°C under nitrogen atmosphere with a visualized single droplet reactor. The main permanent pyrolysis gas components of three kraft liquors were investigated at temperatures up to 850°C. The measurements of  $\text{H}_2\text{S}$  release during pyrolysis

were realized by iodometry, the total sulfur release was evaluated through char analysis.

Steam and CO<sub>2</sub> gasification of black liquor at low temperature were conducted with tube furnace. The effect of temperature, atmosphere and reaction time on carbon conversion, sulfate reduction and sulfur release were investigated. Nearly all sulfur release to gas phase except for sulfur in sulfate. Sulfate can be reduced by carbon at solid state. the gasification rates of organic carbon by steam at these low temperature(600 and 650°C) are very slow, though we already know this according literature before, compare with fluidized bed, mass transfer limitation may worsen this problem.

For improving of gas-solid contact, a small bench scale fluidized bed was constructed, with an external heater and a steam blowing system. The feedstock of quartz sand, sawdust can be easily fluidized in the small FB. Regretfully, the liquid feedstock of black liquor never successfully realized fluidization. Unlike MTCI low temperature process, the material sprayed into the bed cannot be quickly dried and pyrolyzed, poorly design may account for the failure. When switch to solid feedstock of black liquor mixed with titanium dioxide, fluidization condition cannot be gained all the same, but after 30 min of steam gasification at 800°C, the agglomeration of feedstock in the middle of the bed was found but without any organic carbon remained. Given the presence of titanium dioxide, the reason for agglomeration was not clear then.

Puzzled by the serious problem of agglomeration, and Encouraged by the good carbon conversion at high temperature, we conducted experimental of kraft black liquor high temperature steam gasification with direct causticization using tube furnace or called fixed bed which can be easily operated. Fortunately, mass transfer limitation doesn't show too much negative effect on the carbon conversion at relatively high temperature.

When choosing pure anatase titanium dioxide as the direct causticization agent, agglomeration of bed material never appeared. All reactions concerned gained high conversion at high temperature, including organic carbon gasification, decarbonization, penta-titanate hydrolyzing. Recycling titanates show similar effects with fresh titanium dioxide, no agglomeration was found either. Anyhow, we reckon the high temperature steam gasification using titanates a promising alternative to conventional recovery process. Method of decreasing organic sulfur emission and improving sulfate reduction need further research.

**Keywords:** black liquor, pyrolysis, gasification, recovery boiler, direct causticization

## 目 录

摘 要.....	I
Abstract .....	III
第一章 文献综述及选题.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 传统碱炉存在的主要问题.....	1
1.2.1 存在熔融物遇水爆炸危险.....	1
1.2.2 热力学效率较低.....	2
1.2.3 成本较高.....	3
1.2.4 含硫化合物排放较多.....	3
1.2.5 结垢问题.....	3
1.3 世界纸浆生产概况(2007年).....	4
1.4 制浆方法及纤维原料概述.....	4
1.5 硫酸盐制浆工艺发展简史.....	5
1.6 现代硫酸盐制浆工艺及其碱回收简介.....	6
1.6.1 蒸煮.....	6
1.6.2 纸浆洗涤与黑液提取.....	7
1.6.3 黑液蒸发浓缩.....	7
1.6.4 黑液燃烧.....	7
1.6.5 绿液苛化.....	9
1.6.6 白泥煅烧.....	9
1.7 我国黑液碱回收概况.....	9
1.8 新型碱回收工艺的提出.....	10
1.9 低温气化工艺发展历程.....	11
1.9.1 VTT 循环流化床气化.....	11
1.9.2 ABB 循环流化床气化.....	11
1.9.3 Babcock & Wilcox 鼓泡流化床气化.....	12
1.9.4 KBR 喷动床和输送床气化.....	12
1.9.5 MTCI 间接加热流化床水蒸气气化.....	12
1.10 高温气化工艺发展历程.....	13
1.10.1 Paprican 雾化悬浮技术.....	13
1.10.2 加州大学 PGC 工艺.....	14
1.10.3 NSP 旋风式气化炉.....	14
1.10.4 Champion/Rockwell 熔融盐气化.....	15
1.10.5 Ahlstrom 悬浮式气化.....	15
1.10.6 SKF 等离子体及气流床气化.....	16
1.10.7 Tempella 气流床气化.....	16
1.10.8 Noell 气流床气化.....	16
1.10.9 Chemrec 气流床气化.....	16
1.11 气化技术对比分析.....	17
1.11.1 气化与燃烧的能源效率.....	18
1.11.2 气化合成气质量.....	18
1.11.3 化学回收.....	18

1.12 气化技术面临的主要挑战.....	19
1.12.1 流化床操作问题.....	19
1.12.2 材料问题.....	19
1.12.3 低温气化的碳转化与芒硝还原问题.....	19
1.12.4 苛化负荷增加.....	20
1.13 气化技术发展趋势.....	21
1.13.1 向高参数发展(高温高压).....	21
1.13.2 替代传统石灰循环.....	21
1.14 本文立题依据.....	21
1.15 本文研究内容.....	22
1.15.1 硫酸盐黑液热解基本特性.....	22
1.15.2 硫酸盐黑液低温水蒸气及二氧化碳气化.....	22
1.15.3 硫酸盐黑液流化床水蒸气低温气化探索.....	23
1.15.4 硫酸盐黑液高温水蒸气气化与直接苛化.....	23
第二章 分析方法的建立.....	25
2.1 黑液固形物含量.....	25
2.2 黑液主要元素分析.....	25
2.2.1 C、H、N.....	25
2.2.2 S(总硫).....	25
2.2.3 Na.....	27
2.3 黑液硫酸盐灰分与有机物.....	27
2.4 黑液热值.....	27
2.5 黑液热解焦中的硫和钠(热解温度 550℃ 以上).....	27
2.6 模化物直接苛化固体产物水解液中 NaOH 和 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	27
2.6.1 指示剂配制.....	28
2.6.2 盐酸标准滴定溶液配制.....	28
2.6.3 氢氧化钠含量的测定原理.....	29
2.6.4 碳酸钠含量的测定原理.....	29
2.7 绿液和白液分析方法.....	29
2.7.1 直接苛化气化固体产物水解液中 NaOH 和 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	30
2.7.2 硫酸根.....	30
2.7.3 总还原性硫化物 TRC(Na <sub>2</sub> S+Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	30
2.7.4 不含硫化钠的还原性硫化物 SFRC(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	31
2.7.5 硫化钠.....	31
2.7.6 总碱(Na <sub>2</sub> S+NaOH+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ).....	32
2.8 黑液热解和水蒸气气化产生硫化氢分析方法.....	32
2.8.1 方法提要.....	32
2.8.2 溶液配制.....	32
2.8.3 硫化氢吸收.....	33
2.8.4 硫化氢测定.....	33
2.8.5 分析结果的计算.....	33
第三章 硫酸盐黑液热解基础研究.....	35
3.1 引言.....	35
3.2 实验.....	35
3.2.1 样品制备与分析.....	35
3.2.2 实验装置与程序.....	36

3.3 结果与分析	37
3.3.1 热解膨胀规律	37
3.3.2 热解产物分布	38
3.3.3 热解气体组成	39
3.3.4 热解过程 H <sub>2</sub> S 释放	40
3.3.5 热解产物形成途径分析	40
3.4 黑液的热解动力学	43
3.5 本章结语	44
第四章 硫酸盐黑液低温水蒸气气化	45
4.1 引言	45
4.2 实验	46
4.2.1 样品制备与分析	46
4.2.2 实验装置与程序	46
4.3 结果与分析	47
4.3.1 R-char 得率	47
4.3.2 硫酸盐还原	48
4.3.3 总硫的释放	49
4.4 本章结语	51
第五章 黑液流化床水蒸气气化探索	53
5.1 引言	53
5.2 实验室规模流化床的搭建与测试	53
5.3 黑液液体进料流化床低温气化探索试验	54
5.3.1 试验操作规程	54
5.3.2 试验结果	55
5.4 黑液固体进料流化床低温气化探索试验	55
5.5 黑液固体进料流化床高温气化与直接苛化	55
5.6 本章结语	56
第六章 硫酸盐黑液高温水蒸气气化与直接苛化	57
6.1 引言	57
6.2 直接苛化气化理论	57
6.2.1 直接苛化反应	57
6.2.2 有机碳的气化	58
6.2.3 含硫化合物的转变	58
6.2.4 二氧化钛的晶形	59
6.3 实验	60
6.3.1 样品制备与分析	60
6.3.2 实验装置与程序	62
6.4 结果与分析	64
6.4.1 碳酸钠模化物的直接苛化	64
6.4.2 碳酸钠模化物直接苛化产物的水解	65
6.4.3 BLC 水蒸气气化与直接苛化可行性初步验证	65
6.4.4 BLC 水蒸气气化与直接苛化气体产物分析	67
6.4.5 硫在气化产物中的分布	68
6.4.6 BLC 水蒸气气化与直接苛化固体产物的水解	69
6.4.7 三钛酸钠的循环	70
6.5 问题探讨	71

6.5.1 有机硫损失.....	71
6.5.2 硫化氢回收.....	72
6.5.3 芒硝还原.....	73
6.6 本章结语.....	73
第七章 总结与建议.....	77
符号说明.....	81
参考文献.....	83
个人简历和论文发表情况.....	89
致 谢.....	91

## 第一章 文献综述及选题

### 1.1 引言

黑液(black liquor)是木材等纤维原料采用硫酸盐法或烧碱法(二者均属碱法)制浆的副产物,其固体中含有约 60%的有机物和 40%的无机物(以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计)。从能源角度来看,黑液是一种储量巨大的生物质燃料,而其中含有需要回收的制浆化学品又使黑液有别于木材和秸秆等生物质。Tomlinson型回收锅炉是当今处理黑液的主要设备<sup>[1, 2]</sup>,采用燃烧法回收黑液中的能源与制浆化学品,但是Tomlinson 回收锅炉仍存在一些不足,这使得自从Tomlinson诞生以来工业界与学术界便一直努力开发其替代方案,其中气化法无疑得到了最为广泛和持久的研究。

### 1.2 传统碱炉存在的主要问题

#### 1.2.1 存在熔融物遇水爆炸危险

随着 20 世纪 30 年代Tomlinson回收锅炉的广泛应用,硫酸盐制浆工业就不时受到碱回收炉爆炸的困扰,大多数是由熔融物与水的爆炸性混合引起的<sup>[3]</sup>。北美地区碱炉爆炸情况统计见图 1.1,我国目前为止尚未见到碱炉爆炸的公开报导。碱炉中的强腐蚀环境增加了承压管路的泄露风险,为防止爆炸,稀黑液不允许进入碱炉,熔融物排入溜槽之前需通过蒸汽射流击碎,蒸汽系统应防止水泄露进入碱炉。

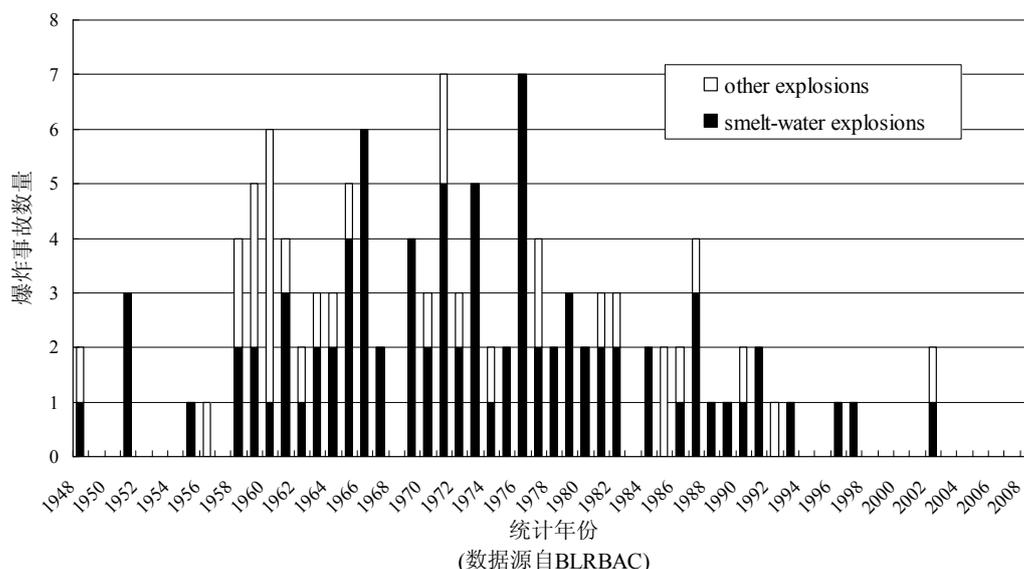


图 1.1 北美地区制浆造纸行业回收锅炉爆炸事故统计

据考证<sup>[4]</sup>，爆炸的发生与熔融物的化学组成具有直接关系，相同条件下，无论硫酸盐浆厂回收熔融物还是实验室按一定配比组成的熔融物爆炸均会发生。熔融物的主要组分 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 并不会单独发生爆炸，爆炸发生几率随熔融物中 $\text{Na}_2\text{S}$ 比例的增加而急剧升高。由于不存在硫化物，烧碱法黑液碱炉可能不存在熔融物遇水爆炸危险。

### 1.2.2 热力学效率较低

碱炉的热效率一般指所产蒸汽中真正兑现的黑液热值的百分数<sup>[3]</sup>。影响热效率的主要因素是出口烟气温度的、黑液固形物浓度和芒硝加入量。通过提高入炉黑液浓度、减少排烟损失、适当降低过量空气系数<sup>[5]</sup>等措施可以提高其热力学效率，新型低臭碱炉可获得约 68% 的热效率。为避免形成硫酸等强腐蚀性冷凝液，锅炉排烟约需 130℃ 的最低温度，因而通过这一点提高热效率是有限制的。碱炉内部的强腐蚀环境限制蒸汽压力和温度的提高，这是导致碱炉蒸汽动力循环发电效率低的最主要原因，Tomlinson回收锅炉发电效率一般小于 12%<sup>[6]</sup>。美国部分千吨级以上碱炉的蒸汽参数见表 1.1，国内一些碱炉的蒸汽压力见表 1.2。碱回收锅炉蒸汽压力一般在 10MPa 以下，而现代电站锅炉蒸汽压力 17MPa 以上已属常见，超临界与超超临界火电机组已经大量投入商业运行。

表 1.1 美国部分千吨级碱炉蒸汽参数统计

浆纸企业	启用年份	处理量 tds/d	设计压力	运行压力	供应商
			MPa(表压)	MPa(表压)	
International Paper	2008	2722	12.76	10.34	Andritz
Weyerhaeuser	1990	2654	12.41	10.69	Sumitomo
Sappi	1998	2041	11.55	8.96	Sandvik
Georgia-Pacific	1993	2449	11.20	8.96	Sandvik
Rayonier	1981	2223	10.96	9.14	Sandvik
Alabama Pine Pulp	1992	2495	10.34	8.45	Sumitomo
Potlatch Corp	1987	1565	10.34	9.31	Sandvik
Graphic Packaging	1994	1588	8.00	5.86	Sandvik
Inland Paperboard	1988	1814	8.00	6.45	Sandvik
Glatfelter	1993	1211	7.93	6.07	Sandvik
Evergreen Pulp	1990	1361	7.79	6.21	ANDRITZ
MeadWestvaco Corp	1990	1588	7.58	6.14	Sandvik
Longview Fibre	1992	1678	7.34	5.52	Alstom
Rock-Tenn (Gulf States Paper)	1992	1497	7.24	6.03	B&W
Temple Inland	1990	1497	7.24	6.03	B&W
AbitibiBowater	1994	2041	6.89	6.21	Sandvik
Simpson	1973	1678	6.89	3.45	Alstom
Verso Paper Holdings	1989	1660	5.34	4.31	B&W
Buckeye Florida	1975	1021	5.17	4.14	B&W

注：数据源自 BLRBAC

表 1.2 国内部分碱炉蒸汽参数统计

浆纸企业	启用年份	燃料	处理量 tds/d	设计压力 MPa(表压)	供应商
贵州赤天化	2005	竹浆黑液	1500	6.8	武锅
太阳纸业股份公司	2003	麦草浆黑液		1.27	武锅
博汇纸业股份公司	2003	麦草浆黑液		1.27	武锅
鸭绿江造纸厂	1996	木浆黑液		3.82	武锅
广西南宁凤凰浆厂	1993		665	6.8	Tampella
海南金海浆纸公司			5500	8.4	
山东森博浆厂	2000		1204	6.8	Ahlstrom

注：数据源自武汉锅炉厂以及王兆勇<sup>[7]</sup>等

### 1.2.3 成本较高

传统的Tomlinson型碱回收锅炉投资巨大使得一些制浆企业无力承担。据悉，目前(2008年)世界最大的碱回收锅炉——海南金海浆纸业有限公司(5500tds/d)——投资达17亿元人民币<sup>[8]</sup>。

### 1.2.4 含硫化合物排放较多

没有被捕集的硫以总还原硫(Total Reduced Sulfur, TRS)、SO<sub>2</sub>等形式被排放，增加硫损失与大气污染。总还原型硫化物包括H<sub>2</sub>S、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>和CH<sub>3</sub>SH等，这些化合物是碱炉所排放恶臭气体的最主要组分<sup>[9]</sup>。现代碱炉垫层运行温度一般较高，SO<sub>2</sub>排放量一般可控制在数mg/Nm<sup>3</sup>。这类锅炉具有优良的供风系统并且入炉黑液固形物含量都较高，能够在碱炉的下部提供足够的燃烧强度(“burning intensity”)与充分的混合，SO<sub>2</sub>可最大限度地被捕集固定下来。如果黑液硫/钠比相对较高并且入炉浓度低，则SO<sub>2</sub>排放量将急剧增加，如果供风系统设计欠佳则排放更为严重，数千mg/Nm<sup>3</sup>的排放量经常被检测到<sup>[10]</sup>。

### 1.2.5 结垢问题<sup>[11-13]</sup>

传统碱炉过热器、锅炉和省煤器管束气体通道上一直以来存在比较严重的结垢问题，这将影响换热、加剧腐蚀，严重时甚至导致气体通道堵塞。过热器与锅炉管束上的沉积物主要是钠和钾的硫酸盐、碳酸盐和氯化物。尽管气体流经的一系列换热器表面均被吹灰装置断续吹扫，但沉积物累积仍然无法完全避免，导致非计划停炉造成经济损失。

结垢的产生要归因于碱炉中的“fume”(碱炉中的钠金属单质和氧化钠等的微小悬浮颗粒，国内一般称为碱尘)形成，碳酸钠在碳作用下的钠释放反应<sup>[14-17]</sup>是碱尘形成的

化学机理，而这一反应主要发生在碱炉的哪个部位尚未形成定论。通常在蒸汽管道上的沉积物其主要成分均为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的亚微米颗粒，是由碱尘中的钠单质和氧化钠等与烟气中的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 和 $\text{O}_2$ 作用形成的。

### 1.3 世界纸浆生产概况(2007 年)

由于化学浆(碱法属化学法)产量的优势地位，因而纸浆的产量一般可以间接反映出可供回收的黑液产量。据统计<sup>[18]</sup>，2007 年全球纸浆总产量为 1.8835 亿 t，比 2006 年增长 1.03%。其中，化学浆产量为 1.291 亿 t，比 2006 年增长 1.2%；机械浆产量为 3494 万 t，比 2006 年下降 2.2%。北美地区纸浆总产量为 7578 万 t，占全球纸浆总产量的 40.2%，比 2006 年下降了 1.4%。欧洲和亚洲纸浆总产量分别为 5146 万 t 和 3670 万 t，分别占全球总产量的 27.3% 和 19.5%。美国、加拿大和中国是纸浆产量最多的 3 个国家，2007 年纸浆产量排名前 10 位的国家见表 1.3。

表 1.3 2007 年纸浆产量排名前 10 位的国家<sup>[18]</sup>

排序	国家	产量/万 t	同比增长率
1	美国	5346	0.5
2	加拿大	2231	-5.7
3	中国	1907	5.0
4	芬兰	1286	-2.0
5	瑞典	1240	-0.2
6	巴西	1211	7.4
7	日本	1089	0.1
8	俄罗斯	740	0.4
9	印尼	577	1.7
10	智利	472	32.9

### 1.4 制浆方法及纤维原料概述

本文所指的黑液是相对狭义的制浆废液(pulping liquors)，仅包括化学法中的碱法废液，而不包括诸如亚硫酸盐浆废液等其它形式，为此，有必要将制浆方法的分类做一概括。制浆是指将木材或其它纤维原料转化为纤维物质的任何工艺过程。它基本上是系统地破坏木材等制浆原料内部联系的一种手段。这项任务可通过机械的、加热的、化学的或上述综合的方法加以完成。现有已工业化工艺，大致分为机械、化学和半化学三类，详见表 1.4。在可以预见的将来，世界纸浆生产仍会以化学法为主，且硫酸盐浆仍将占有统治地位。

表 1.4 制浆方法总分类<sup>[3]</sup>

	机械法	综合法	化学法
特点	机械能制浆 (少量化学品和热能)	化学和机械法结合	利用化学品和热能 (少或无机能)
纸浆得率	高(85-95%)	中等(55-85%)	低(40-55%)
纸浆品质	短而不纯的纤维 强度低 不稳定	纸浆品质中等	长而强的纤维 强度好 稳定
举例	磨石磨木浆 盘磨机械浆 热磨机械浆	中性亚硫酸盐半化学浆 高得率硫酸盐浆 高得率亚硫酸盐浆	硫酸盐浆 亚硫酸盐浆 烧碱法浆

中国是当前世界最大的非木浆(如麦草浆)生产国, 1993 年中国非木浆产量占世界总产量的 70%以上<sup>[19]</sup>, 这一比例可能仍在增长。从 1990 年到 2002 年, 国内自制原生纸浆(即不包括废纸浆)中, 木浆(一般采用硫酸盐法生产)占 17%以下, 而非木浆都在 83%以上, 2003 年木浆比例也只上升到 21%, 这种情况在世界上是非常独特的<sup>[20]</sup>。草浆黑液由于存在硅干扰等问题使得其燃烧法碱回收相比木浆黑液要困难的多<sup>[19]</sup>。限于国家森林资源缺乏等原因, 我国造纸工业在过去半个多世纪的发展过程中走的是一条以草类纤维为主要原料和以小纸厂为主体的发展道路, 纤维原料结构逐步转向以木材为主是我国造纸工业今后将执行的原料方针之一。

### 1.5 硫酸盐制浆工艺发展简史<sup>[3]</sup>

烧碱制浆法(又称苏打法)是世界上首个被认可的化学制浆法, 于 1854 年获得专利, 采用 NaOH 强碱溶液脱除木片中的木素。1865 年又发展了燃烧废液以回收制浆化学品的方法。这一系列方法成为后来硫酸盐制浆工艺的先驱。

C. F. Dahl 对硫酸盐制浆法的发展做出了重要贡献。Dahl 致力于寻找烧碱法化学循环补充物——高价碳酸钠的替代物, 试验将廉价的工业副产品芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )加入回收炉中。硫酸盐在回收炉内高温、有还原剂(C、CO 等)存在条件下还原为硫化物, 硫化物因此进入了制浆白液(white liquor)。Dahl 随后发现, 蒸煮液中  $\text{Na}_2\text{S}$  的引入大大加速了脱木素作用, 并生产出了一种十分强韧的纸浆, 该法于 1884 年被授予专利。

1885 年在瑞典, 这种新的制浆方法首次获得了商业运用, 该法生产的纸张卓越的强度获得了公认。这种新工艺生产的纸张被形象地称为牛皮纸(Kraft papers, Kraft 在德文中意为强度很高), 新的制浆工艺因此得名 Kraft pulping process——硫酸盐制浆法(也称

sulfate process)。此后许多烧碱法制浆厂改为硫酸盐法，以便与亚硫酸盐法进行竞争。尽管亚硫酸盐浆比烧碱法浆强度高、价格低、颜色白，但硫酸盐法的引入日益缩小了成本差距，且纸浆更为强韧，只是颜色相比亚硫酸盐浆要深的多。硫酸盐法要成功地与亚硫酸盐法进行竞争，必须采用有效的化学品回收方法，而亚硫酸盐工艺不需要回收系统。

20 世纪 30 年代，G. H. Tomlinson 发明了碱回收锅炉，Tomlinson 回收锅炉的工业应用极大地推动了硫酸盐法优势地位的确立。随后，20 世纪 40 年代末 50 年代初发展和推广起来的二氧化氯漂白使得硫酸盐浆获得了可以和亚硫酸盐浆相媲美的漂白水平。

### 1.6 现代硫酸盐制浆工艺及其碱回收简介

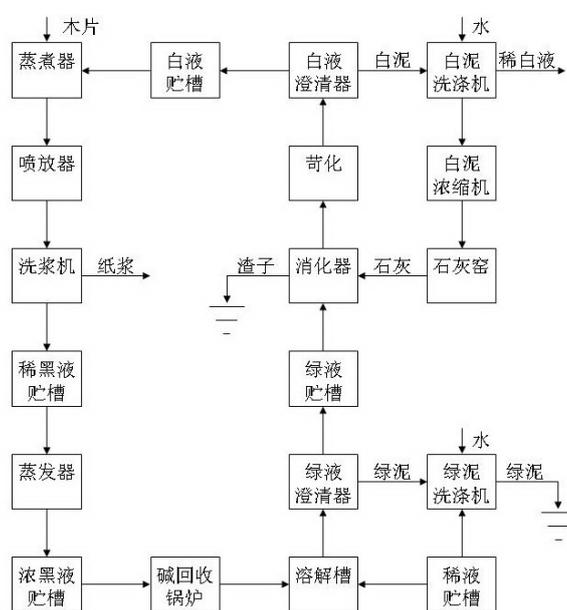


图 1.2 硫酸盐法制浆和碱回收工艺流程<sup>[3]</sup>

硫酸盐法制浆和碱回收的工艺流程见图 1.2。木片经蒸煮、洗涤后被分为两部分：纸浆和黑液。纸浆被送往抄纸，黑液则被送往回收工段通过燃烧、苛化回收制浆化学品。下面将重点介绍硫酸盐制浆工艺中与黑液碱回收相关的各个工段<sup>[3,21]</sup>。

#### 1.6.1 蒸煮

蒸煮过程主要是脱木素的过程，同时不可避免地会使部分纤维素和半纤维素受到一定程度的降解，蒸煮的化学反应开始于蒸煮液对料片的浸透作用。蒸煮可用间歇法或连续法。在间歇蒸煮中，蒸煮器装满料片后加入足够药液，然后根据预定的程序加热。一般在 1-1.5h 后达到最高温度，然后在最高温度(一般为 170℃)保温至 2h 以完成蒸煮反应。在连续蒸煮中，料片首先在汽蒸器中进行汽蒸以排除空气和其它不凝气。预热了的料片

和蒸煮液移动经过一个中间温度区域(115-120℃)以使化学品均一地渗入料片，当经过蒸煮器时，混合物被加热到蒸煮温度并保温 1-1.5h。

### 1.6.2 纸浆洗涤与黑液提取

植物纤维原料经蒸煮后得到大约 50%的纸浆，另外 50%左右的物质溶解在蒸煮液中形成蒸煮废液，对烧碱法和硫酸盐法，这种废液就是黑液。黑液固形物中有机物占 65-70%，主要是木素和聚糖的降解产物，其余为无机物。纸浆洗涤的目的是尽可能完全地把纸浆中的黑液分离出来，以获得比较洁净的纸浆；而黑液提取的目的则是经济地回收能源与蒸煮化学品。

纸浆洗涤和黑液提取的基本要求是：在满足纸浆洗净度的前提下，用最小的稀释因子获得较高浓度、较高温度和较高提取率的黑液。碱法木浆洗净后的滤液一般含有约 0.04g/L 的残碱，每吨浆提取的黑液量约 8-10m<sup>3</sup>。大型木浆厂碱回收率要求达到 90%以上，黑液提取率必须达到 95%以上。草浆由于滤水性差，黑液提取率普遍较低。

### 1.6.3 黑液蒸发浓缩<sup>[3, 21]</sup>

离开洗浆机的稀黑液固形物含量在 13-18%(木浆黑液)之间，为实现在炉中顺利燃烧，固形物浓度至少应在 50-55%以上。实际运行时一般将黑液蒸发浓缩至 60-80%之间，因此必须要将大量的水经济地蒸发掉，以便从燃烧过程最大限度地兑现净燃烧值。多效蒸发器是常用的蒸发设备。

### 1.6.4 黑液燃烧

硫酸盐法和烧碱法黑液的燃烧过程基本一样，只是烧碱法没有与芒硝有关的工艺。硫酸盐法黑液使用喷射炉燃烧的工艺流程大致可分为 8 个部分：供液系统、燃烧炉及熔融物溶解系统、锅炉系统、芒硝给料系统、送风系统、助燃油系统、锅炉给水处理系统和烟气排出系统。

硫酸盐黑液的燃烧过程<sup>[3, 21, 22]</sup>可分为 3 个阶段：黑液干燥段；有机物热解和无机物碳酸化段；有机物充分燃烧、芒硝还原及熔融物形成段。

在第一阶段，入炉黑液在热烟气的作用下进一步干燥至水分含量达 10-15%时，形成黑灰。烟气中所含 SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 与黑液中的活性碱及有机结合钠等起化学反应，游离的 NaOH 和大部分的 Na<sub>2</sub>S 都转变为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等，发生的化学反应如下：



在第二阶段，黑灰中水分蒸发完毕，温度迅速升高，有机物快速分解出气相产物(式 1.9)，与进入炉膛的二次风和三次风混合后发生气相燃烧。热分解残余的碳供芒硝还原，足够高的温度和足量的碳存在以及合适的还原条件(一次风量不能过大)，是保证芒硝充分还原的重要条件。有机物钠盐转变为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。



第三阶段主要是垫层燃烧，在这里芒硝还原基本完成，有机碳消耗完毕，无机熔融物形成(主要成分  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{S}$ )，芒硝还原的主要反应如下：



黑液燃烧的各个阶段基本上对应于碱炉中的各个主要区域(图 1.3)，气相燃烧主要发生在氧化区，黑液从炉壁侧向喷入后直至到达垫层这一阶段为干燥段，垫层是完成有机物热解、碳燃烧和芒硝还原的主要位置。

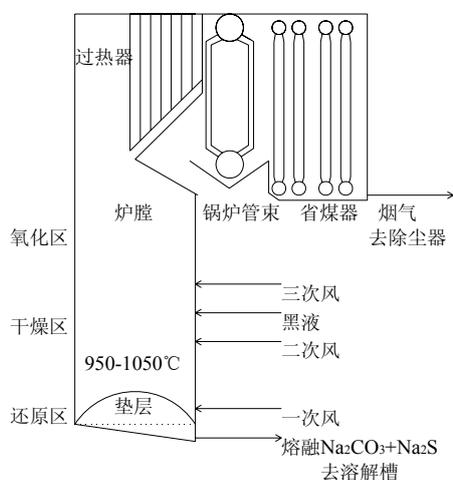


图 1.3 黑液在碱炉中的燃烧

### 1.6.5 绿液苛化

黑液燃烧后其无机物熔融物将进入水中形成绿液(green liquor, 因含少量铁离子而呈绿色), 熔融物的主要成分是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{S}$ , 苛化工段的主要作用是用生石灰将绿液中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  转化成  $\text{NaOH}$ 。苛化反应分为 2 步, 生石灰首先与水反应生成消石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 这一步称为消化(式 1.13),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  再与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应生成  $\text{NaOH}$ , 这一步即为苛化(式 1.14)。



绿液苛化后便成为白液, 主要含有  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{S}$ , 白液将送往蒸煮工段用于制浆, 沉淀物  $\text{CaCO}_3$  称为白泥。

### 1.6.6 白泥煅烧<sup>[3]</sup>

苛化工段消耗生石灰并产出白泥作为副产物, 煅烧的目的是将  $\text{CaCO}_3$  转化为  $\text{CaO}$  以便重新用于苛化反应。传统的石灰窑仍是最为普遍的回收方法, 典型的煅烧工序包括 3 个阶段:

- (1) 干燥白泥;
- (2) 将白泥温度提高到煅烧反应所需的水平(约  $800^\circ\text{C}$ );
- (3) 维持足够的高温时间以完成吸热反应。

发生的反应如下:



白泥煅烧需要大量的热量, 以天然气或燃料油为主要燃料。根据石灰窑设计、耐火衬里种类等方面的不同以及是否带有产品冷却和白泥干燥装置, 一般的石灰窑每生产 1 英吨  $\text{CaO}$  约需 6-10GJ 热能(1 英吨=1.0161 吨)<sup>[23]</sup>, 这些  $\text{CaO}$  能够苛化处理的黑液其燃烧热大约相当于 55GJ(假设 BLS 钠含量 18%, 全部折算为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 设 BLS 热值 12.0MJ/kg)。

## 1.7 我国黑液碱回收概况

2004 年我国造纸工业制浆碱回收企业有 89 个, 2004 年回收烧碱量 124.05 万吨。其中木浆碱回收企业 26 个, 回收烧碱量 55.79 万吨, 非木浆碱回收企业 63 个, 回收烧碱量 68.26 万吨。详见表 1.5。全国大、中型碱回收系统运行效果见表 1.6。然而根据国家

统计局提供的 2008 年 1-11 月规模以上造纸企业相关数据<sup>[24]</sup>分析, 2008 年国有及国有控股企业有 101 家, “三资” 企业有 409 家, 集体及其他企业有 2984 家, 同碱回收企业数量相比, 可见解决我国制浆企业总体碱回收水平仍有巨大的提升空间。

表 1.5 近年来全国碱回收量统计<sup>[25]</sup>

	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	占 2004 年碱回收总量/%
全国碱回收总量	63.89	71.63	91	124.05	100
木浆碱回收量	39.89	36.32	45	55.79	45
非木浆碱回收量	23.6	35.31	46	68.26	55
竹浆	2.35	10.2	14.2	18.36	14.8
苇浆	7.26	7.86	11.7	12.48	10
麦草浆	9.93	12.95	15.1	30.87	24.9
蔗渣浆	4.06	4.3	5	6.55	5.3

表 1.6 中国现有大中型碱回收系统运行效果(2004 年统计)<sup>[26]</sup>

	黑液提取率/%	碱回收率/%	碱自给率/%
木浆	95.0-98.5	90.0-98.0	96.0-100
竹浆	95.0-98.0	85.0-96.0	90.0-99.7
苇浆	88.0-92.0	85.0-90.0	≤90.0
麦草浆	88.0-90.0	83.0-87.0	≤87.0
蔗渣浆	80.0-89.0	70.0-80.0	≤80.0

## 1.8 新型碱回收工艺的提出

尽管多年来 Tomlinson 回收锅炉经历了诸多改进, 但其核心技术始终没有改变, 因而其固有缺陷始终存在。所有新工艺的目标都在于改善安全性、降低资金投入、提高能源利用效率、减少污染气体排放以及使操作更具灵活性等等。提出的工艺可谓种类繁多, 其中以气化技术发展最为深入, 在过去 30 多年的时间里获得了颇为广泛的研究。黑液气化技术根据其运行温度可以分为高温气化和低温气化: 低温气化运行温度一般在 700℃ 以下, 低于黑液中的无机盐熔点, 流化床是主要应用的反应设备; 高温气化运行温度一般高于 900℃, 以熔融态回收黑液中的化学品, 气流床气化炉是主要应用的反应器。

新型碱回收工艺的发展除了以气化替代燃烧外, 还在于以原位苛化(in-situ causticization)替代传统的石灰循环(lime cycle), 如采用钛酸盐的直接苛化(direct causticization)和采用硼酸盐的自动苛化(auto-causticization)。原位苛化技术由于可以省去耗能的石灰循环因而吸引了众多研究。下面将详述黑液气化技术的发展历程, 其中一些工艺在发展过程中曾试验引入直接苛化, 虽然鲜有成功, 但其运行经验对后来的研究具有极大的借鉴价值。

## 1.9 低温气化工工艺发展历程

### 1.9.1 VTT循环流化床气化<sup>[27, 28]</sup>

芬兰VTT于1988年开始发展黑液循环流化床(CFB, 图1.4)气化, 目的在于开发加压气化以符合联合循环发电的要求, 其CFB加压气化炉(表1.7)建于芬兰一家制浆厂。由于反应器尺寸小(总高5.5m, 床径90mm), 黑液膨胀形成的低密度颗粒使物料循环难以稳定。加压导致黑液膨胀减少但却降低了其热解焦(black liquor char, BLC)的气化反应性<sup>[29-31]</sup>, 改为常压操作后仍未显著提高碳转化率; 保持物料良好流化的操作条件没有找到。由于政府项目于1992年终止、90年代初芬兰经济衰退以及自身技术问题, VTT CFB气化炉最终关闭。

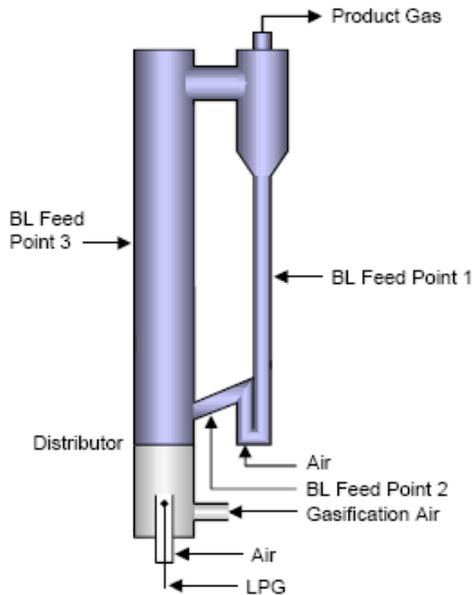


图 1.4 VTT CFB 气化炉示意图<sup>[28]</sup>

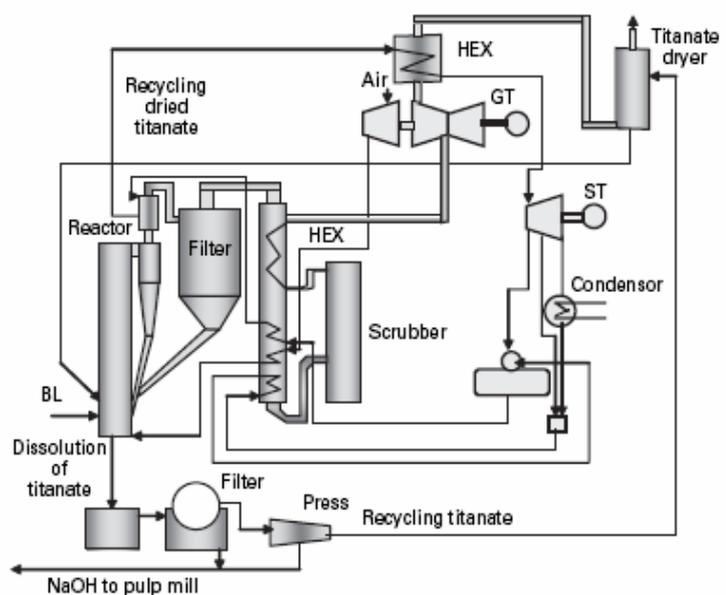


图 1.5 ABB CFB 气化与直接苛化系统流程图<sup>[32]</sup>

### 1.9.2 ABB循环流化床气化<sup>[33, 34]</sup>

ABB 针对新增黑液处理负荷发展空气、常压 CFB 气化(图 1.5), 中试气化炉(表 1.7)经过几年的改进后可连续稳定运行数小时, ABB 据此确立了发展加压气化炉并替代 Tomlinson 锅炉的目标。

为提高运行温度并将碳酸盐在炉内直接苛化, ABB 测试了加入苛化剂的可行性。实验室测试表明苛化剂可以提高操作温度而无结渣, 碳转化速率因温度提高大幅增加。但由于苛化剂粉末与黑液混合增加了粘性致使进料非常困难, 中试系统 680℃ 以上直接苛化实验未获成功。最后由于公司调整发展方向和当时缺乏明确的市场, 开发工作在

1998 年停止。

### 1.9.3 Babcock & Wilcox 鼓泡流化床气化<sup>[35,36]</sup>

为提高黑液能源利用率，B&W 公司 90 年代中期研究鼓泡床气化。工艺初期开发时为常压运行，温度约 650℃，床料通过空气、水蒸气、热烟气的混合气流化。由于规模较小以及设计缺陷，实验室规模气化装置存在进料失败、流化困难、碳转化不完全以及焦油含量较高等问题，但试验总的来说比较成功。测试认为黑液低温流化床气化在技术上是可行的，作为 DOE 项目，B&W 完成了试验工厂的基本设计，但是自实验室测试结束后，B&W 便终止了黑液气化开发，其试验工厂未能建立。

### 1.9.4 KBR 喷动床和输送床气化<sup>[34,37]</sup>

KBR 在 1998-2003 年间探索将喷动床和输送床用于黑液气化并重点研究输送床，其输送床实质上是一种快速循环流化床(图 1.6)。KBR 曾试图利用钛酸盐使流化床能在较高温度下运行并实现直接苛化，2001 年在一个 0.5 tds/d 的小试装置上进行了测试，取得预期结果后建立了 5 tds/d 规模的试验装置。原计划下一步进行中试规模加压气化试验，然而由于公司转变发展方向，KBR 在 2003 年停止了黑液气化工工艺开发。

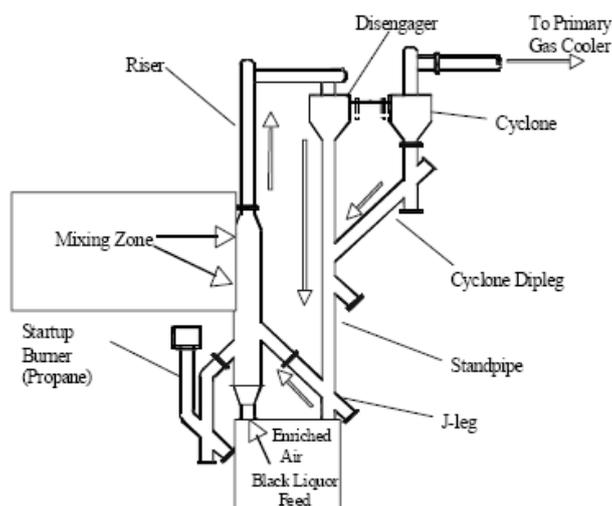


图 1.6 KBR 输送床示意图<sup>[37]</sup>

### 1.9.5 MTCI 间接加热流化床水蒸气气化<sup>[38-41]</sup>

MTCI 工艺的核心为间接加热流化床水蒸气重整反应器，水蒸气既作为气化剂又充当流化介质，基本不引入空气。其独特设计的加热装置对床料具有较高的传热速率是确保正常流态化操作的重要条件。黑液均匀喷涂于床料快速干燥热解，残余的 BLC 与水

蒸气反应产生富氢燃气，床料经过较长停留时间(>20h)后从炉底引出。对于硫酸盐黑液，几乎所有的硫都以  $H_2S$  的形式排入气相。整个系统的流程见图 1.7。

MTCI发展过程建立的具有代表性的工程见表2.1。New Bern气化炉(DOE合同)起初遇到诸多技术问题，经改进后最长连续运行时间曾达500小时，合同结束后该工程被拆除<sup>[34]</sup>。目前MTCI 已建立两处商业示范工程，其中Trenton工程是黑液低温气化首个商业化运行系统。工程在2003年启动，2006年通过排放测试开始商业运行，累计运行已达18000小时以上。Big Island气化工程作为低温气化示范工程，DOE承担了50%的资金投入。但Big Island气化系统的运行一直不如前者成功，存在流化失败、蒸汽过热度不够、进料不良、换热系数低、出料困难等问题<sup>[42]</sup>，G-P最终决定关停该系统。

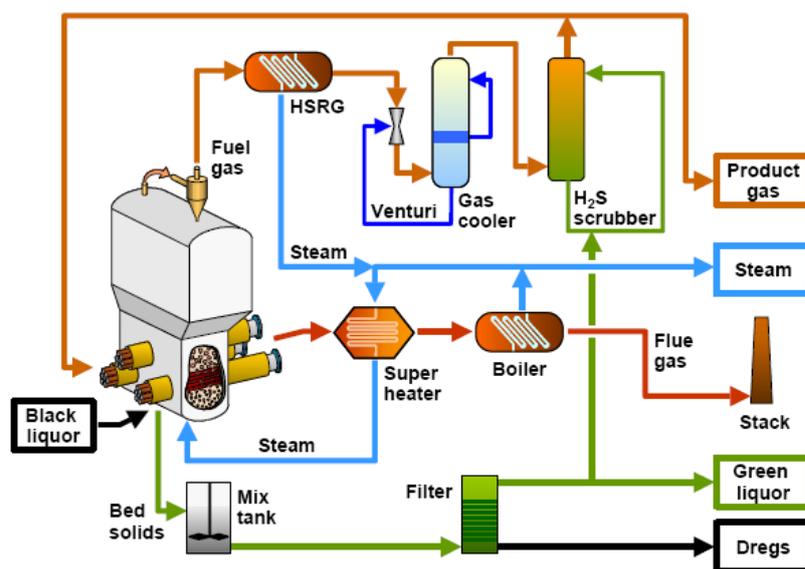


图 1.7 MTCI硫酸盐黑液低温水蒸气气化概念设计<sup>[34]</sup>

表 1.7 低温气化工重点工程统计

年份	工艺	工程地点	相关企业	反应器	处理量 tds/d	气化剂	温度 ℃	原料种类	工程性质
1990-1992	VTT	芬兰 Äänekoski	Metsfi-Sellu	CFB	1.5	空气	<700	硫酸盐法	中试
1991-1998	ABB	瑞典 Västerås	ABB	CFB	2.5	空气/氧气	<700	硫酸盐法	中试
1990-1992	MTCI	美国 Ontario	ICC	流化床	6	水蒸气	<700	纸厂污泥/黑液	中试
1994	MTCI	美国 New Bern	Weyerhaeuser	流化床	50	水蒸气	<700	硫酸盐法	工程示范
2003-	MTCI	加拿大 Trenton	Norampac	流化床	115	水蒸气	605-610	无硫黑液	商业示范
2004-2006	MTCI	美国 Big Island	Georgia-Pacific	流化床	200	水蒸气	607-608	无硫黑液	工程示范

## 1.10 高温气化工发展历程

### 1.10.1 Paprican雾化悬浮技术<sup>[34, 43]</sup>

雾化悬浮技术(AST)由加拿大制浆造纸研究院(Paprican)在上世纪 50 年代开发,目的是合成甲醇等化学品。AST 与下述高温气化工艺不同的是,反应系统中没有熔融物。

Paprican曾建立两处测试装置(表1.8),产生的气体可用于合成甲醇。技术经济评价表明AST较有前景,但颗粒悬浮时间短使得碳转化率和芒硝还原率低,加上严重的不锈钢反应器腐蚀问题,AST的开发于1968年终止。

### 1.10.2 加州大学 PGC 工艺

加州大学“热解-气化-燃烧”(UCPGC)工艺的特点在于将此三个过程分开(图1.8),期望减少回收炉含硫气体排放<sup>[44]</sup>。黑液经过低温热解反应器后进入高温气化反应器,形成类似于Tomlinson炉的垫层,但将完全燃烧转为气化,锅炉则与气化炉分开布置。这一设计使得热解释放的有机硫气体有更多的时间裂解为H<sub>2</sub>S,合成气则脱除H<sub>2</sub>S后再燃烧生产蒸汽。该工艺在稳定性、灵活性、安全性和能源效率等方面相比传统回收锅炉均具有优势。加州大学曾建立较大规模的试验装置,但是再未建立其它示范工程,研发工作在1980年停止。

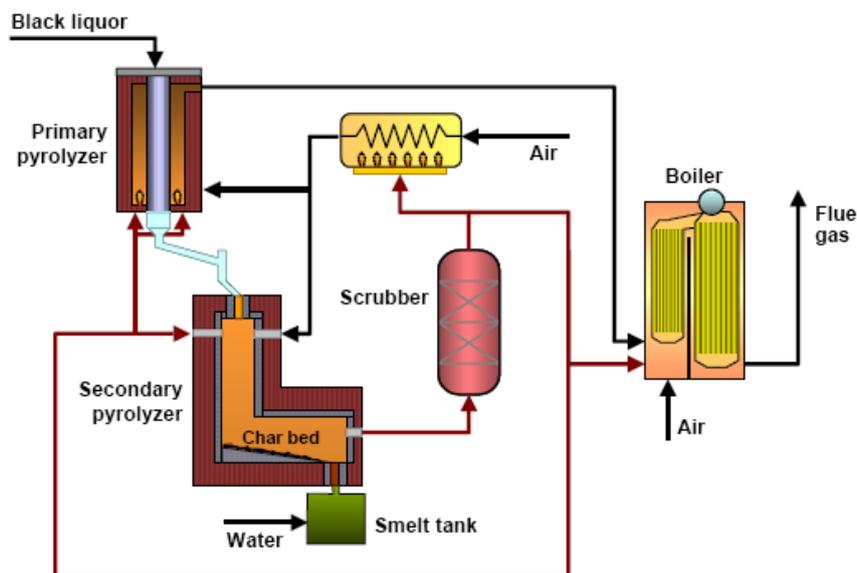


图1.8 UCPGC概念设计<sup>[34]</sup>

### 1.10.3 NSP旋风式气化炉<sup>[45, 46]</sup>

同PGC工艺设计思想类似,NSP(瑞典语新碱回收工艺)也是将不同的过程分开进行,旨在减少硫排放、提高效率、改善过程控制和消除爆炸。它可以在Tomlinson炉基础上进行改造,使黑液的热解、气化、熔融物形成和H<sub>2</sub>S捕集等过程在一个倾斜的旋风式气化炉中依次进行。旋风炉安装在Tomlinson炉下部,温度高达 1100℃的熔融物从旋风炉流

出后直接进入溶解槽(图 1.9), 没有垫层的存在, 因而熔融物遇水爆炸危险基本消除。旋风炉中产生的合成气在Tomlinson炉中直接燃烧生产蒸汽。由于需要控制较低气化当量比以保证还原条件, 有时需使用辅助燃油维持高温, 腐蚀问题比较严重, 甚至造成旋风炉壁泄露。技术瓶颈在当时已被克服, 报告<sup>[46]</sup>认为NSP工艺有潜力替代传统碱炉。原计划下一步在旧炉基础上改造进行工业规模试验, 但是没能实施。最终由于耐高温材料问题和缺少持续的资金投入, 1985年后NSP停止开发。

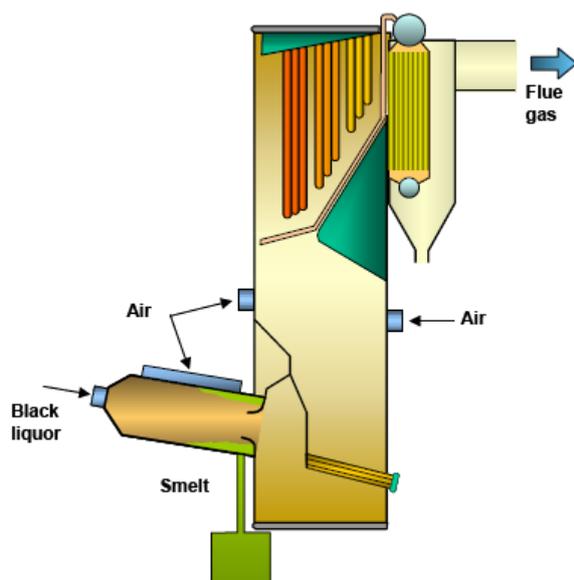


图 1.9 NSP旋风式气化炉<sup>[34]</sup>

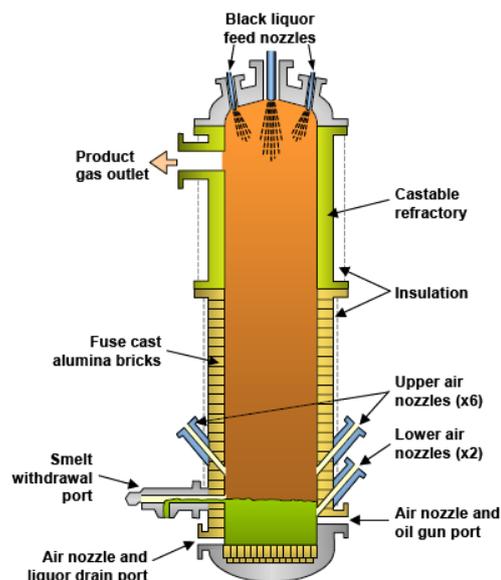


图 1.10 Champion/Rockwell 熔融盐气化<sup>[34]</sup>

#### 1.10.4 Champion/Rockwell 熔融盐气化<sup>[34, 47, 48]</sup>

Rockwell公司于1978年采用熔融盐气化对黑液转变为气体燃料的可行性进行了评估, 1982年建立了小试装置, 测试工作按照St. Regis公司子合同进行。1984年St. Regis并入Champion, Rockwell与Champion开始共同开发熔融盐气化工艺。该工艺与传统碱炉具有相似之处, 黑液在炉顶喷入后发生干燥热解降落至炉底形成垫层(图1.10), 芒硝在此还原, 熔融物持续流出。不同之处在于将完全燃烧转为气化, 没有蒸汽系统, 因而减少了爆炸危险。Rockwell还设计了一个15 tds/d规模的加压气化中试工程但是没有建立。最后由于DOE合同结束和外部资金中断, 开发工作被搁置。

#### 1.10.5 Ahlstrom 悬浮式气化<sup>[28, 49]</sup>

Ahlstrom公司在80年代末研究黑液气化, 但由于技术保密, 没有公开文献可以获得。仅知道所开发工艺为高温、加压、悬浮式气化, 在芬兰Äänekoski建有中试规模气化装置。加压条件可能使运行非常困难, Ahlstrom于1993左右搁置了研发计划。

### 1.10.6 SKF等离子体及气流床气化<sup>[50]</sup>

SKF 曾研究黑液极高温( $>1300^{\circ}\text{C}$ )等离子体气化以直接获得  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$ , 省去传统的苛化和石灰循环。但由于冷却后  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  重新形成, 过多的碱尘携带以及等离子体枪高额的电能需求, 这种概念设计没有通过可行性论证。后来的研发转向气流床气化, 为期两年的中试(表 2.2)证明在没有高能等离子体的协助下同样可获得高质量的绿液, 这项技术被出售给 Kamyrr, Kamyrr 随后被 Kvaerner 收购。

### 1.10.7 Tempella气流床气化<sup>[34, 51, 52]</sup>

Tempella 致力于高温气流床气化工艺的开发, 与下述 Chemrec 的最大区别在于熔融物通过高温旋风分离器离开气化炉, 而非采用水淬法。中试工程(表 1.8)主要测试工作在于除去碱尘和含硫气体。Tempella 面临高温工艺共有的腐蚀问题, 旋风分离器损坏严重。技术原因连同 90 年代芬兰经济下滑, Tempella 于 1994 年放弃了研究计划随后公司被 Kvaerner 并购。

### 1.10.8 Noell气流床气化<sup>[53]</sup>

Noell 与 Chemrec 类似, 致力于发展高温、加压、吹氧的气流床气化, 不同之处在于 Noell 采用水冷壁因而设计温度更高, 而 Chemrec 带耐火衬里气流床运行温度低于  $1000^{\circ}\text{C}$ 。Noell 中试(表 1.8)结果比较符合预期, 预计该工艺将有更好的安全性、环保性和经济性。Noell 一度保持与 Chemrec 的合作, 测试水冷壁对于后者反应器的适用性。拥有 Noell 的 Babcock Borsig Power 公司于 2000 年从 Kvaerner 获得 Chemrec 多数股份随后将 Noell 和 Chemrec 工艺进行结合。

### 1.10.9 Chemrec气流床气化<sup>[54, 55]</sup>

Kvaerner 收购 Kamyrr 后, Kvaerner/Chemrec 开始深入发展吹空气常压(Booster 系列)和吹氧气高压气流床气化<sup>[34]</sup>。Booster 系列面向制浆厂新增黑液处理负荷, 后者旨在完全替代传统碱回收锅炉。

在 Chemrec 气流床中, 黑液从反应器顶部被空气或氧气雾化高速喷入炉中发生部分燃烧, 提供的热量足以进行气化和形成熔融物,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{S}$  熔融物降至底部溶入水中成为绿液。合成气脱除  $\text{H}_2\text{S}$  后供下游使用。反应器壁腐蚀问题是面临的较大挑战, Noell 期望水冷壁能使熔融物部分硬化形成保护层, 但低熔点的黑液无机物使其无法实现。

Chemrec 已经建立的重点工程见表 1.8。New Bern 工程运行约 4 年后因反应器壁严重

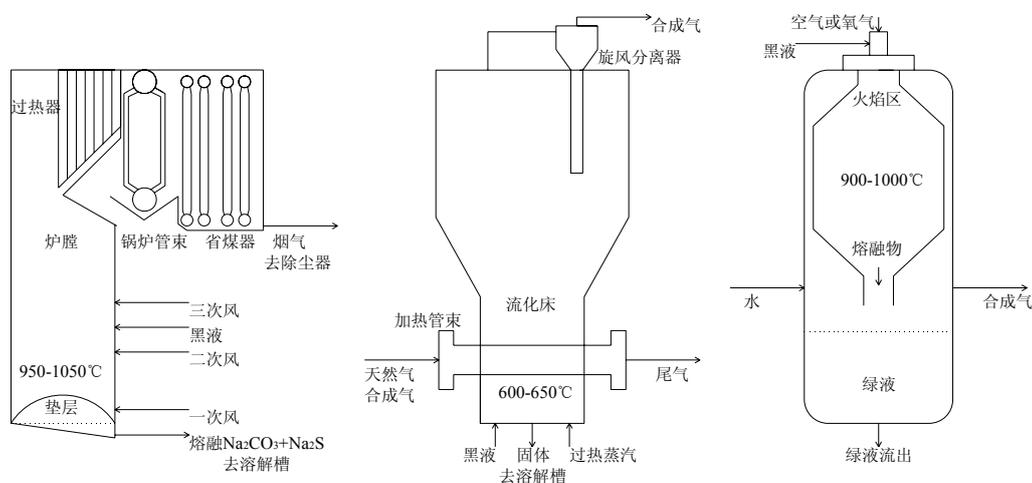
破裂被迫中止，随后Chemrec进行了大量的材料测试工作，更新了反应器壁，修缮了耐火衬里，是为第2代Booster系列。90年代中期，加压气化中试工程建成，经过几年的吹空气/氧气气化测试后被拆除。后来建立了压力更高、处理量更大的吹氧气化工程(代号DP-1)，截至2006年9月，最长连续运行时间13天，至2007年12月，累计运行达3695小时。

表1.8 高温气化工艺重点工程

年份	工艺	工程地点	相关企业	工艺核心	处理量 tds/d	气化剂	温度 ℃	压力 MPa	工程性质
1960s	AST			悬浮式气化	2	无/空气	900	-0.4	台架试验
1983-1984	NSP	瑞典 Karlsborg	ASSI	改装旋风炉	100	空气	1100	常压	中试
1985	Rockwell			熔融盐气化	6	空气	950	常压	中试
1991-1994	Tempella	芬兰 Karhula		气流床	<3	空气	1000	常压	中试
1996	Noell	德国 Freiberg		气流床		氧气	-1400	<3	中试
1987-1988	Chemrec	瑞典 Hofors	SKF	气流床	3	空气	900-1000	常压	中试
1991	Chemrec	瑞典 Frövi	AssiDomán	气流床	75	空气	950	常压	Booster 商业化
1994-1997	Chemrec	瑞典 Skoghall	Stora Enso	气流床	6	空气	950	<1.5	中试
1996-2000	Chemrec	美国 New Bern	Weyerhaeuser	气流床	300	空气	950	常压	Booster 商业化
1997-1999	Chemrec	瑞典 Skoghall	Stora Enso	气流床	10	氧气	950-	1.5	中试
2003-	Chemrec	美国 New Bern	Weyerhaeuser	气流床	300	空气	950	常压	2代 Booster
2005-	Chemrec	瑞典 Piteå	Kraftliner	气流床	20	氧气	1000	3.2	工程示范

### 1.11 气化技术对比分析

相比传统碱炉，气化技术的成功应用在安全性、污染物排放和资金投入等方面将具有优势。以下仅从能源效率、气化合成气质量和化学品回收角度比较气化和传统碱回收工艺的重要技术参数。几种工艺的主要设备见图1.11。



1.11.1 Tomlinson 回收锅炉

1.11.2 MTCI 流化床气化炉

1.11.3 Chemrec 气流床气化炉

图 1.11 黑液燃烧和气化主要设备

### 1.11.1 气化与燃烧的能源效率

Tomlinson回收锅炉发电效率一般小于12%<sup>[6]</sup>，热效率一般在65%<sup>[56]</sup>。商业运行黑液气化工程尚未引入发电系统，目前已知booster 1代系统热效率约45%<sup>[56]</sup>。不同规模系统热效率及发电效率均不容易对比，且缺乏足够的运行数据，但是据预测<sup>[6]</sup>，采用联合循环后发电量将可达传统回收锅炉的两倍并回收到等量热能，而这将极大减少外购电力甚至使制浆厂成为能源净输出企业。

### 1.11.2 气化合成气质量

这里选择Chemrec和MTCI重点工程来对比其合成气组成，气体热值等参数，这些参数由温度和气化剂等条件直接决定。低温气化采用间接加热，因而黑液热值损失少，可生产中热值富氢燃气；高温自热式气化则产生富含一氧化碳的气体，Chemrec已计划在Piteå示范工程合成甲醇和二甲醚等汽车代用燃料。表1.9中所列工程中，MTCI规模较小，Norampac和G-P工程尚未见到详细的运行数据，犹他大学流化床<sup>[57]</sup>为G-P示范工程提供技术支持，在此作为对比具有一定参考价值。

表1.9 两种气化工艺(Chemrec高温，MTCI低温)合成气质量对比

工程名称	Chemrec高温气化			MTCI低温气化	
	New Bern booster 1代 <sup>[54]</sup>	Piteå DP-1		MTCI台架试验 <sup>[39,58]</sup>	犹他大学流化床 <sup>[57]</sup>
		60%负荷	100%负荷		
黑液种类	硫酸盐法	硫酸盐法	硫酸盐法	非木	苏打法
运行温度, °C	950	~1000	~1000	560-600	607
气化剂	空气	99.9%氧气	99%氧气	水蒸气	水蒸气
气体主要组成, vol%					
H <sub>2</sub>	10-15	41	30-35	63-68	63-70
CO	8-12	25	28-32	2-4	3.0-4.5
CO <sub>2</sub>	15-17	31	30-35	26-30	24-32
CH <sub>4</sub>	0.2-1	2	0.5-2	2-6	0.6-6.0
N <sub>2</sub>	55-65	N <sub>2</sub> free	1-4	0	0
气体热值, MJ/Nm <sup>3</sup>	LHV 2.5-3.5		LHV 7-9.5		HHV 10-13

### 1.11.3 化学回收

绿液质量是黑液碱回收的关键参数，钠和硫的回收、碳转化率以及芒硝还原等对此均有重要影响。传统碱回收炉中几乎所有的硫都随熔融物流出，而对于高/低温气化，硫元素将在气相和熔融相/固相之间呈现一定比例的分布。相比燃烧工艺，气化可能会降低钠释放程度，这对增加经济性和减少结垢具有重要意义。碳转化率是气化工艺引入的影响绿液质量的新问题，目前已知Norampac工程化学回收率可达94-97%，但是碳转化率

低于设计值<sup>[59]</sup>，其它参数对比见表1.10。

表1.10 两种气化工工艺化学回收对比

工程/测试名称	Chemrec		MTCI测试 <sup>[58]</sup>
	New Bern booster 1代	Piteã DP-1	
		60%负荷	100%负荷
碳转化率	>99	>99.5	>99.9
还原效率, %	90	97.6	>97
硫回收, %	绿液中85%	绿液中~60%	绿液中~50%
钠回收		H <sub>2</sub> S中计算值47%	H <sub>2</sub> S中计算值51%
			H <sub>2</sub> S中93-94
			98-99

## 1.12 气化技术面临的主要挑战

### 1.12.1 流化床操作问题

以固态形式回收碱的低温气化消除了熔融物遇水爆炸危险，流化床因其良好的气固接触特性成为这种工艺比较理想的反应器。然而黑液含水量大、粘性大、受热膨胀、膨胀颗粒密度低使得流化床操作遇到极大困难。氯和钾等杂质的存在降低了以碳酸钠为主的BLC无机物熔点因而使得床料极易结渣，这对流化床操作非常不利，即使维持低温操作仍然不可避免有热点的存在。前已述及，低温工艺在开发过程中几乎无一例外地遇到流化失败问题，试验反应器尺寸较小(如VTT)加大了这种困难。为使温度场均匀并提高传热速率，采用间接加热(如MTCI)看起来是较好的选择。

### 1.12.2 材料问题

材料问题是黑液气化尤其是高温气化(如AST、NSP和Tempella)的技术障碍之一。熔融碱金属碳酸盐和硫化物对合金和耐火材料均有强烈腐蚀性。MTCI间接加热工艺所遇到的材料问题主要来自加热管壁，其内壁耐火材料需要耐受高温烟气，而合金外壁需要接触反应器内部H<sub>2</sub>S等腐蚀性气体。美国橡树岭国家实验室<sup>[60, 61]</sup>对两种工艺遇到的材料问题开展了详细的测试并且进行了富有成效的材料选择工作。

### 1.12.3 低温气化的碳转化与芒硝还原问题

为保证正常流化，低温气化运行温度约600℃，低温使得BLC的水蒸气气化反应速率非常低。BLC中有机碳含量与时间的大致关系见图1.12，原料取自商业运行的黑液水蒸气重整反应器，实验过程气相产物被随时吹出反应系统。当有H<sub>2</sub>和CO存在时，反应

所需时间更为延长,实验装置中获得的碳转化速率( $0.3 \times 10^{-4} \text{kg/kg} \cdot \text{s}^{[57]}$ )快于商业运行气化炉。

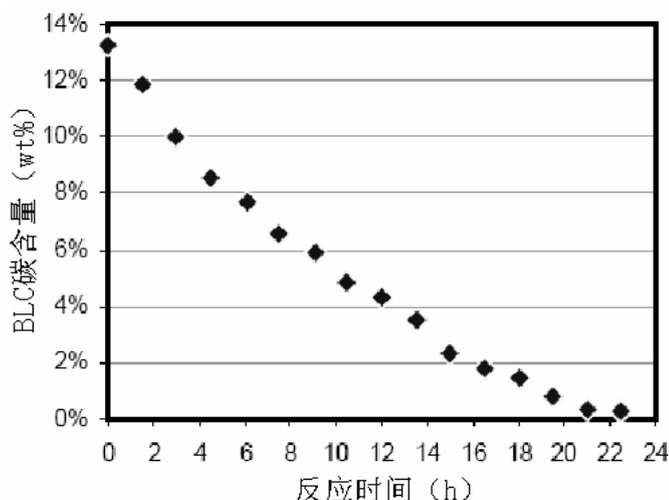


图1.12 水蒸气气化时BLC有机碳含量变化(604°C)<sup>[57]</sup>

传统碱炉垫层温度一般保持在950°C以上,芒硝在这种高温熔融和有碳存在的条件下发生还原,反应方程见表2.5。MTCI New Bern示范工程采用了硫酸盐黑液,但运行过程(575-625°C)并未在气化炉中完成芒硝还原,含残碳与未还原芒硝的BLC被送回原有碱炉完成回收。虽然研究<sup>[62]</sup>表明固态条件下芒硝也可被还原,但迄今为止低温气化商业气化炉尚未成功回收硫酸盐黑液,低温反应器中能否达到一定还原率还需考证。

表1.11 芒硝还原及其反应热<sup>[63]</sup>

反应方程	$\Delta H$ , kJ/kg $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 726°C
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{S}$	1261
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} \rightarrow 4\text{CO} + \text{Na}_2\text{S}$	3666
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{CO} \rightarrow 4\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{S}$	-1142
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}$	-163

#### 1.12.4 苛化负荷增加

MTCI的低温反应环境使得几乎所有的硫都以 $\text{H}_2\text{S}$ 的形式进入气相, $\text{Na}_2\text{S}$ 几乎全部转变为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,相比传统碱炉,这部分新增 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 将导致苛化负荷增加。Chemrec工艺也使得硫和钠呈现一定的分流(表2.4),导致苛化负荷轻微上升;此外,合成气中 $\text{CO}_2$ 可能会部分进入绿液形成 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NaHCO}_3$ 进一步增加苛化负荷。虽然硫、钠分流可以优化硫酸盐蒸煮工艺,但MTCI和Chemrec显然均遇到苛化负荷增加的问题<sup>[64]</sup>。

## 1.13 气化技术发展趋势

### 1.13.1 向高参数发展(高温高压)

回顾黑液气化发展历程可以看出, 从其工艺发展之初就已分为高温熔融态(有特例)和低温固态碱回收两条路线, 直至最为成功的 Chemrec 和 MTCI 工艺。发展过程中喷动床、鼓泡床、循环流化床、高温气流床等均被提出。随着经验的积累, 技术上开始向鼓泡流化床和气流床深入发展。

低温工艺由于受熔点限制其温度几乎不可再提升, 然而较低的碳转化速率和芒硝还原率可能成为无法逾越的障碍, 生产能力也不容易提高。因此设法提高运行温度比较令人关注, ABB、KBR均曾做出这样的努力, 针对MTCI工艺亦有相关研究<sup>[65]</sup>。

为使黑液气化合成气能够应用于燃气轮机, 发展加压气化炉是重要的研究方向。前述 VTT、ABB、KBR、Ahlstrom 和 Rockwell 均进行了有益的尝试, Chemrec 无疑迈出了影响深远的一步, 但是目前的气化规模尚不足以驱动燃气轮机。

### 1.13.2 替代传统石灰循环

石灰煅烧是高耗能工段, 期望在气化炉中直接将 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱除 $\text{CO}_2$  的原位苛化(例如前述直接苛化)技术应运而生并获得了大量研究。针对流化床与气流床气化结合原位苛化的研究均有报导, 然而迄今尚未见到商业示范规模的气化结合直接苛化技术成功运行的报导, 仅有DARS(Direct Alkali Recovery System)流化床燃烧工艺曾在澳大利亚进行了商业运行<sup>[34, 66]</sup>, 该工艺以氧化铁为苛化剂采用流化床燃烧法进行碱回收。由于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与硫反应因而DARS工艺不能用于硫酸盐黑液<sup>[67]</sup>。保证 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  不被还原并不容易, 大量的氧化铁粉尘聚集形成大颗粒还使得放大至工厂试验时遇到严重问题<sup>[32]</sup>。

尽管面临进料等诸多问题, 由于可以替代高耗能的石灰循环、采用高温而又不引入腐蚀性的熔融相、可以采用流化床等特点, 使得原位苛化气化技术极有可能成为解决黑液气化众多难题的一个重要突破口。其中采用钛酸盐的直接苛化气化工艺是较有前景的技术之一。

## 1.14 本文立题依据

黑液气化在北欧和北美等纸浆生产大国经过 30 多年的发展, 目前高温和低温两种工艺并行发展并且均已初步实现了商业化, 总的发展方向已渐趋明朗。各种工艺的发展

历程为我们研究黑液气化提供了非常宝贵的借鉴经验。本论文在全面考察各种工艺的发展历程之后，结合流化床、水蒸气气化、高温气化与直接苛化的各种优势，探索一种我们设想的工艺的可行性，即高温水蒸气气化结合直接苛化，工艺路线基于以下考虑：

第一，由于直接苛化固体产物具有较高的熔点(大于  $900^{\circ}\text{C}$ )，因而气化炉运行温度可以提高至  $800^{\circ}\text{C}$  以上而不存在熔融问题，流化床或许仍然可以采用。

第二，低温工艺在  $600^{\circ}\text{C}$  左右进行水蒸气气化反应，但是反应速率过于缓慢，而提高至  $800^{\circ}\text{C}$  以上则可期望 BLC 气化速率有极大提高。

第三，硫酸盐黑液低温气化导致所有硫释放到气相，高温空气或氧气气化导致硫在气固两相呈现一定比例的分布，而高温水蒸气气化时硫的行为目前尚无研究。当有苛化剂存在时，由于碳酸钠被持续消耗，所以推测硫可能仍会全部释放到气相。

第四，由于不存在氧气，温度也相对较高，芒硝可能会得到充分的还原。

以上推测将通过实验进行验证，作为黑液气化法碱回收工艺研究的前期探索。

## 1.15 本文研究内容

### 1.15.1 硫酸盐黑液热解基本特性

黑液同一般的燃料的一个重要不同之处在于其热解过程经历剧烈的体积膨胀过程，无论硫酸盐黑液还是烧碱法黑液均是如此，膨胀后可达初始液滴体积的数十倍之多。相关的研究<sup>[68-71]</sup>已经比较透彻，常压与加压情况、硫酸盐的黑液与烧碱黑液、黑液各组分对膨胀的影响等等均有涉及。黑液的膨胀将影响颗粒的飞行轨迹、改变气固反应的可接触面积、影响BLC的气化反应性，这些影响结果对于气化反应器的设计是值得关注的。本文首先将对膨胀现象做一般性的了解。

测量黑液在不同的热解温度下热解气、液、固产物得率，分析热解气体组成( $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ )，含硫气体仅关注  $\text{H}_2\text{S}$ 。焦油在热解产物中确实存在，但不同于生物质气化，焦油并不是黑液气化技术发展的瓶颈问题，且在大量的关于黑液的研究文献中，对焦油的专门研究几乎没有。本文不对焦油进行产率测量或成分分析。

热解导致大量的含硫气体释放到气相中， $\text{H}_2\text{S}$  是任何气化工需要回收进入制浆白液的组分，因而热解气体中  $\text{H}_2\text{S}$  我们将进行定量测试。固体产物即 BLC 中的硫含量也将进行测试。

### 1.15.2 硫酸盐黑液低温水蒸气及二氧化碳气化

这一部分将在现有条件下对黑液的低温气化工艺进行试验模拟，测试内容包括有机碳转化、硫化氢释放与硫酸盐还原。虽然低温气化工艺期望所有的硫均以硫化氢的形式从气相中回收，但事实上实现工程示范的两处黑液气化项目全部采用无硫黑液，我们希望试验探索硫酸盐黑液低温气化可能存在的一些问题。

### 1.15.3 硫酸盐黑液流化床水蒸气低温气化探索

在 BLC 低温水蒸气与二氧化碳气化的试验中，严重的传质限制使得气化反应进行速率极其缓慢，水蒸气与 BLC 在 600-650℃ 下反应 1h 甚至没有发现可观的有机碳转化。但是试验中确实发现 BLC 样品表面已经发生反应，较高温度时甚至有白色的固体碱出现。据此我们推测，如果能够提供良好的气固接触，在实验室模拟低温气化还是可行的，一如所有低温气化工艺，流化床被选作适合的反应器。我们制作了比较简单的流化床反应器，期望考察低温气化所涉及的各种问题，如果运行能够成功则扩展到高温实验(带有直接苛化)。

### 1.15.4 硫酸盐黑液高温水蒸气气化与直接苛化

直接苛化气化具有以下特点：

- 1) 直接苛化产物具有较高的熔点因而可以采用较高气化温度而又不引入熔融相，这将极大地提高碳转化速率和避免熔融物腐蚀；
- 2) 直接苛化产物水解后可直接生成制浆所需的化学品——NaOH，如果脱 CO<sub>2</sub> 和水解反应进行的比较完全，则可期望省去耗能的石灰循环。
- 3) 水解固体产物可以继续用于直接苛化因而可以实现循环。

黑液的直接苛化气化是一热点研究内容，但尚未成功进行工业或示范规模试验。这一部分是本文的最主要研究内容，将通过实验来验证高温水蒸气气化结合直接苛化所涉及的一些问题。



## 第二章 分析方法的建立

### 2.1 黑液固形物含量<sup>[72]</sup>

分析步骤如下:

1) 采用已烘干至恒重的陶瓷容器称取约 2g 黑液。取样时应注意将黑液摇匀并且不可以取下层沉淀物和上层泡沫; 不可以用铝制容器盛装; 样品用量不宜过多; 可以采用 2 到 3 个样本。

2) 将样品置于干燥箱中设置 105℃通风干燥至恒重, 这一过程一般需要 24 小时左右, 视样品量多少而定。为了加速干燥可以加入惰性颗粒物如玻璃球或石英砂, 烘干期间需要避免黑液溢出。

3) 计算公式:

$$\text{solid content} = \frac{\text{weight of dried solid}}{\text{weight of specimen}} \times 100\% \quad (\text{式 2.1})$$

### 2.2 黑液主要元素分析

#### 2.2.1 C、H、N

C、H、N 三种元素采用 CHNS 元素分析仪, 样品为绝干粉碎固形物, 黑液固形物极易吸潮, 甚至在几分钟内由固体变成黑液状, 任何操作应迅速进行。黑液中的硫具有无机和有机多种存在形式, 元素分析仪的测定结果不予采用。

#### 2.2.2 S(总硫)

##### 2.2.2.1 离子色谱法<sup>[73]</sup>

1) 用 500ml 烧杯取黑液样品 1g 以内, 质量记为  $m$ 。

2) 加入约 50ml 30%双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )室温下静置 30min 以上, 氧化期间需要防止大量泡沫的产生, 如果大量冒出泡沫应立即加入冷水。

3) 煮沸直至黑色和黄色消失, 溶液应该清澈透明, 且不应再有双氧水存在。

4) 定容至一定体积  $V(\text{ml})$ , 例如 100ml(视仪器检测限而定)。

5) 离子色谱测定硫酸根离子浓度  $c$ , 单位 ppm( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )。典型的离子色谱图见图 2.1。

6) 计算公式:

$$\text{sulfur content} = \frac{c[\text{SO}_4^{2-}] \times V \times 10^{-6}}{m \times \text{solid content} \times 3} \quad (\text{式 2.2})$$

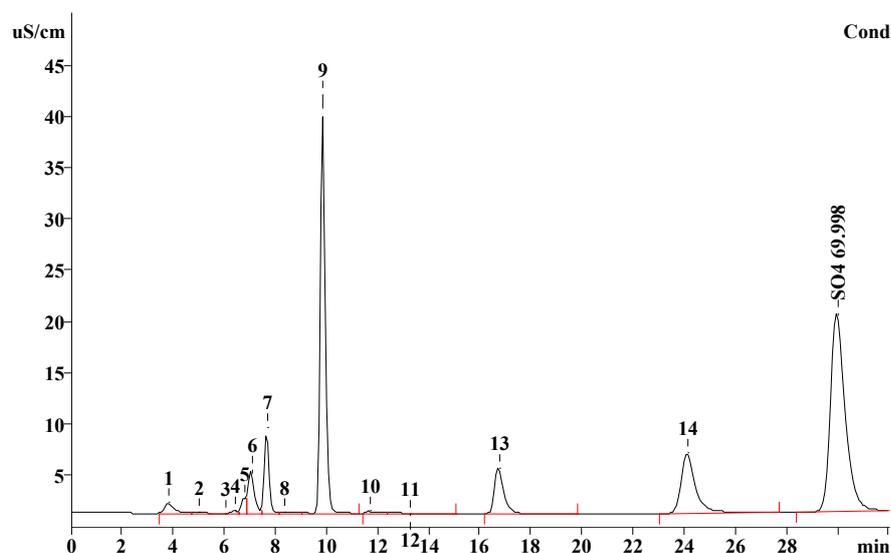


图 2.1 离子色谱检测图—硫酸根

#### 2.2.2.2 重量分析法<sup>[74]</sup>

离子色谱检测具有样品用量少，相对快速等优点，重量分析法则不受仪器状态的限制，结果准确可靠。分析步骤如下：

1) 用 5L 烧杯称取黑液原液 20g 以内，具体需视固形物含量而定，样品过多将导致大量泡沫，太少则重量分析准确性差。

2) 加水稀释，搅拌均匀。

3) 缓缓加入双氧水，以没有大量泡沫出现为宜，由于加入双氧水后大量放热，烧杯应置于冷水中加速散热以减少泡沫。

4) 双氧水添加足量后静置 1h，然后将烧杯置于电热板上小心煮沸，注意防止泡沫溢出，煮至溶液透明为止，耗时在若干小时，煮沸过程应不时滴加冷水抑制泡沫。这一步是有机硫的充分氧化过程。

5) 出现少许沉淀物需将其过滤除去。

6) 绿液冷却后滴加浓盐酸使其酸化，加入过量  $\text{BaCl}_2$  溶液至不再出现沉淀。应确保盐酸过量，可用甲基橙指示剂或 PH 试纸测试溶液酸性( $\text{PH} < 2$ )。

7) 定量滤纸过滤，冲洗滤渣，以  $\text{AgNO}_3$  指示剂显示无氯离子存在为准。

8) 取下定量滤纸置于已在  $800^\circ\text{C}$  灼烧至恒重的瓷坩埚中，入  $800^\circ\text{C}$  马弗炉中灼烧至恒重，时间约 30min，应通以一定量空气确保滤纸烧尽。取出冷却称量，以  $\text{BaSO}_4$  计。

9) 计算公式(wt%)：

$$total\ sulfur = \frac{100 \times gBaSO_4}{233.4\ g/mol \times gBLS} \times 32.1\ g/mol \quad (\text{式 2.3})$$

### 2.2.3 Na

采用类似 2.2.2.1 的方法用双氧水将黑液充分消解后用盐酸中和, 定容后用离子色谱分析, 测定时根据仪器检测限确定稀释倍数。

## 2.3 黑液硫酸盐灰分与有机物<sup>[74]</sup>

准确称取固形物含量已知的浓黑液约 1g 置于已灼烧至恒重的陶瓷坩埚中, 将样品放入马弗炉中敞开加热至约 600℃, 烧去绝大部分有机物但未燃尽。取出冷却, 用水润湿, 滴加一滴甲基橙指示剂, 再滴加浓硫酸至指示剂变为粉红色。200℃ 以下干燥后转至高温约 800℃ 烧去所有有机物, 干燥器中冷却至室温后称重。润湿后再加甲基橙, 如果仍显示有酸存在, 再次灼烧直至无酸存在为止。称重, 认为所有残余物均为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 并将其质量折算为 Na<sub>2</sub>O 质量。黑液总无机物认为等于硫酸盐灰分(以 Na<sub>2</sub>O 计), 差减法计算总有机物含量。

## 2.4 黑液热值

将黑液绝干固形物采用氧弹量热计测定高位热值, 若直接采用浓黑液则需使用标准苯甲酸助燃<sup>[75]</sup>。

## 2.5 黑液热解焦中的硫和钠(热解温度 550℃ 以上)

采用类似 2.2 的方法测定总硫, 由于碳粉不被双氧水消解, 因此需要增加 1 个过滤步骤。钠的测定不必使用双氧水, 直接用水溶解, 为加速钠盐溶出可以煮沸, 过滤得清液后定容采用离子色谱分析。

## 2.6 模化物直接苛化固体产物水解液中 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

这里模化物指的是碳酸钠, 用于模拟 BLC 中的最主要无机组分。此处的分析方法将在第六章的实验中应用。

## 2.6.1 指示剂配制<sup>[76]</sup>

测定时需要使用的指示剂见表 2.1

**表 2.1 指示剂的配制方法及其变色范围**

指示剂	配制方法	变色范围
甲基橙	称取 0.10g 甲基橙溶于 100ml 水	3.0 红-4.4 黄
溴甲酚绿-甲基红	0.1g /L 溴甲酚绿乙醇溶液；0.2g/L 甲基红乙醇溶液。3：1 体积比混合。	5.1，碱性绿，酸性酒红
酚酞	称取 0.10g 酚酞，溶于 60 mL 乙醇(95 % by vol)中，稀释至 100 mL。	8.0 无色-10.0 红紫色

乙醇(95 % by vol)

## 2.6.2 盐酸标准滴定溶液配制<sup>[77]</sup>

### 1) 配制

按表 2.2 的规定量取浓盐酸，注入 1000ml 水中，摇匀。本文实验选取盐酸标准滴定溶液浓度为 1mol/L。

**表 2.2 标准盐酸溶液配制方法**

盐酸标准滴定溶液浓度[c(HCl)]/(mol/L)	浓盐酸体积 V/ml
1	90
0.5	45
0.1	9

### 2) 标定

按表 2.3 的规定称取于马弗炉中 270-300℃灼烧至恒重的无水碳酸钠作为工作基准试剂，溶于 50ml 水中，加 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示剂，用配制好的盐酸溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色，煮沸 2min，冷却后继续滴定至溶液再呈暗红色。同时做空白试验。

**表 2.3 无水碳酸钠质量称取规定**

盐酸标准滴定溶液浓度[c(HCl)]/(mol/L)	无水碳酸钠质量 m/g
1	1.9
0.5	1.95
0.1	0.2

### 3) 计算

盐酸标准滴定溶液浓度计算公式(mol/L):

$$c[\text{HCl}] = \frac{2m \times 1000}{(V_1 - V_2)M} \quad (\text{式 2.4})$$

式中:

$m$ ——无水碳酸钠质量准确值(g, 分析天平);

$V_1$ ——盐酸滴定溶液的体积, ml;

$V_2$ ——空白滴定时盐酸的体积, ml;

$M$ ——无水碳酸钠的摩尔质量, 105.998g/mol.

### 2.6.3 氢氧化钠含量的测定原理

将一定条件下的水解液抽滤取清液的约 1/2 体积(水解条件见第六章)置于三角瓶中, 向水解液中先加入足量饱和氯化钡溶液, 将碳酸钠转化为碳酸钡沉淀, 然后以酚酞为指示剂, 用盐酸标准滴定溶液滴定至微红色为终点。反应如下:



事实上由于酚酞滴入碱液中显示红色, 而由红色变为微红色的滴定终点是不容易判断的, 而由红色变为无色有时只是一滴盐酸的差别, 后面的实验中我们全部滴为刚好无色, 这样做导致的误差是极小的。也有文献取上清液进行滴定, 甚至也可以过滤, 但过多的操作步骤也将引入新的误差, 如吸收空气中的  $\text{CO}_2$  等。

### 2.6.4 碳酸钠含量的测定原理

另外大约 1/2 体积清液置于三角瓶中, 以溴甲酚绿—甲基红混合指示剂为指示剂, 此时溶液显示绿色, 用盐酸标准滴定溶液滴定至酒红色为终点, 测得氢氧化钠和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  总和, 再减去 NaOH 含量, 则可测得  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量。滴定过程指示剂将出现绿—无色—红色的颜色变化, 在刚好无色时再滴加一滴盐酸将变为酒红色, 以此为滴定终点。

## 2.7 绿液和白液分析方法<sup>[67]</sup>

基于传统碱回收的白液和绿液分析方法已经建立的比较完备, 而气化法碱回收绿液和白液将有一些不同, 尤其是直接苛化气化碱回收方法, 其碱回收形态和白液成分与传统方法差异更大, 甚至不再有“绿液”这一概念。分析方法上既定标准需要做较大修改, 我们根据本论文的需要, 基于文献和实验探索, 建立对热解或直接苛化气化产物的分析方法, 主要基于化学方法。

### 2.7.1 直接苛化气化固体产物水解液中 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

直接苛化气化的固体产物中的主要成分将不再是 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>S, 取而代之的是钛酸盐, 在我们的所有实验中也未发现水解液呈现绿色, 且水解液主要成分就是 NaOH, 所以我们将水解液称为白液, 绿液的概念不再使用。

对于硫酸盐黑液直接苛化气化固体产物, 硫的存在使其白液的分析方法与模化物直接苛化有些不同, 总还原硫化物(Na<sub>2</sub>S+Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)的存在必须考虑。但实验证明, Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>的存在几乎可以忽略, Na<sub>2</sub>S 已在水蒸气气化过程中全部转化为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 因此从模化物水解实验发展的方法在这里仍然适用。NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的测定方法见 2.6。

### 2.7.2 硫酸根

硫酸根的含量代表未被还原的芒硝, 将 2.7.1 分析 NaOH 所得浊液滴加盐酸至 PH 为 1, 溶解碳酸钡剩余物认为全部是硫酸钡, 定量滤纸过滤后 800℃灼烧至恒重, 按 2.2.2.2 类似方法计算硫酸根含量。

将 2.7.1 分析 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 所得溶液用双氧水氧化后加入足量氯化钡再次计算硫酸根含量, 折算为样品中总的硫酸根含量。

实验会发现, 两种分析方法测得结果几乎相同, 进一步证明了还原型硫的不存在, 以后的实验白液中的硫认为全部是硫酸根, 不再分别进行分析。

### 2.7.3 总还原性硫化物 TRC(Na<sub>2</sub>S+Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

分析步骤:

- 1) 量取 25mL 白液或绿液置于 100mL 容量瓶中, 稀释至刻度。
- 2) 量取 25-30mL 标准碘溶液置于 250-mL 锥形平底短颈烧瓶中。
- 3) 滴加 5mL 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 于上述烧瓶中并用约 30mL 去离子水冲洗烧瓶内壁。
- 4) 量取 10mL 稀释液加入酸化碘溶液中并摇动。
- 5) 用标准 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液(0.1N)滴定过量的碘, 采用淀粉指示剂, 滴定终点为黄色消失, 或者做空白试验, 滴定终点为蓝色消失。
- 6) 计算:

$$TRC = \frac{(mL I_2 \times N I_2) - (mL Na_2S_2O_3 \times N Na_2S_2O_3)}{2.5mL} (eq/L) \quad (式 2.7)$$

在本文直接苛化气化实验中, 固体产物中还原型硫已基本不存在, 故除了定性实验

外，不做定量分析，下面的 2.7.4-6 亦是如此。

### 2.7.4 不含硫化钠的还原性硫化合物 SFRC( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )

本节的分析方法在直接苛化气化实验中不一定应用，这是因为这两种硫化合物在较高温度的实验结束后已经基本不存在，有时仅作定性分析。分析步骤如下：

#### 1) 去除 $\text{Na}_2\text{S}$

测试前需要了解大概需要多少  $\text{ZnCO}_3$ ：取 50mL 白液或绿液置于 150-mL 烧杯中，加入新制备的  $\text{ZnCO}_3$  悬浊液，摇匀静置，直至有大约 13mm 上清液出现，滴加一滴氨化硝酸银。如果上清液中有黑液或棕色凝块或任何深色云状物出现，说明硫化物沉淀不完全，必须再加  $\text{ZnCO}_3$ ，重复以上方法直至上清液显示没有硫化物存在，记下需要的  $\text{ZnCO}_3$  总量作为参考。

$\text{ZnCO}_3$  悬浊液制备方法：1mol/L  $\text{ZnSO}_4$ ，1mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，每次使用之前等量混合。

氨化硝酸银溶液制备方法：取 0.5 mL 10%硝酸银溶液于试管里，滴加氨水，开始出现黑色沉淀。再继续滴加氨水边滴边摇动试管，滴到沉淀刚好溶解为止，得澄清的硝酸银氨水溶液。

有了以上参考量之后，量取 50mL 白液或绿液置于 250-mL 容量瓶中，加入足量的  $\text{ZnCO}_3$  悬浊液沉淀硫化物，摇匀，去离子水稀释并定容至刻度。定量滤纸过滤得清液，立即进入以下分析。

#### 2) 利用碘溶液氧化

量取 10-20mL 标准碘溶液置于 250-mL 锥形瓶中，加 5mL 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，量取 25mL 上一步得来的清液加入酸化碘溶液中并摇动，采用淀粉指示剂，用 0.1N 标准  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定过量的碘。

#### 3) 计算

耗用碘的净当量按下式计算：

$$SFRC = \frac{(mL I_2 \times N I_2) - (mL Na_2S_2O_3 \times N Na_2S_2O_3)}{5mL} (eq/L) \quad (\text{式 2.8})$$

### 2.7.5 硫化钠

根据以上测定结果， $\text{Na}_2\text{S}$  含量按照下式计算：

$$Na_2S = \frac{(TRC - SFRC) \times 78.1}{2} (g/L) \quad (\text{式 2.9})$$

### 2.7.6 总碱( $\text{Na}_2\text{S}+\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_3$ )

量取 5mL 白液或绿液置于 250-mL 锥形瓶中，加 50mL 去离子水，1-2 滴甲基橙指示剂，用 0.5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  滴定。

## 2.8 黑液热解和水蒸气气化产生硫化氢分析方法<sup>[78]</sup>

硫化氢的检测目前一般使用以下标准方法(国内标准):

- 1) 碘量法<sup>[79]</sup>
- 2) 亚甲蓝法<sup>[80]</sup>
- 3) 醋酸铅反应速率双光路检测法<sup>[81]</sup>
- 4) 醋酸铅反应速率单光路检测法<sup>[82]</sup>
- 5) 气相色谱法<sup>[83]</sup>

碘量法是经典的化学分析方法，采用不同的取样量，可检测低至 0-100%的硫化氢，本文所有实验中硫化氢含量约在  $100\text{-}300\text{mg}/\text{m}^3$  的量级。亚甲基蓝法适用范围较小，为  $0\sim 23\text{ mg}/\text{m}^3$ ，若应用于本文实验则需要气体稀释。气相色谱法对检测器、标准气和取样技术都有较高的要求，火焰光度检测器FPD主要用于 $\text{mg}/\text{m}^3$  数量级的硫化氢及其它硫化物，热导检测器TCD可用于硫化氢体积分数约大于 0.05%的样品<sup>[84]</sup>。醋酸铅反应速率法需要配备硫化氢分析仪，可以实现在线连续分析，因而分析速度快。但是仪器测定方法设备比较昂贵，且使用场所多受到限制。

本文所有对硫化氢的检测全部基于碘量法，下面简述这种方法的准备及测定过程，本方法依据标准<sup>[79]</sup>而建立，许多环节进行了修改以适用于本文实验。

### 2.8.1 方法提要

用过量的乙酸锌吸收气样中的硫化氢，生成硫化锌沉淀(白色)。加入过量的碘溶液氧化生成的硫化锌，过量的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。涉及的反应如下：



### 2.8.2 溶液配制

1) 乙酸锌溶液(5g/L): 称取 6g 乙酸锌，溶于 500ml 水中。滴加 1-2 滴冰乙酸搅动至

溶液变清亮，加入 30ml 乙醇(95%)，稀释至 1L。实验中根据用量按比例配制。

2) 碘溶液(5g/L): 由碘储备溶液稀释配制。

3) 盐酸溶液(1+11):按 1 体积浓盐酸和 11 体积水配制。

4) 淀粉指示液(5g/L): 称取 1g 可溶性淀粉，加入 10ml 水，搅拌下注入 200ml 沸水中，煮沸 2min，冷却后，取清液装入试剂瓶备用。

5) 硫代硫酸钠标准溶液(0.1mol/L): 由硫代硫酸钠标准储备溶液标定得来，配制过程略。

### 2.8.3 硫化氢吸收

将热解或气化所收集的气体立即全部导入第一级吸收器中并注意控制流速使吸收完全，第二级吸收器鉴定是否吸收完全。实验证明，硫化氢在第一级吸收器即可吸收完全(每次实验约 5L 气体，10mg 硫化氢，250ml 吸收液)。吸收装置见图 2.2。

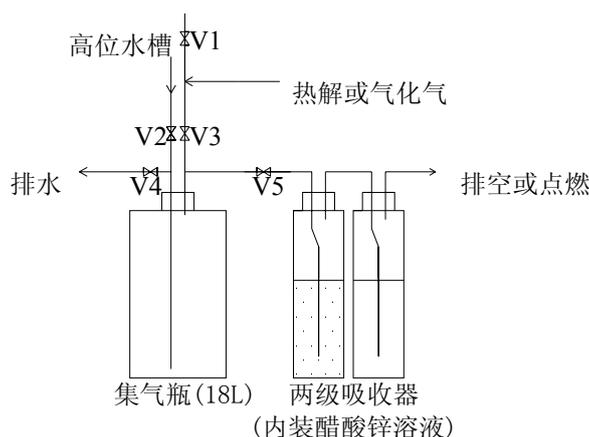


图 2.2 黑液热解或气化气体中硫化氢吸收实验装置

### 2.8.4 硫化氢测定

吸收完毕后，取下吸收器，加入 10ml 碘溶液，再加入 10ml 盐酸(1+11)，立即装上吸收器头，以洗耳球轻轻鼓动溶液使之混合均匀，不应鼓入气泡。待反应 2-3min 后，将溶液转移进碘量瓶中，加入 1ml 淀粉指示液，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失，按同样的步骤做空白试验。

### 2.8.5 分析结果的计算

吸收的硫化氢质量计算公式： $m = 17.04c(V_1 - V_2)$  (式 2.13)

式中：

$m$ ——硫化氢质量, mg;

$c$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度, mol/L;

$V_1$ ——空白滴定时, 硫代硫酸钠标准滴定溶液耗量, ml;

$V_2$ ——样品滴定时, 硫代硫酸钠标准滴定溶液耗量, ml;

17.04—— $M(1/2H_2S)$ , g/mol.

## 第三章 硫酸盐黑液热解基础研究

### 3.1 引言

一般认为黑液气化通过三个步骤进行：干燥、热解和气化<sup>[71]</sup>。黑液的热解同一般生物质具有许多不同之处，例如：黑液受热后体积急剧膨胀(swelling)，气体中含有大量氢气，热解焦得率高，释放含硫气体等。本章主要从这些方面考察黑液的热解特性，为进一步研究BLC气化奠定基础。

已有一些文献<sup>[68-71, 85-87]</sup>对黑液的膨胀现象做出比较细致的研究。在所有操作变量中，温度对膨胀体积的影响最大，黑液体积膨胀程度最大的温度点出现在大约 500℃ (300-900℃温度范围间歇操作)；加热速率只影响膨胀发生的速率而对膨胀的程度影响不大；压力的存在显著降低黑液的膨胀体积，在其它条件(温度、气氛、质量)相同时，压力在 2MPa时黑液的膨胀体积仅为 0.1MPa时的大约 1/4。黑液中各有机组分对膨胀的影响已基本达成一致见解，模型化工作已有开展。

黑液热解过程发生的重要变化包括：有机物分解成小分子气体及焦油、硫释放和钠释放等。相比一般的生物质热解气化，焦油问题对于黑液气化工艺的发展不构成瓶颈问题，涉及的研究极少。含硫化合物转变对于硫酸盐黑液燃烧或气化法回收都是重要的研究内容，由于气化工艺需要在气相中回收硫化氢，因而热解气中硫化氢含量将作出分析。

### 3.2 实验

#### 3.2.1 样品制备与分析

本实验采用的 3 种黑液原料均为硫酸盐法制得，其中黑液 A 和 B 于 2008 年 10 月取自广东某造纸厂，黑液 C 于 2005 年 9 月取自广西。这 3 种硫酸盐黑液的分析结果见表 3.1，分析方法详见第二章。

实验除直接采用黑液原样外，还需采用黑液干燥固体(BLS)，BLS 制备程序如下：

1) 观测膨胀现象所用样品为固形物含量 90.0%的高浓黑液，不具有流动性，样品能够悬挂于热电偶探头而不滴落。

2) 称取一定量浓黑液置于自制的金属平底容器内(300×200×3，单位 mm)，入烘箱中设置 105℃干燥至恒重，这一过程可能耗时 3-5 天，干燥过程应不时搅拌以利于水分蒸发并防止无机物在母液中富集。待黑液完全干燥后，取出冷却后将其刮下，黑液在

空气吸潮极快，应立即放入粉碎机粉碎，装袋备用。

3) 碱木质素(kraft lignin)的制备<sup>[88, 89]</sup>采用酸析法。碱法制浆黑液在加入酸后，木质素组分会沉降下来，据此原理过滤后可得到粗碱木质素。当酸加入硫酸盐黑液时会有大量的恶臭含硫气体释放出来，具体成分没有分析，气体来自有机硫还是无机硫尚不清楚。

表 3.1 黑液原料分析(wt%)

分析项目	样品编号		
	BL-A	BL-B	BL-C
固形物含量	52.0	50.2	55.4
总有机物(干基, 下同)	62.60	60.50	60.70
总无机物(认为等于硫酸盐灰分)	37.40	39.50	39.30
硫酸盐灰分(以 Na <sub>2</sub> O 计)	37.40	39.50	39.30
工业分析			
挥发分	35.2	34.8	34.5
固定碳	21.7	19.9	20.3
灰分	43.1	45.3	44.8
热值 HHV, MJ/kg	13.26	12.07	12.34
元素分析			
C	32.42	31.67	33.18
H	5.89	4.62	3.52
N	0.09	0.04	0.03
S (total sulfur)	3.17	3.16	3.65
O 和其它	38.91	41.27	38.58
Na	16.90	16.37	18.16
Cl	1.62	1.37	1.68
K	1.0	1.5	1.2

### 3.2.2 实验装置与程序

膨胀现象观测采用可视化单液滴反应器(图 3.1)。实验时将直径为 3-8mm、质量约 30mg 的浓黑液液滴置于透明石英管非加热区，开启 N<sub>2</sub> 吹扫管内空气，同时开启电炉设置一定温度。待电炉温度稳定后，将液滴引入炉膛中部，开启摄像机记录液滴膨胀过程，不同温度重复以上操作。

热解装置采用管式炉(图 3.2)，石英管反应器内径 32mm，用陶瓷或不锈钢舟装载样品。实验开始时将样品置于炉体高温区之外并用高纯 N<sub>2</sub> 吹扫管路，待炉温稳定且管内空气已被 N<sub>2</sub> 置换时，调整 N<sub>2</sub> 流量为 80-120ml/min，将样品引入反应区同时开始收集气体。当采用 BLS 作为原料时，热解时间按照 850-450℃ 依次为 5-9min 不等，采用浓黑液作为原料时，考虑水分蒸发时间，以上参考时间相应延长。气体采样后送气相色谱仪(岛津 GC20-B)分析其主要组分(H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 等)相对含量。气体分析时采用样品量较多(约 3g BLS)，使得黑液膨胀后粘附于管壁无法完全取下，因此 BLC 得率的分析

减少了样品用量(约 0.5g BLS)在直径更大的反应管(内径 40mm)中进行。

H<sub>2</sub>S 释放量确定的实验装置同上,收集 BLS 热解气体后再将其缓缓导入装有醋酸锌溶液的吸收器中,吸收过程可见大量白色沉淀物出现,采用参比吸收器鉴定是否已经吸收完全,用碘量法滴定被吸收的 H<sub>2</sub>S 量。热解焦冷却后采用化学方法测定硫含量。

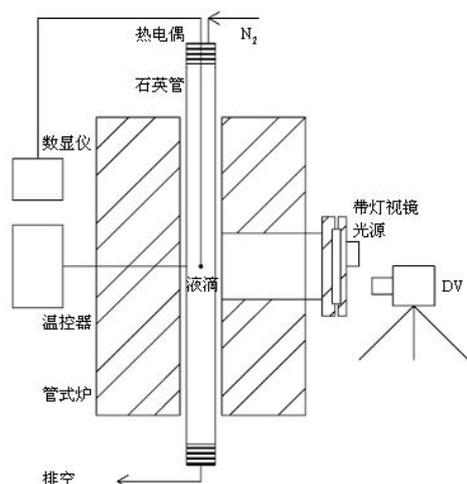


图 3.1 黑液单液滴膨胀记录实验装置

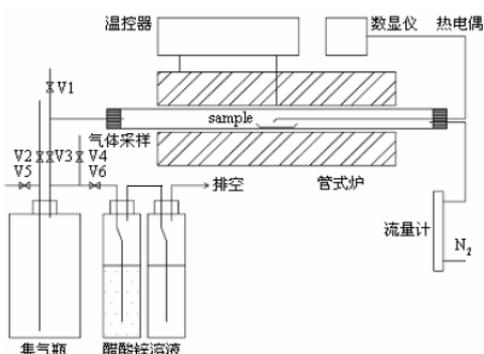


图 3.2 黑液热解实验装置

### 3.3 结果与分析

#### 3.3.1 热解膨胀规律

膨胀观测采用的黑液固形物含量较高,入炉后迅速干燥且体积基本不再收缩,因此这里以黑液的初始直径定为其膨胀的起始点。其中一种黑液(BL-C)膨胀相对直径( $d/d_0$ )随时间的变化见图 3.3,黑液 A 和 B 具有与此相似的膨胀特性,但是膨胀程度有所不同。一定质量黑液的膨胀体积随温度的变化见图 3.4。

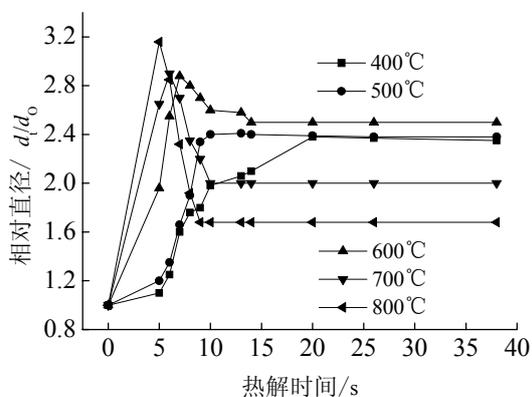


图 3.3 黑液膨胀相对直径随时间的变化

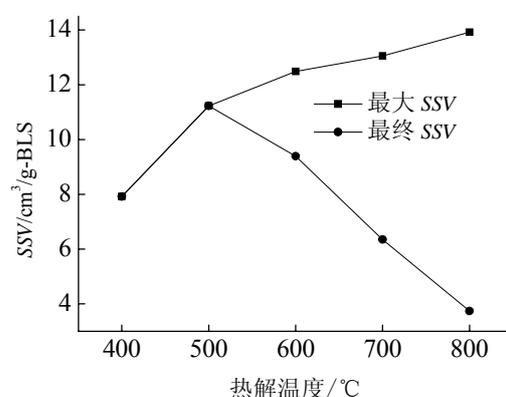


图 3.4 最大与最终比膨胀体积随温度的变化

图 3.4 中比膨胀体积(SSV)定义<sup>[71]</sup>如下:

$$SSV = \frac{V_t}{m_{BLS}} \quad (\text{式 3.1})$$

$V_t$  ——某时刻膨胀体积

$m_{BLS}$  ——黑液初始固形物质量

我们将入炉至膨胀开始所需时间定为干燥耗时,这一时间是固形物含量、液滴直径和炉温的函数。以样品 BL-C 为例(固形物含量 90.0%),直径为 3mm 的液滴入炉后干燥耗时 400℃下约 4s,而 800℃下则小于 1s。黑液的膨胀在较高(>500℃)和较低温度下具有不同的特性。以 500℃下的膨胀为例,在耗时约 3s 进行干燥后,膨胀随即开始,大约 10s 后膨胀至最大体积,此后体积不再变化。而更高温度下如 800℃,黑液在膨胀至最大体积后立即开始收缩,直至体积不再变化。当大量挥发分释放后,原来类似薄膜一样的表面失去支撑导致颗粒整体收缩,此时颗粒表面已失去弹性,而较低温度时由于挥发分释放缓慢,膨胀后的颗粒在碳骨架的支撑下体积不再收缩。

并非只有液滴的热解才会发生膨胀,即使是粉碎(例如 80 目)的BLS在热解时仍会发生显著的膨胀。如果将本文的实验方法定为快速热解,则有理由推断在较低的升温速率下,由于脱挥发分速率较慢,黑液可能不会发生膨胀。但从 10-50℃/min慢速升温实验(由室温升至指定温度)发现,膨胀仍然发生。膨胀是由于黑液挥发分释放受到一定程度的阻止而发生的特殊现象,脂肪族羧酸和木质素两组分的相互作用被认为是导致黑液膨胀的主要原因<sup>[68]</sup>。

### 3.3.2 热解产物分布

黑液热解产物主要包括非硫永久性气体、含硫气体、焦油、BLC 和碱金属等,热解导致硫和钠的释放是黑液与一般生物质的显著不同之处。这里将热解产物划分为非硫永久性气体、BLC、焦油及其它(硫化物、碱金属、水、飞灰等),单位质量黑液固体热解产物分布见图 3.5。其中气体产物包括  $H_2$ 、 $C_nH_m(n \geq 1)$ 、CO 和  $CO_2$ , BLC 中包含有机残余物和无机物,焦油及其它产物通过差减法算出。

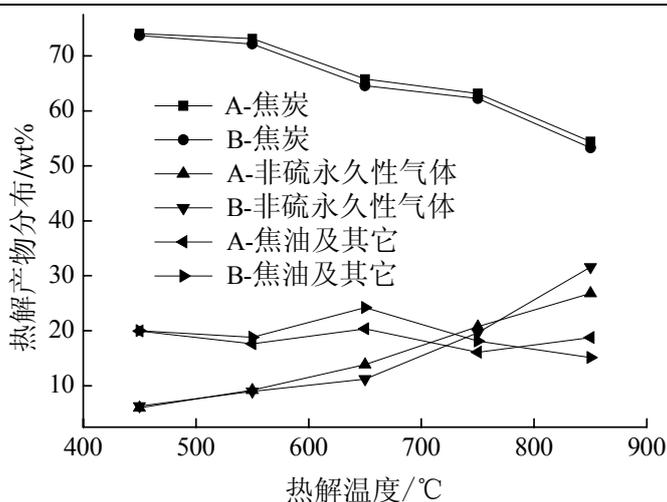
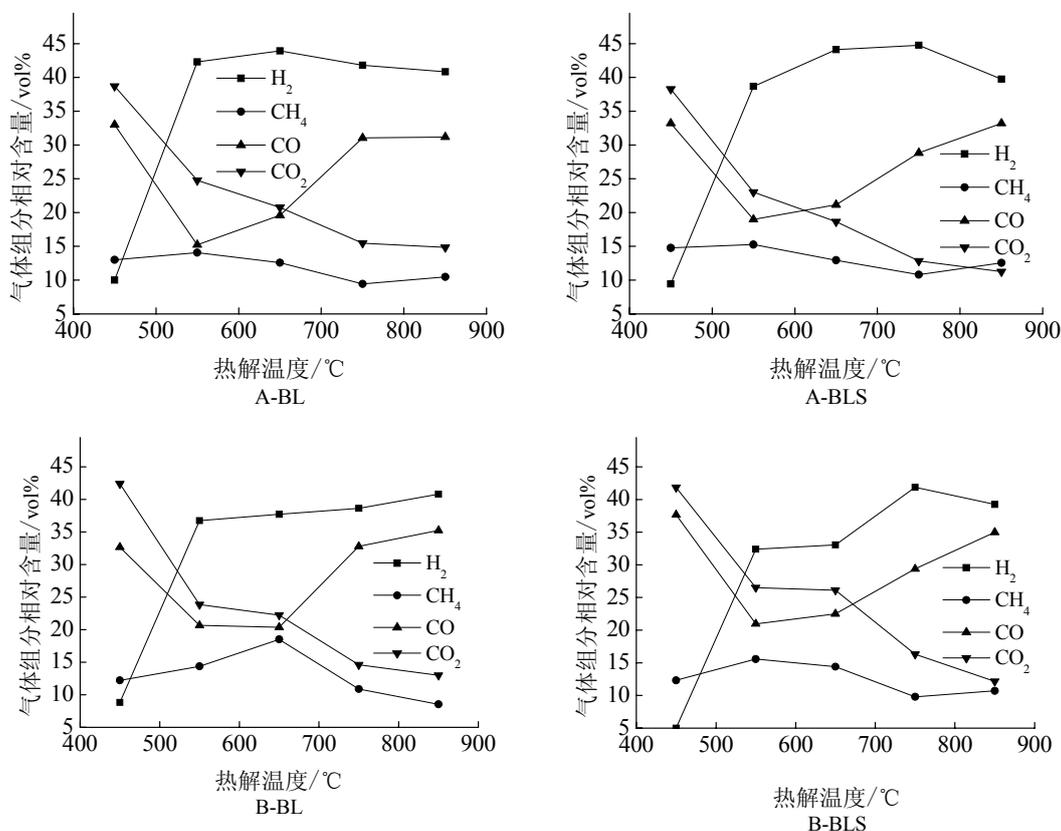


图 3.5 不同温度下黑液热解产物分布

### 3.3.3 热解气体组成

热解气体组分主要为  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$  和  $CO_2$ 。不同温度下 3 种浓黑液及其 BLS 的热解主要气体组分相对含量见图 3.6，假设热解气全部由  $H_2$ 、 $C_nH_m(n \geq 1)$ 、 $CO$  和  $CO_2$  组成，暂不考虑含硫气体所占体积。通过图 3.6 可以看出，较高的热解温度有助于产生更多的  $H_2$  和  $CO$ ， $CH_4$  的相对含量变化不大， $CO_2$  相对含量则随热解温度的提高显著降低。



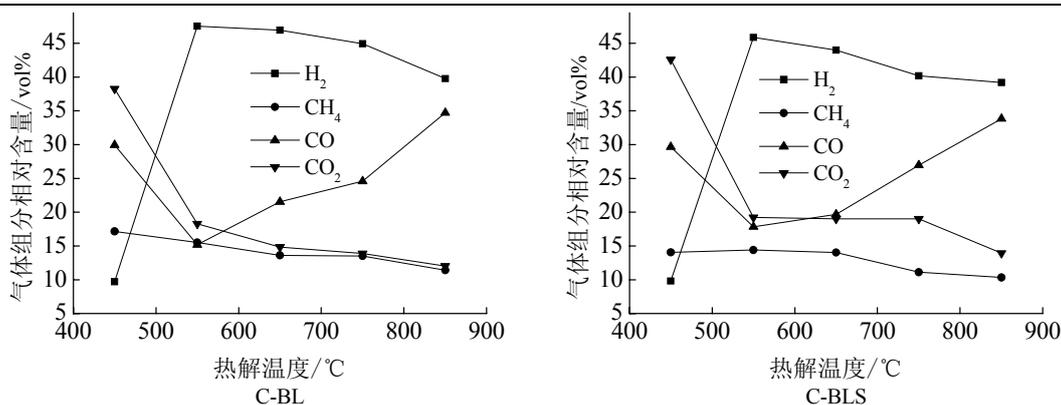


图 3.6 不同热解温度下黑液热解主要气体组分相对含量

### 3.3.4 热解过程 H<sub>2</sub>S 释放

将一部分或全部的硫释放到气相中是黑液气化工工艺的一个特点，这其中有一部分硫是由热解反应放出的。通过对热解焦中残余硫含量的分析可以发现，在有惰性载气连续吹扫的情况下，热解可以导致大约 70%(650°C, 7min)的硫释放到气相中，其中包括一定量的H<sub>2</sub>S，图 3.7 给出两种黑液在不同温度下热解的H<sub>2</sub>S释放量。热解释放的其它含硫气体<sup>[90, 91]</sup>包括COS、CH<sub>3</sub>SH、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>等，传统碱回收工艺以Na<sub>2</sub>S的形式回收硫，气化工工艺则为H<sub>2</sub>S和/或Na<sub>2</sub>S，因此我们关注释放的硫中H<sub>2</sub>S的比例，不同热解温度下硫在各产物中的分布见图 3.8。通过图 3.7 可以看出，H<sub>2</sub>S释放量随温度升高先是上升，而后随温度升高反而下降，这一点同总硫的释放规律类似(图 3.8)。

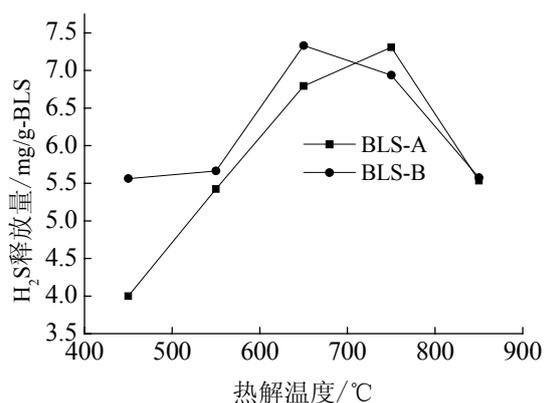


图 3.7 不同温度下热解 H<sub>2</sub>S 释放量

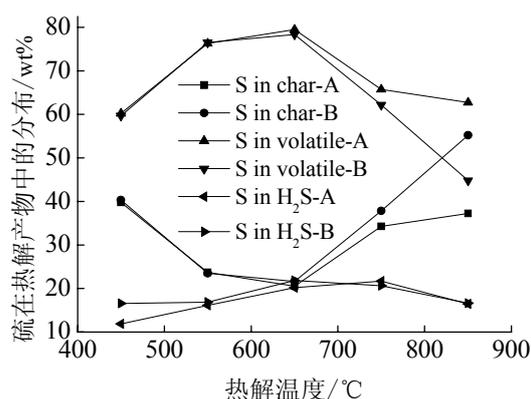


图 3.8 不同温度下硫在热解产物中的分布

### 3.3.5 热解产物形成途径分析

在对气体、BLC和焦油形成的贡献上，各种有机物所起的作用不同。脂肪族羧酸、抽提物和糖类热解残余非常少<sup>[89]</sup>，一般认为是永久性气体(不包括含硫气体)释放的主要来源，其中脂肪族羧酸的贡献最大。木质素热解残余物比例较高，一般在 40%<sup>[88, 89]</sup>以上，

认为是黑液热解有机残余物的主要来源。如果将焦油定义为热解所产生的所有芳香族化合物，则黑液热解焦油主要源自木质素组分<sup>[92]</sup>。H<sub>2</sub> 的产生和硫的释放是气化工艺关注的内容，下面将重点分析这两种产物的来源。

### 3.3.5.1 H<sub>2</sub> 的产生

由于BLC具有非常强的水蒸气气化反应性，为了考察水分是否参与了H<sub>2</sub> 的生成，A、B、C原料均采用了浓黑液和BLS样品。实验表明，同种原料的浓黑液与BLS的热解气体组成(图 3.6)和得率(表 3.2)均相差甚少，没有发现采用浓黑液直接热解时H<sub>2</sub> 得率有大幅提高，即认为这里可以忽略BLC水蒸气气化和水煤气变换反应(式 3.2, 3<sup>[93]</sup>)的发生。分析原因认为，黑液进入高温(例如 750℃)反应区后首先是水分蒸发过程，之后才进行有机物分解，这时由于水蒸气已被载气带走，因此大量水蒸气参与反应形成H<sub>2</sub> 的机理已不存在。据此认为，实验测得的H<sub>2</sub> 全部来自有机物的分解，且随着温度的提高，氢元素更多地趋向于生成H<sub>2</sub>(图 3.9)。

虽然碱木质素组分是热解焦生成的主要贡献者，但从碱木质素的热解气体成分<sup>[94]</sup>可以推断其对H<sub>2</sub> 的生成也起到重要作用，实验对酸析碱木质素的热解实验也测得较多H<sub>2</sub>。

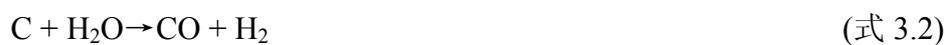


表 3.2 不同温度下热解气体得率

样品编号	热解温度/℃				
	450	550	650	750	850
BL-A	64.0	103.0	172.0	294.0	331.5
BLS-A	45.0	104.0	172.5	271.0	334.0
BL-B	40.5	94.0	134.0	238.0	371.0
BLS-B	44.0	91.5	115.0	237.0	383.0
BL-C	65.0	90.0	191.0	279.0	389.0
BLS-C	52.5	98.5	179.0	285.0	392.5

单位: L py-gas/kg-BLS; 20℃, 常压, dry, N<sub>2</sub>-free

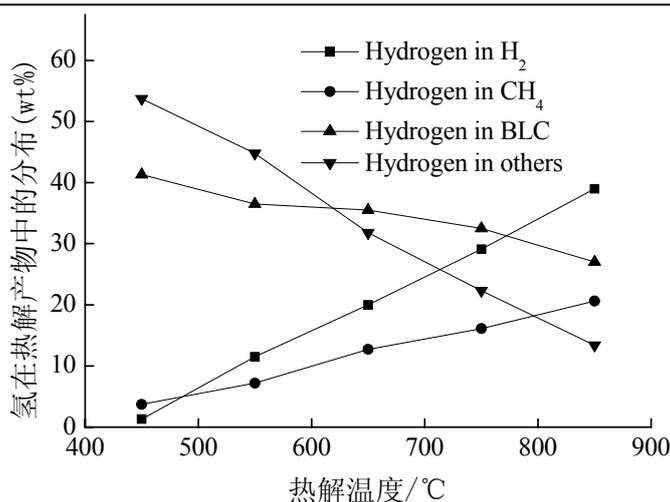


图 3.9 黑液有机物中氢元素在热解产物中的分布(样品 BL-C)

### 3.3.5.2 硫的释放

热解导致的硫释放来自两部分：有机结合硫和无机硫，干燥过程没有硫的释放<sup>[95]</sup>。各种无机硫组分对黑液热解过程硫释放的贡献已形成如下基本理论：

1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  并不直接释放含硫气体，无机硫对硫释放的贡献主要来自  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  还原起始温度约  $600^\circ\text{C}$ 。

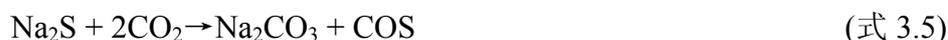
2)  $\text{Na}_2\text{S}$  会释放  $\text{H}_2\text{S}$ (式 3.4)或  $\text{COS}$ (式 3.5) <sup>[14, 90, 91, 95]</sup>。

3)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  极不稳定，高于  $330^\circ\text{C}$ <sup>[95]</sup>即开始分解(式 3.6-8)。

4) 热力学计算表明，热解温度小于  $600^\circ\text{C}$ 时，硫趋向于排入气相；而在高于  $600^\circ\text{C}$ 时，硫趋向于留存在固相；较高的温度将导致黑液中更多的有机硫进入气相。

5) 较高温度下， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  将起到捕集硫释放的作用，即反应(3)将向左进行。

6) 低于  $500^\circ\text{C}$ 时，硫的释放随温度升高而增加，高于此温度时，硫的释放随温度升高而下降。



黑液中有机结合硫主要是制浆反应中木质素大分子芳基醚键发生硫化断裂(图 3.10)时形成的，含硫的木质素大分子碎片将会热解导致含硫气体生成，我们已在酸析碱木质素的热解气体中测得比较显著的  $\text{H}_2\text{S}$  含量。热解过程中元素硫插入烃类或其衍生物的

C-H键亦可形成有机硫气体<sup>[91]</sup>。有机硫在黑液热解过程中将全部或绝大部分被分解，且在较低温度时(<600℃)，释放的硫趋于排入气相，较高温度下(例如 700℃以上)熔融Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和气相中碱尘(fume)将捕集释放的含硫气体<sup>[95]</sup>(式 3.9)，尽管纯Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>熔点在 850℃以上，但比较复杂的黑液无机物熔点远低于此，一般在超过 700℃时便会发现有熔融物渗出迹象。

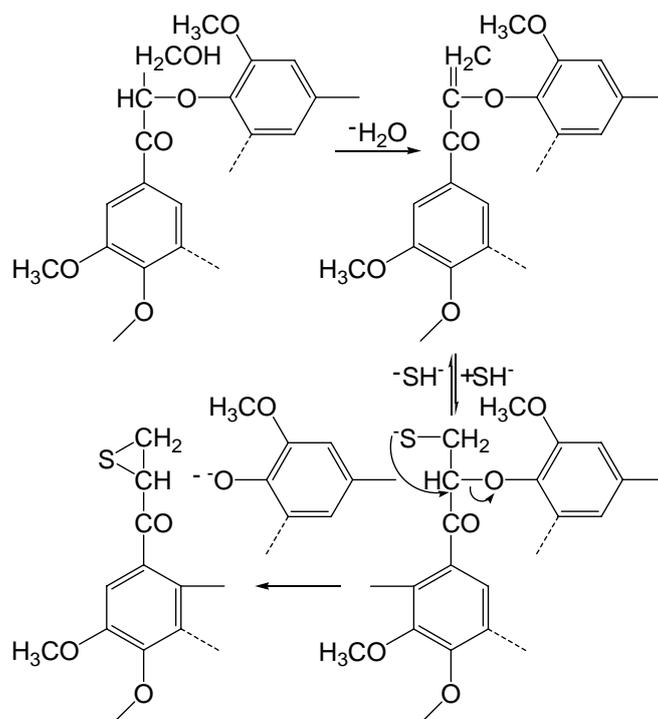


图 3.10 带  $\alpha$ -羰基的非酚型  $\beta$ -芳基醚键的硫化断裂<sup>[96]</sup>

(硫酸盐制浆反应中木质素的两种重要的硫化断裂方式之一)

### 3.4 黑液的热解动力学

相比黑液气化相关的所有研究内容，有关黑液热解动力学方面的文献比较少。黑液热解反应的复杂性使模型化成为一项艰难的任务。Sanchez等<sup>[97]</sup>通过假设A和E与黑液热解固体转化率的线性关系来建立依赖于温度和转化率的广义Arrhenius方程，使得黑液热解动力学模拟变得可行。分段<sup>[98, 99]</sup>计算动力学参数的方法也是考虑到随着热解的进行，反应机理发生改变这一事实。采用等温或单个扫描速率方法时，机理函数的选择无疑将对获取的参数E和A产生重要影响，因此建议使用多重扫描速率的非等温法。各种方法获得的动力学参数存在一定差别，可以互相补充作为重要参考，表 3.3 列出文献中计算的硫酸盐黑液热解动力学参数。

表 3.3 硫酸盐黑液热解动力学参数

研究者	实验条件	动力学方程 (经过换算)	动力学参数		
			参数限定条件	E (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )
Bhattacharya 等 <sup>[100]</sup>	管式炉等温实验 600-720℃	$\frac{dW_B}{dt} = -(k_1 + k_2)W_B$ $k = k_1 + k_2$	E <sub>1</sub> 33.9	A <sub>1</sub> 23.8	
			E <sub>2</sub> 31.8	A <sub>2</sub> 11.2	
Bhattacharya 等 <sup>[101]</sup>	管式炉等温实验 590-740℃	$\frac{dW_B}{dt} = -(k_G + k_T + k_C)W_B$ $k = k_G + k_T + k_C$	E <sub>G</sub> 34.6	A <sub>G</sub> 3.42	
			E <sub>T</sub> 16.7	A <sub>T</sub> 0.69	
Demirbas 等 <sup>[98]</sup>	TGA 动态升温实验 升温速率 50℃/min 终温 527℃	$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n$ $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0}$	失重率		
			10% ... 45%	77.20 ... 112.74	
Nassar <sup>[99]</sup>	TGA 动态升温实验 升温速率 10℃/min 终温 1000℃	$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n$ $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0}$	温度段		
			200-620℃ 620-800℃	30 53.9	
武书彬等 <sup>[88]</sup>	TGA 动态升温实验 升温速率 10-40℃/min 终温 950℃	$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n$ $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty}$	升温速率		
			10 ℃/min 20 ℃/min 40 ℃/min	73.703 87.705 87.875	1.543 × 10 <sup>6</sup> 6.265 × 10 <sup>7</sup> 1.124 × 10 <sup>8</sup>

### 3.5 本章结语

1) 黑液热解过程发生显著的膨胀现象，其体积可增大数十倍。较高温度时(500℃以上)，黑液膨胀至最大体积后开始收缩直至体积停止变化；而在较低温度时，黑液膨胀至最大体积后不再收缩。膨胀后的 BLC 颗粒具有较大的比表面积，这对增加气化反应的可接触面积具有重要作用，但是液滴的膨胀将影响其在气化炉中的飞行轨迹。

2) 黑液在较高温度下(600℃以上)可以热解产生大量氢气，本实验条件下，水分含量对氢气的产率基本没有影响，因而所产生的氢气几乎全部来自黑液有机物的分解。这说明黑液可以通过热解产生富氢燃气，而其热解产物 BLC 的水蒸气气化将能够产生更多的氢气，气化将在后面的章节进行研究。

3) 热解导致大量的硫(约 70%)释放到气相中，其中既有硫化氢又有其它成分，热解释放的硫主要来自有机结合硫。硫化氢可以回收重新进入制浆白液，然而仍有大量其它形式的硫被损失，由于这部分损失的硫不能用于制浆白液且增加大气污染，因而如何提高硫化氢的得率值得关注。气化过程中硫的分布将在第六章进行分析。

## 第四章 硫酸盐黑液低温水蒸气气化

## 4.1 引言

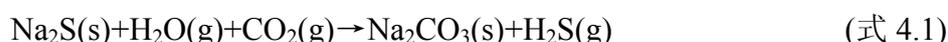
硫酸盐黑液一般含有 3-8%的硫，这些硫主要以如下形式存在<sup>[91, 95]</sup>：

- 1) 由于制浆反应而与溶解的木材组分结合的有机硫；
- 2) 残余的制浆助剂  $\text{Na}_2\text{S}$ ；
- 3)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，主要来自  $\text{Na}_2\text{S}$  氧化；
- 4)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，来自补充的制浆化学品和  $\text{Na}_2\text{S}$  的氧化；
- 5) 少量  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ；
- 6) 元素硫。

硫酸盐黑液燃烧或气化过程中硫酸盐的还原和硫的释放受到了许多研究者的关注。无论是燃烧还是气化工艺都要求  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  尽可能全部还原为  $\text{Na}_2\text{S}$ ，主要的反应方程式见第一章。一定量硫化氢释放到气相是气化工艺不同于燃烧的一个特性。

一些文献<sup>[62, 102]</sup>对BLC还原硫酸盐的反应进行了专门研究。Cameron等<sup>[102]</sup>考察了760-844℃范围内硫酸盐的还原速率，在这一温度范围将形成 $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的熔融物。传统碱回收锅炉中，为了得到较高的硫酸盐还原率和碳转化速率，一般要求较高的垫层(char bed)温度<sup>[62]</sup>(927-982℃或更高<sup>[22]</sup>)。然而，较高的温度也带来严重的技术与操作问题，如钠的释放和熔融物遇水发生爆炸等等，为此，低温流化床黑液气化技术正在被开发。Li等<sup>[62]</sup>对固态下硫酸盐还原反应进行了研究，结果表明，在钠盐混合物熔点以下的温度范围内，硫酸钠被BLC中的碳还原是可以实现的。但是芒硝还原仍然可能是硫酸盐黑液低温气化的技术障碍。

硫的释放是硫酸盐黑液低温水蒸气气化技术涉及的一个非常重要的研究内容，硫与钠的分开回收使得白液的组成更容易控制，因此被认为是低温气化工艺的优点之一<sup>[103]</sup>。传统回收锅炉碱回收的形式为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{S}$ 熔融物，与此不同的是，低温水蒸气气化技术碱回收的形式为固态 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，黑液中绝大多数的硫将排入气相，主要形式为 $\text{H}_2\text{S}$ <sup>[83]</sup>，反应方程式见(式 4.1)<sup>[104, 105]</sup>。当没有水蒸气存在时，BLC二氧化碳气化过程导致硫释放的反应见(式 4.2)<sup>[106]</sup>。



一些文献报导了热解过程硫的释放<sup>[90, 91, 95, 105, 107-109]</sup>，对热解过程含硫化合物的转化机理给出了定性或定量的分析，上一章中做了热解过程的硫释放分析，本章将分析低温气化过程导致的硫释放量。

## 4.2 实验

### 4.2.1 样品制备与分析

实验采用的黑液原料取自华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室(BL-C)，其性质的分析见表 3.1。

气化实验的样品BLC采用石英管在管式电炉中制备，当管内温度稳定在预设值(600和 650℃)后，将黑液进样热解 20min以脱除绝大多数挥发分制得BLC，气氛为高纯N<sub>2</sub>，这里没有按照一些文献方法<sup>[104]</sup>加入CO或CO<sub>2</sub>来抑制Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>分解。BLC样品中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及总硫含量的分析见表 4.1(根据BLC得率换算成BLS中含量)。制得的BLC磨碎筛分取 60-80目放干燥皿备用。

表 4.1 BLS 及 BLC 化学组成(wt%)

组分	C	H	N	总 S	Na	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S in SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
BLS	33.18	3.52	0.03	3.65	18.16	2.71	0.90
BLC-600℃	14.40			1.27	17.75	2.26	0.75
BLC-650℃	13.73			0.60	17.46	1.64	0.55

注:BLC 中所有组分含量均换算为相应的 BLS 中含量

### 4.2.2 实验装置与程序

气化实验装置仍在管式炉上进行，样品舟采用不锈钢筛网制作，使用前经过灼烧以使其表面钝化，其长度控制在电炉恒温区以内(电炉长度 330mm)；控温设备采用 PID 智能温控仪表结合调功模块，在没有扰动存在下，一般可以将温度波动稳定在±1℃。实验开始时将管内空气用氮气吹扫，之后将样品引入反应区，将氮气切换为反应气体水蒸气或二氧化碳，计时开始气化。

实验考察 2 组温度(600、650℃，参考低温气化一般运行温度)、3 个反应时间(20、40、60min)下的水蒸气和二氧化碳气化，并同相同条件下氮气气氛进行对比。分析内容为 R-char(reduced char, 可以理解为气化后的残余 BLC 或还原 BLC)中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及总硫含量，进而可以判断在这些条件下硫酸盐的还原和总硫的释放规律，分析仪器为离子色谱仪。

## 4.3 结果与分析

## 4.3.1 R-char 得率

硫酸盐的还原通过将 R-char 中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量折算为 BLS 中相当的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量来判断，硫释放的分析通过将样品氧化后采用类似方法，为此，首先给出 3 种气氛下 R-char 得率 ( $M_{\text{R-char-t}}/M_{\text{BLS}}$ ) 的实测值，见图 4.1。

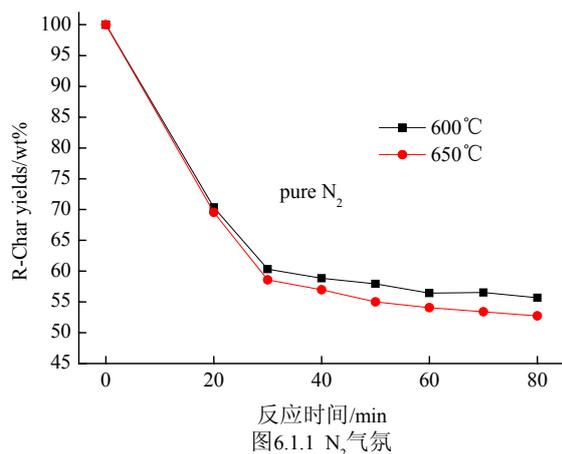
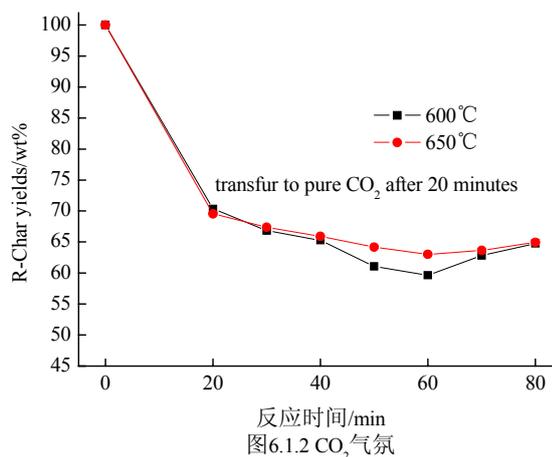
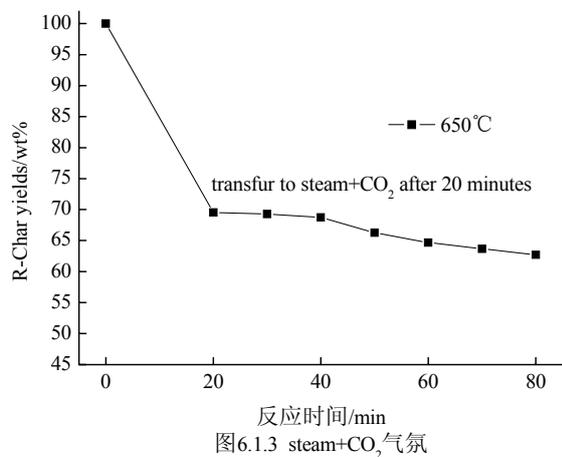
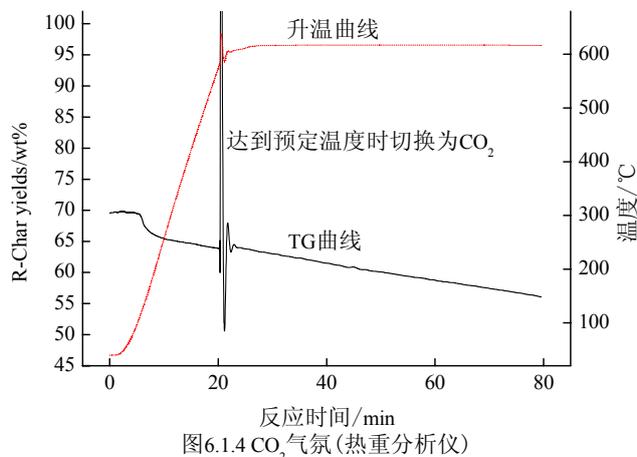
图6.1.1 N<sub>2</sub>气氛图6.1.2 CO<sub>2</sub>气氛图6.1.3 steam+CO<sub>2</sub>气氛图6.1.4 CO<sub>2</sub>气氛(热重分析仪)

图 4.1 不同气氛下 R-char 得率实测值

测得的失重并不能完全代表有机碳的气化(图 4.1.2-4)，在如此低的温度下，有机碳的二氧化碳或水蒸气气化的速率非常缓慢，引入气化剂后失重率甚至低于纯N<sub>2</sub>气氛。推断图 4.1.1 中BLC在高纯N<sub>2</sub>气氛下的热解失重主要源于硫酸盐还原和钠释放反应(式 4.3, 4)<sup>[17]</sup>，通过R-char中钠含量的分析结果可以支持这种推断。二氧化碳的存在可能抑制了钠释放反应的发生，加之有机碳气化缓慢，二者综合作用导致二氧化碳气化时失重率低于纯氮气气氛。



CO<sub>2</sub> 气化实验R-char得率计算表明, 较长的气化时间、较高温度反而得到了较高的固体产率(图 4.1.2), 这一结果在我们的热重分析实验中没有发现。热重升温程序为: N<sub>2</sub> 气氛下以 30°C/min 的升温速率升至设定温度 650°C 后开始保温, 在达到设定温度时将 N<sub>2</sub> 切换为 CO<sub>2</sub>, 开始气化反应 1 小时。气体切换时导致天平经过短暂的剧烈波动, 随后开始稳定。图 4.1.2 中反应时间大于 60min 时发现固体产物得率有所上升, Li 等<sup>[106]</sup>曾经报导过这种现象, 但是温度与本文有所不同。这种令人困惑的现象可能说明了反应(式 4.2)的发生, 硫酸盐还原生成的 Na<sub>2</sub>S 与 CO<sub>2</sub> 发生了硫释放反应, 反应的化学计量关系使得生成 COS 的同时导致固体残余量有所增加。

水蒸气气化条件下, 由于 600°C 下反应 60min 没有得到可观的失重量, 图 4.1.3 仅列出 650°C 下的失重数据。

#### 4.3.2 硫酸盐还原

硫酸盐还原的量化一般使用还原效率(reduction efficiency<sup>[63]</sup>)这一指标, 然而气化导致硫释放到气相, 原来白液中的硫化钠将被气相中的硫化氢取代, 因而分析方法将作出调整。本文通过将 R-char 中未转化的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量折算成 BLS 中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量的百分比来判断硫酸盐还原率(式 4.5)。不同气氛与温度下硫酸盐还原率见图 4.2。

$$\text{sulfate reduction}(\text{wt}\%) = \frac{\text{SO}_4 \text{ in reduced - char}}{\text{SO}_4 \text{ in BLS}} \times 100\% \quad (\text{式 4.5})$$

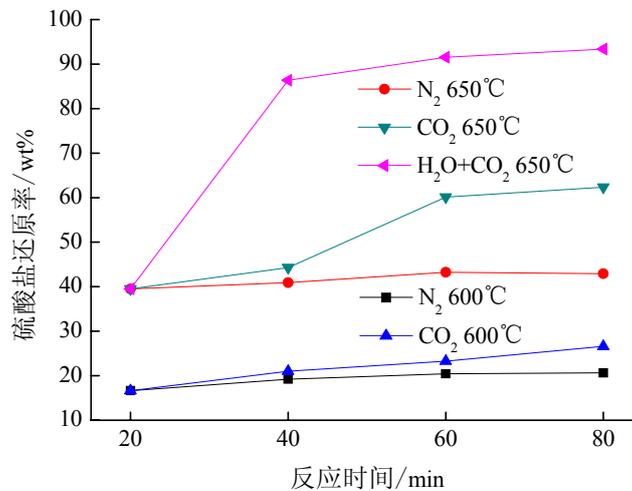


图 4.2 不同气氛与温度下硫酸盐还原率随时间的变化  
(前 20min 为 N<sub>2</sub> 气氛制得 BLC 的分析结果)

#### 4.3.2.1 温度的影响

从图 4.2 可以看出,在本文的实验条件下,提高温度总是可以提高硫酸盐的还原率。已有研究认为,硫酸盐与BLC的氧化还原反应为强吸热反应,并且其反应速率具有高度的温度依赖性,低于 815℃时,硫酸盐还原速率已变得非常低<sup>[63]</sup>。该文的结论针对熔融态硫酸盐与垫层(char bed)之间的还原反应。本文的研究认为,在 600℃以上时,硫酸盐的还原反应可以进行,而在目前开发的黑液低温气化工艺中,操作温度一般在 600-700℃范围内,但是工业上能否达到一定的还原率上需要证实。

#### 4.3.2.2 气氛的影响

根据硫酸盐还原反应(见第一章),推测 CO<sub>2</sub> 的存在可能会抑制反应的平衡转化率,但实验没有支持这一推测。相反,单纯的 N<sub>2</sub> 气氛下,并没有按照设想获得最高的硫酸盐还原率,在 650℃,反应时间 1h 以上,仅得到了 40-45%的还原率,而 CO<sub>2</sub> 气氛相同条件下还原率达 60%以上。650℃下采用水蒸气和 CO<sub>2</sub> 气化 1h 时,硫酸盐还原率甚至可达 90%以上。

#### 4.3.3 总硫的释放

本实验制得的BLC中,可以认为其无机物以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>S和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为主<sup>[110]</sup>,因此气化过程硫释放的主要来源为Na<sub>2</sub>S,其来源包括两部分:制浆剩余;硫酸钠还原。图 4.3 给出了 600-650℃,3 种反应气氛下的总硫释放率。这里的硫释放包含热解和气化所释放的总量,总硫释放率计算公式如下:

$$total\ sulfur\ release(wt\%) = \frac{sulfur\ in\ gas\ phase}{total\ sulfur\ in\ BLS} \times 100\% \quad (式\ 4.6)$$

从图 4.3 中可以看出,氮气气氛下热解 20-80min,硫的释放变化不大。因为当有机硫与 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分解后,类似(式 4.1, 2)的硫释放机理已不存在,少量的硫可能以 COS 的形式放出。

二氧化碳气化时,提高温度促进硫以COS形式释放,但是无法据此判定COS释放的温度依赖关系,因为气化条件下的硫释放主要来源——Na<sub>2</sub>S来自硫酸盐还原,而高温使硫酸钠更多地还原为硫化钠。Li等<sup>[104]</sup>采用水蒸气在 600-700℃气化硫酸盐黑液热解焦时发现,产气中COS浓度相比H<sub>2</sub>S浓度至少低 2 个数量级,肯定了在有水蒸气存在的情况下,硫倾向于以H<sub>2</sub>S的形式释放。该研究中,H<sub>2</sub>S的释放速率受反应(式 4.1)本身的热力学平衡、碳气化速率和气化产物分布等因素的控制<sup>[104]</sup>。本文为了单纯考察以反应(式

4.1)的方式进行的H<sub>2</sub>S释放,在水蒸气气化介质中通入一定量的CO<sub>2</sub>以忽略水煤气变换反应(water gas shift reaction)对反应速率的控制,由图 4.3 可以看出,在BLC经过 1h的水蒸气气化反应后,绝大部分硫(约 98%)均已排入气相。

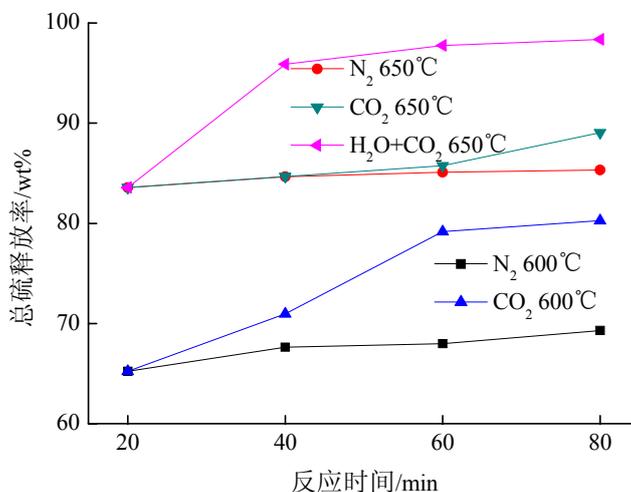


图 4.3 不同气氛与温度下总硫释放率随时间的变化  
(前 20min 为 N<sub>2</sub> 气氛制得 BLC 的分析结果)

低温气化工工艺从理论上所有的硫均排入气相,但是否主要以硫化氢的形式在第三章已经给出了初步判定,即仍有大部分的气相硫没有转变成硫化氢,这部分由热解释放的非硫化氢硫我们视为硫损失。

气化后未被释放进入气相的硫经过分析认为其形式主要为硫酸盐,可能还含有极少量亚硫酸盐,表 4.2 给出经过长时间各种气氛下反应后残余 BLC 中硫含量的分析结果,分为 2 种形式:总剩余硫和硫酸盐硫。

表 4.2 R-char 中硫酸盐硫和总硫含量对比

		N <sub>2</sub> 气氛		CO <sub>2</sub> 气氛		H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> 气氛	
		600°C	650°C	600°C	650°C	650°C	
<i>sulfur in unreduced sulfate</i> <i>total sulfur in BLS</i>	20min	20.64	14.98	20.64	14.98	14.98	
	40min	19.99	14.62	19.54	13.79	3.38	
	60min	19.69	14.05	18.99	9.86	2.1	
	80min	19.64	14.12	18.17	9.32	1.64	
<i>total sulfur retention</i> <i>total sulfur in BLS</i>	20min	34.79	16.44	34.79	16.44	16.44	
	40min	32.37	15.35	29.04	15.34	4.11	
	60min	32.02	14.9	20.82	14.25	2.25	
	80min	30.7	14.68	19.73	10.96	1.63	

注:前 20min 为 N<sub>2</sub> 气氛下制得 BLC 的分析结果。

#### 4.4 本章结语

1) 硫酸盐还原在低温气化工艺所要求的温度范围内是可以进行的，提高温度有助于硫酸盐还原，工业规模流化床(MTCl 工艺)内硫酸盐能达到的还原程度尚不清楚。在第一章讨论的低温气化工艺可能存在芒硝还原不完全的问题，经过实验室规模的试验发现这样的问题确实可能会存在。

2) 低温气化条件下，除未还原硫酸盐硫之外，其它所有形式的硫(有机硫、 $\text{Na}_2\text{S}$  等)几乎全部排入气相。从原理上讲，水蒸气的存在有助于得到硫化氢，因此低温气化工工艺气化剂中应该引入水蒸气，水蒸气气化产生的硫化氢的试验将在第六章中进行。

3) 低温气化的模拟试验中发现 BLC 中有机碳气化速率缓慢，除了温度较低的原因外，传质阻力使得气固接触不够充分可能也是一个原因。如果改善气固接触后，相同条件下碳转化率预期可以提高，下一章将利用自建的简易流化床进一步模拟黑液的低温气化工工艺，并且希望加入直接苛化剂提高运行温度和实现碳酸钠的直接苛化。



## 第五章 黑液流化床水蒸气气化探索

### 5.1 引言

在上一章进行的低温气化试验中，有机碳转化速率极其缓慢。这一点从MTCI低温气化的示范研究<sup>[57]</sup>中虽然已经可以预见，但是气固传质阻力可能加剧了问题的严重性，因此我们计划建立小规模流化床来进一步模拟低温气化实验，以全面考察硫酸盐黑液的低温气化特性。如果流化床能够正常运行，则扩展到高温带有直接苛化剂的水蒸气气化试验。

### 5.2 实验室规模流化床的搭建与测试

流化床反应系统建立初期主要是希望满足以下条件：

- 1) 可视的，因此反应器内的流化状况以及气化反应进行的程度可随时监控。
- 2) 间接加热的，提供水蒸气气化的温度需求。
- 3) 带有蒸汽系统以提供黑液的流化与反应介质。
- 4) 带有蒸汽过热装置以提高进入炉内的蒸汽温度。

根据以上要求，我们采用厚壁石英管( $\Phi 50 \times 5 \times 1000 \text{mm}$ )建立了一台小型流化床，能够分批进固体物料，间接加热炉(5300W，三相电，on/off 式控温)能够在 40min 从室温升至 900℃(设计最高温度 1000℃)。蒸汽发生器能够提供流化所需的足量蒸汽，蒸汽过热段能够将饱和蒸汽过热至 200℃。

采用该装置进行了石英砂的冷热态实验均获得了成功。石英砂流化实验在温度 600-700℃均获得了成功，空气和水蒸气作为流化介质均不存在任何问题，石英管与金属连接处没有出现泄露。流化过程可以进行监控，连续流化 1h 没有出现故障。

采用木屑利用空气在冷态条件下可以流化成功，然而蒸汽热态流化试验出现腾涌问题。为了解决这一问题制作了扩大段，安装后采用石英砂和木屑在冷热态流化均能成功，但物料有时会堆积在扩大段倒锥形斜坡上，需要不时敲击震动。石英管曾经被震碎被迫更换。

采用二氧化钛和碳酸钠的混合颗粒进行水蒸气流化试验也获得成功，试验曾经加热到 800℃，但是由于二氧化钛密度较小且粒径较小因而大量飞失，反应产物没有分析。

### 5.3 黑液液体进料流化床低温气化探索试验

在基本确定流化床可以流化成功之后，为了安全起见，将石英管替换为耐高温不锈钢管重新搭建了流化床，并且改进了过热段，使得蒸汽温度可以升至 300℃ 以上。安装气力协助喷嘴以喷入黑液，反应产物可以从床底随时引出。整个试验系统见图 5.1，当时尚未安装螺旋进料器。

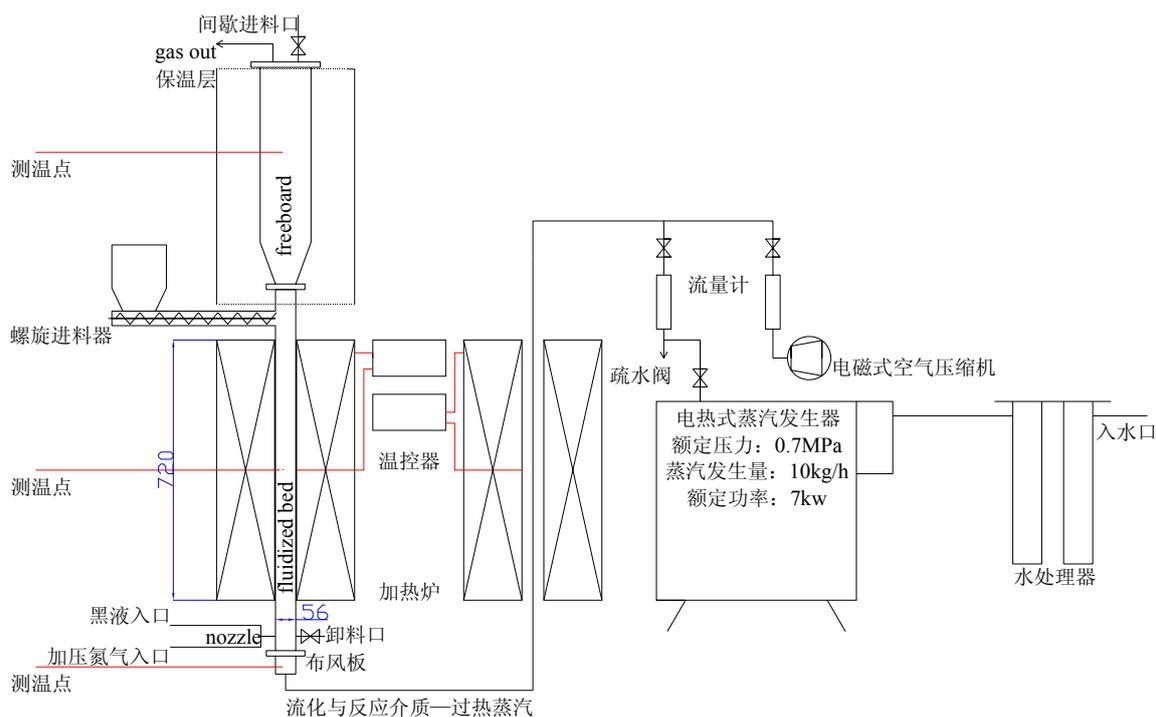


图 5.1 黑液流化床水蒸气气化试验装置(单位: mm)

#### 5.3.1 试验操作规程

黑液液体喷料水蒸气气化操作规程如下:

- 1) 将事先筛分好的 30 目石英砂 300g 一次性装入流化床中作为床料。
- 2) 将盛有浓黑液的高位槽用软管连接至黑液入口，氮气瓶连入加压氮气入口，测试喷嘴是否通路。
- 3) 开启空气压缩机，通过旁路将流量调整至 6-7m<sup>3</sup>/h。
- 4) 确保石英砂流化正常情况下开启流化床加热炉开始升温，令管内温度升至约 610℃。
- 5) 开启蒸汽过热段加热炉控制 800℃。
- 6) 开启蒸汽发生器。
- 7) 待流化床加热炉和过热段加热炉温度稳定时，关闭压缩机及空气阀门，开启蒸

汽阀门逐渐通入蒸汽，锅炉内蒸汽压力不应低于 0.4MPa，管路中初始通汽时会产生大量冷凝水，这些水会通过疏水阀自动流出。

8) 连续通入水蒸气 30min 后，空气已基本被吹扫完毕，在确保石英砂正常流化的条件下，打开黑液进料阀门，调节协助氮气压力，开始喷液。

### 5.3.2 试验结果

黑液通过气力协助喷嘴能够比较顺利地喷入炉中，由于有正在流化的热载体石英砂，正常流化在黑液喷入后持续了大约 20s，但随后便失去流化，进料被迫停止。进料速率约 100ml/min，固形物浓度约 50%。

将反应管路拆开后发现黑液连同石英砂全部堆积在布风板上已结成块。喷入的黑液没有快速干燥热解形成 BLC 导致流化失败，原因主要在于：黑液没有预热，室温条件下进料导致炉温迅速降低；进料速度过快，而炉体本身较小，温度波动过大。

## 5.4 黑液固体进料流化床低温气化探索试验

由于小型简易装置液体进料的困难，考虑将黑液制成干燥固体一次性进料。试验程序同上述类似，当温度达到指定后，将 300g 黑液固体粉末从 freeboard 上方间歇进料口一次性加入，炉内没有石英砂热载体。

虽然黑液固体加入后发生强烈膨胀，但当少量物料加入后，由于膨胀颗粒易碎仍可正常流化，可以从 freeboard 上安装的视镜看到。而当进料速率稍有提高后，黑液固体在炉膛中部由于膨胀而架桥导致流化再次失败。出气口直径设计较小也是导致流化失败的一个原因，气体受热后导致炉内压力升高，但压力无法迅速通过排气卸下。

## 5.5 黑液固体进料流化床高温气化与直接苛化

将黑液混合直接苛化剂二氧化钛后制得 BLS( $\text{TiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  摩尔比为 5: 4)，粉碎后用于进料，炉温由原来的大约 600℃ 提高到约 800℃。进料后仍然遇到 5.4 中的问题，进料大约 1min 发现没有流化，全部物料加入后继续维持温度并持续通入水蒸气。约 30min 后停止通水蒸气，停止加热，改为氮气保护开始降温。大约 10h 后温度降至约 50℃，拆开管路，物料已全部堆积在炉膛中下部，但是意外发现，黑液有机碳已经基本不存在，由于一直有氮气保护，排除了降温过程中空气进入的可能，但是固体产物有结块的迹象

(苛化剂为 2#-TiO<sub>2</sub>，见下章)，从炉膛取出固体(理论成分为钛酸钠)的实物照片见图 5.2。



图 5.2 高温直接苛化水蒸气气化流化失败后从炉膛取出的固体产物实物照片

固体产物结块是令人费解的现象，这也是直接苛化工艺所应极力避免的，结块不仅对于流化床，对于几乎任何反应器都是灾难性的。床料烧结问题在以往文献中没有见过报导。但令人振奋的是，黑液有机碳几乎被气化完毕，并且第四章中遇到的气固接触问题在高温下看来并不严重，将结块粉碎后发现其内部几乎没有残留的黑色有机碳。

## 5.6 本章结语

提高温度无疑对加快黑液有机碳气化反应速率具有重要作用，直接苛化剂的引入可以作为低温气化工工艺解决其碳转化速率低这一障碍的重要突破。高温水蒸气流化床气化尽管未能成功试验，但却没有遇到低温试验中的碳转化问题，气固接触差可能并不是碳转化速率低的主要原因，因而流化床也可能并不是以固态形式进行碱回收的最合适的反应器。

引入苛化剂后的气化固体产物存在比较严重的结块，这一点没有见过任何报导，也不符合对二氧化钛已经形成的认识。下一章中将分析其原因，如果结块问题确实无法避免，则直接苛化工艺将难以实现放大。

## 第六章 硫酸盐黑液高温水蒸气气化与直接苛化

### 6.1 引言

黑液的直接苛化指的是采用一种两性氧化物在热的环境下直接将 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱除 $\text{CO}_2$  并形成固体钠盐, 该产物水解后即可形成含有 $\text{NaOH}$ 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。最早提出这一方法的是Nguyen<sup>[111]</sup>, 1985 年之后的 20 多年间, 这一方法被不断发展, 例如VTT(测试采用氧化铝)、ABB(测试采用钛氧化物)、KBR(测试采用钛氧化物)都曾试图将该技术付诸实际应用。在氧化铁、氧化铝和二氧化钛等两性氧化物中, 二氧化钛可能是能够应用于硫酸盐黑液的最理想的直接苛化剂<sup>[112]</sup>, 因而几乎所有的直接苛化工艺研究都采用二氧化钛作为苛化剂, 并且都结合气化技术而非传统的燃烧工艺。

### 6.2 直接苛化气化理论

#### 6.2.1 直接苛化反应

直接苛化气化条件下, 气化和苛化过程将在气化炉中同时进行, 反应产物取决于 $\text{TiO}_2$  (或 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$ )同 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的摩尔比和反应温度等条件。一般地, 直接苛化按照(式 6.1-4)的连续反应进行。直接苛化反应中, 如能形成目标产物 $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{TiO}_2$ , 则苛化剂的用量可降至最低, 但即使在超过  $900^\circ\text{C}$  的高温下,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{TiO}_2$  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<sup>[113]</sup>,  $1000^\circ\text{C}$  以下存在一定 $\text{CO}_2$  分压时 $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{TiO}_2$  的形成几乎可以忽略<sup>[67]</sup>, 因此研究的兴趣主要为生成  $4\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{TiO}_2$ 。以  $4\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{TiO}_2$  为主的反应产物离开气化炉后进入水中水解生成 $\text{NaOH}$ (式 6.5), 难以继续水解<sup>[114]</sup>的 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$  返回气化炉重新用于直接苛化反应,  $\text{NaOH}$ 溶液(可能含有一定量 $\text{Na}_2\text{S}$ )则送往制浆, 至此完成碱回收。传统的石灰循环不再必要。





直接苛化条件下的黑液气化流程见图 6.1。将(式 6.1, 2)合并写成(式 6.7)，结合直接苛化的关键步骤(式 6.3)和水解(式 6.5)，这几个反应是直接苛化工艺实现连续运行的关键，以  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$  的循环来取代石灰循环。

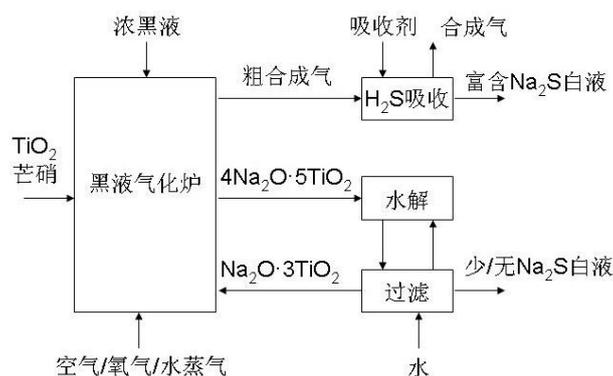
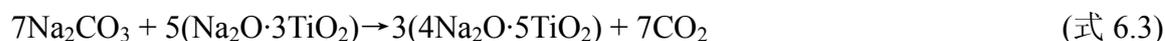


图 6.1 黑液气化+直接苛化工艺流程<sup>[64]</sup>

### 6.2.2 有机碳的气化

有机碳转化率是决定气化效率和影响绿液质量的关键参数，黑液低温水蒸气气化遇到的碳转化速率低的问题在第一、四章已有叙述，提高温度后将在何种程度上提高有机碳的水蒸气气化反应速率本章将进行实验考证。水蒸气气化时所发生的主要反应如下：



有机碳除了被水蒸气气化外，芒硝还原也将消耗一部分。此外碳酸钠可能也将消耗一定量有机碳<sup>[14-17]</sup>，而由于直接苛化条件下钠逐渐被固定于钛酸盐，碳酸钠消耗的有机碳可能仅占极少部分，钠损失也可能因此而减少。

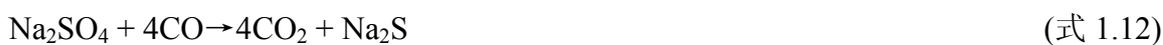
### 6.2.3 含硫化物的转变

所有的低温气化工艺运行温度一般不超过 700℃，例如 MTCI 水蒸气气化运行温度大约 610℃。低温水蒸气气化可使所有的硫都进入到气相中，主要形式为  $\text{H}_2\text{S}$ 。 $\text{H}_2\text{S}$  的释放来自两部分：有机结合硫和  $\text{Na}_2\text{S}$ 。硫酸盐黑液低温水蒸气气化过程将发生式(6.11)，

12)的硫释放反应,而在传统碱炉高温条件下,  $\text{H}_2\text{S}$  等含硫化合物趋向于被  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  捕集,相关的反应见(6.13, 14)。当气化炉内引入直接苛化剂后,尽管温度可以大幅提高,反应系统中将不存在熔融物。随着反应的进行,有机硫被分解,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  被还原为  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  将逐渐被脱去  $\text{CO}_2$  而形成钛酸盐。由于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对硫的捕集机理已不存在,因而推断在直接苛化水蒸气气化条件下,所有的硫将会排入气相,并且主要形式为  $\text{H}_2\text{S}$ , 在气化实验中我们将验证这一推断。



芒硝在垫层的还原是传统碱炉需要完成的过程,直接苛化工艺亦不例外,芒硝还原反应在第一章曾有叙述,主要的反应为(式 1.10, 11)。为了保证还原剂的存在,试验中希望硫酸盐在有机碳耗尽之前还原完毕。



#### 6.2.4 二氧化钛的晶形

采用  $\text{TiO}_2$ <sup>[67]</sup>和钛酸盐<sup>[115]</sup>对黑液<sup>[115, 116]</sup>或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  模化物<sup>[117]</sup>进行直接苛化的研究均有报导。Zeng等<sup>[67]</sup>采用金红石型  $\text{TiO}_2$  对硫酸盐黑液进行了直接苛化研究,指出在反应温度低于  $700^\circ\text{C}$  时  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$  形成速率非常缓慢,除此之外文献中采用的  $\text{TiO}_2$  其晶型没有明确提及。 $\text{TiO}_2$  具有金红石(rutile)、锐钛矿(anatase)和板钛矿(brookite)等晶型结构,其中金红石型的热稳定性最好,天然板钛矿在一定温度以上可转化为金红石型,锐钛矿在更高温度下(例如  $1000^\circ\text{C}$ )也可转化为金红石型(anatase-rutile transformation, A-R相变)。金红石和锐钛矿两种晶型的钛白粉是重要的化工原料,而锐钛矿型价格相对低廉,市场价格大约为金红石型的 2/3。黑液直接苛化具有如下基本要求:二氧化钛及其钛酸盐均具有良好的脱  $\text{CO}_2$  能力;反应产物易于水解;产物具有较高的熔点,反应速率相对较快以抑制熔融物的形成;钛酸盐能够循环利用。是否任何晶型或纯度的二氧化钛均能满足这些要求尚缺乏足够了解,本文将采用锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  及其钛酸盐进行直接苛化研究,首先利用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  模化物建立一套验证苛化剂性能的简单实验方法,进而对 2 种硫酸盐黑液进行直接苛化条件下的水蒸气气化研究。

## 6.3 实验

### 6.3.1 样品制备与分析

#### 6.3.1.1 $\text{TiO}_2$

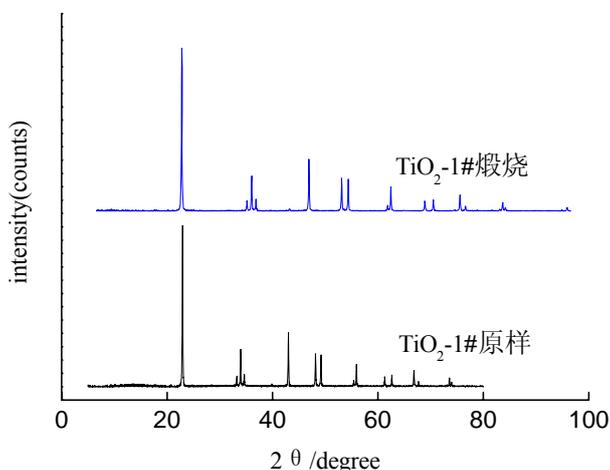
采用 3 种  $\text{TiO}_2$  进行直接苛化研究, XRD 测试表明  $\text{TiO}_2$ -1# 为高纯锐钛矿 (PDF Card: 21-1272), 在 860-880 $^\circ\text{C}$  温度下煅烧 3h 其晶型 (图 6.2) 没有任何改变 (Anatase-Rutile Transformation, A-R 相变), 颜色和粉末状态亦无任何变化。2# 和 3#  $\text{TiO}_2$  样品煅烧后颜色变为淡黄甚至红色, 显示其含有较多杂质, 根据文献<sup>[118, 119]</sup>和 XRD 图谱推断可能含有铁杂质。

#### 6.3.1.2 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$

$\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$  采用上述  $\text{TiO}_2$  样品在实验室中制备, 将粒径  $< 50\mu\text{m}$  (参考 Zeng 等<sup>[67]</sup>) 的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  按 3: 1 的摩尔比固相混合 (亦有文献采用液相混合), 置于马弗炉中在 860-880 $^\circ\text{C}$  下煅烧 30min, 取出冷却充分混合后再次煅烧 30min, 将样品取出溶入水中一定时间后过滤, 滤渣 800 $^\circ\text{C}$  以下煅烧 30min 后筛分备用。苛化剂和模化物的详细信息见表 6.1。

#### 6.3.1.3 直接苛化条件的 BLC

硫酸盐黑液直接苛化样品按照  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  摩尔比 5: 4 制备, 输入的总 Na 和 K 将被折算为  $\text{Na}_2\text{O}$ 。将  $\text{TiO}_2$  粉末混入黑液 (固形物含量约 50%) 中并充分搅拌 ( $\text{TiO}_2$  不溶于水), 待粉末充分分散后将样品置于马弗炉中从室温升至 500 $^\circ\text{C}$  并保持 30min 制得 BLC, 期间应隔绝空气, 冷却后将 BLC 粉碎筛分封装备用。 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$  直接苛化黑液样品制备方法类似。2 种硫酸盐黑液的分析结果见表 6.2, 制取 BLC 的实验数据见表 6.3。



6.2.1  $\text{TiO}_2$ -1#

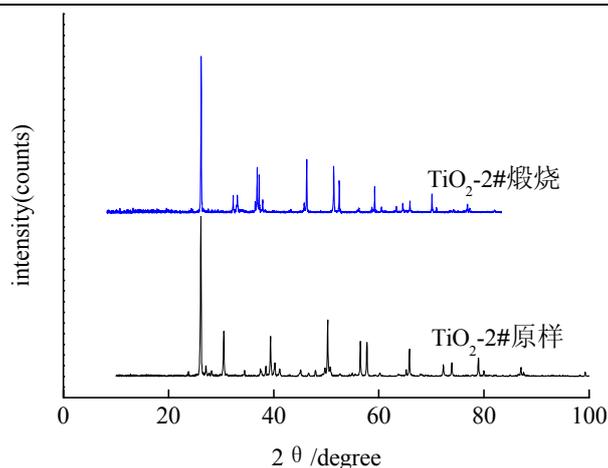
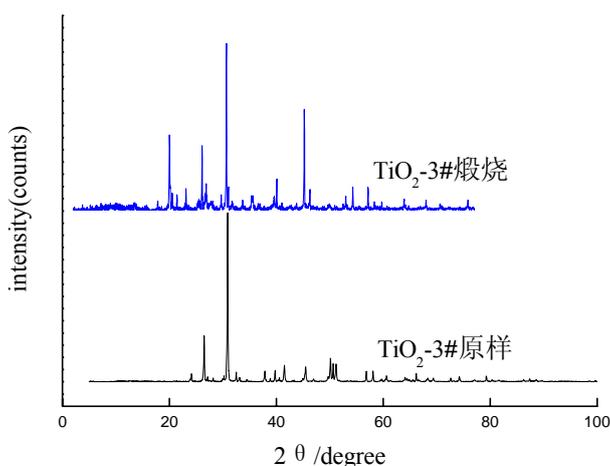
6.2.2 TiO<sub>2</sub>-2#6.2.3 TiO<sub>2</sub>-3#图 6.2 TiO<sub>2</sub> 样品 XRD 图谱

表 6.1 苛化剂及碳酸钠模化物样品来源及制备(粒径&lt;50μm)

样品编号	厂商	批号	样品类别	TiO <sub>2</sub> 晶型
TiO <sub>2</sub> -1#	天津福晨化学试剂厂	20061012	分析纯试剂	锐钛矿
TiO <sub>2</sub> -2#	天津福晨化学试剂厂	20080120	分析纯试剂	锐钛矿, 少量杂质
TiO <sub>2</sub> -3#	未知	未知	商品钛白粉	锐钛矿, 杂质较多
热处理 TiO <sub>2</sub> -1#	天津福晨化学试剂厂	20061012	实验室制备	未发生 A-R 相变
热处理 TiO <sub>2</sub> -2#	天津福晨化学试剂厂	20080120	实验室制备	未发生 A-R 相变
热处理 TiO <sub>2</sub> -3#	未知	未知	实验室制备	未发生 A-R 相变
Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub> -1#	天津福晨化学试剂厂	TiO <sub>2</sub> -20061012	实验室制备	—
Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub> -2#	天津福晨化学试剂厂	TiO <sub>2</sub> -20080120	实验室制备	—
Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub> -3#	未知	TiO <sub>2</sub> -未知	实验室制备	—
无水碳酸钠	广州化学试剂厂	20071101	分析纯试剂	—

表 6.2 硫酸盐黑液分析(wt%)

样品	工业分析					元素分析							
	总有机物	总无机物	挥发分	固定碳	灰分	C	H	N	Total S	Na	Cl	K	O 和其它
BL-A	62.60	37.40	35.2	21.7	43.1	32.42	5.89	0.09	3.17	16.90	1.62	1.0	38.91
BL-B	60.50	39.50	34.8	19.9	45.3	31.67	4.62	0.04	3.16	16.37	1.37	1.5	41.27

表 6.3 BLC 制备数据

	Char yields(wt%, 不计 TiO <sub>2</sub> )	TiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> (/mole ratio)	有机碳/BLC(wt%, 不计 TiO <sub>2</sub> )	Na 含量(wt%, 不计 TiO <sub>2</sub> )	粒径(目)
BLC-A	第 1 批 70.0; 第 2 批 69.48	5: 4	第 1 批 38.43; 第 2 批 37.97	第 1 批 24.14; 第 2 批 24.32	100
BLC-B	66.65	5: 4	32.03	24.56	100

注：这里有机碳指以碳为主的所有可以气化的有机物

### 6.3.2 实验装置与程序

#### 6.3.2.1 碳酸钠模化物直接苛化

碳酸钠模化物直接苛化实验装置见图 6.3，实验时将经过充分混合的一定配比碳酸钠和苛化剂样品(总重约 5g)置于石英管炉膛中部的的位置，设定控制终温后电炉开始升温。此时炉膛和管内部将按照一个固定程序进行升温。管内以接近线性(升温速率 22-25℃/min)的方式趋近于最高温度后稍有下降，而后将稳定在某一温度，一次典型的升温程序见图 6.4。升温过程中始终接通高纯 N<sub>2</sub> 吹扫气，流量 80-100ml/min，当管内温度升至约 550℃时，将出气端接入澄清石灰水以连续监测 CO<sub>2</sub> 的产生与温度和时间的关系。

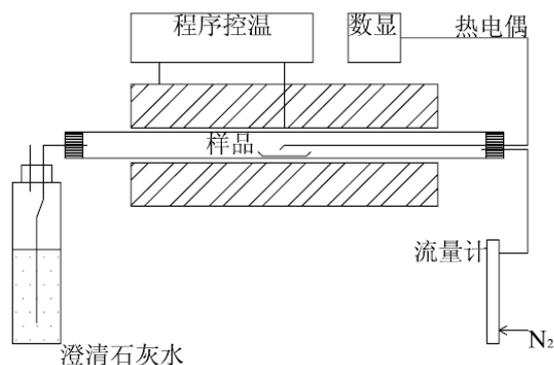


图 6.3 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 模化物直接苛化实验装置

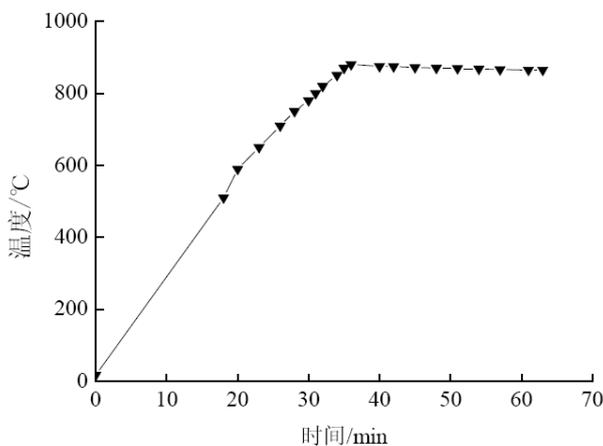


图 6.4 管式炉典型升温程序(Run01, 23.6℃/min)

## 6.3.2.2 模化物直接苛化产物水解

苛化固体产物的水解实验装置见图 6.5，为避免水解液接触空气中的  $O_2$  和  $CO_2$ ，水解需要隔绝空气进行。产物的定量通过滴定或重量法，详见第二章。水解实验涉及的一些实验数据如下：

0.4mol  $Na_2CO_3$ +0.5mol  $TiO_2$ ，860℃充分反应后，制得五钛酸盐样品共 67.55g；

理论失重量 17.6g；

实际失重量 9.95g；

以失重折算碳酸钠转化率 56.5%；

盐酸标准滴定溶液浓度 1.0072154mol/L。

取每份样品 5.0g 在一定条件下(400ml 水，不同温度和时间)水解，测定产生的 NaOH 和未反应的  $Na_2CO_3$  含量。

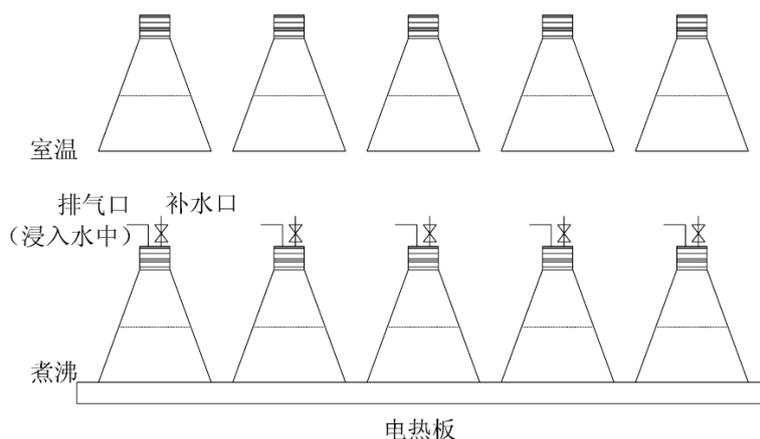


图 6.5 直接苛化产物水解实验装置

## 6.3.2.3 BLC 水蒸气气化与直接苛化

有了以上对苛化剂性能的基本了解后，硫酸盐黑液的直接苛化水蒸气气化实验将在管式炉中进行(图 6.6)。实验开始前样品置于反应区之外，将管式炉升温，同时吹扫  $N_2$ ，蒸汽发生器压力调至 0.2-0.4MPa，蒸汽管路用蒸汽吹扫。待炉内温度达到设定值时，调整  $N_2$  流量为 80-120ml/min，将 BLC 样品引入炉膛中部进行深度脱挥发分，在阀门 V4 处将热解气点燃。待热解气燃烧停止后，将  $N_2$  切换为水蒸气，气化反应开始，同时开始收集气化气体，通水蒸气期间需要不定时通过 V1 排出管路冷凝水以确保蒸汽流量稳定。当不再有水排出后，证明 BLC 气化反应和直接苛化反应已经结束，停止收集气体，停止加热，将水蒸气切换为  $N_2$ ，将样品引出反应区开始冷却。冷却后的样品取出并立

即封存以免可能存在的硫化物被氧化，所得样品留待分析。气体采样后送气相色谱分析 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 等主要组分。

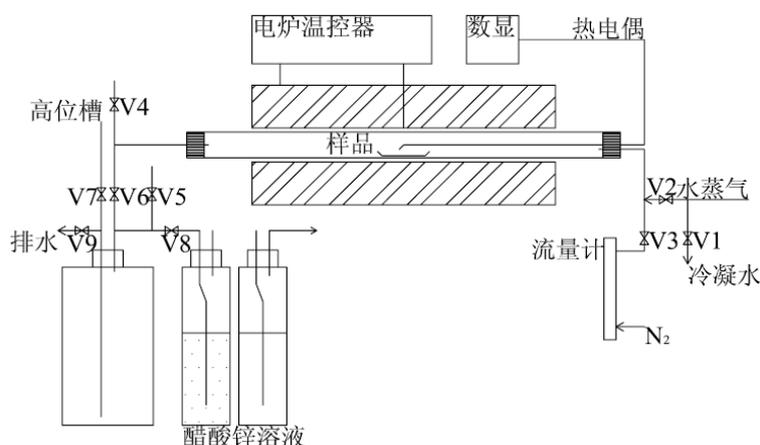


图 6.6 黑液水蒸气气化+直接苛化实验装置

#### 6.3.2.4 BLC 水蒸气气化与直接苛化产物分析

分析方法见第二章，分析项目包括气相硫和固相硫，及固体产物水解液中 NaOH 等。

### 6.4 结果与分析

#### 6.4.1 碳酸钠模化物的直接苛化

本实验采用的 3 种 TiO<sub>2</sub>(其中 1#为高纯锐钛矿)尽管纯度不同，但是均显示出具有良好的脱 CO<sub>2</sub> 作用。为了验证在高温反应环境下是否发生了 TiO<sub>2</sub> 相变，我们将 TiO<sub>2</sub> 进行了高温煅烧处理，XRD 测试表明 TiO<sub>2</sub>-1#高纯锐钛矿煅烧后没有发生任何晶型改变，见图 6.2.1，因而推断直接苛化反应过程没有经过 A-R 相变，从而肯定了 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿晶型的直接苛化性能。

表 6.4 列出了碳酸钠与各个苛化剂样品的反应起始温度(以可见明显碳酸钙浑浊为判断依据)及相应的碳酸钠转化率(基于重量)。2#和 3# TiO<sub>2</sub> 样品由于含有杂质，煅烧后均出现了颜色加深，XRD 图谱出现了一定程度的变化，但是不能判断出现了 TiO<sub>2</sub> 晶型改变。此 2 种 TiO<sub>2</sub> 样品尽管也具有良好的脱 CO<sub>2</sub> 能力，但是煅烧后脱 CO<sub>2</sub> 反应起始温度提高，转化率也大幅降低，反应产物出现较严重的结渣。相比 TiO<sub>2</sub>，Na<sub>2</sub>O·3TiO<sub>2</sub> 与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反应的温度需求相应提高，这表明以 4Na<sub>2</sub>O·5TiO<sub>2</sub> 为目标产物的直接苛化工艺，宜保持较高的反应温度(例如 860℃ 以上)，以保证足够的反应速率和转化率。根据对 TiO<sub>2</sub> 的测试结果，黑液直接苛化气化实验将选择 1# TiO<sub>2</sub> 及其钛酸盐作为苛化剂。

表 6.4 碳酸钠模化物直接苛化实验记录

实验编号	样品 (固相混合)	反应起始温度 ℃	实际失重量	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 转化率, % (基于重量变化)	产物状态
Run01	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> -1#(锐钛矿)	800	0.60g/2.12g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	68.0	超白粉末
Run02	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> -2#(锐钛为主)	826	0.54g/2.12g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	61.0	轻微变黄、结渣
Run03	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> -3#(锐钛为主)	770	0.50g/2.12g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	57.0	淡黄色, 结块较严重
Run04	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +热处理 TiO <sub>2</sub> -1#	800	0.44g/2.12g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50.0	超白粉末
Run05	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +热处理 TiO <sub>2</sub> -2#	860	0.32g/2.12g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	36.0	黄色, 结块较严重
Run06	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +热处理 TiO <sub>2</sub> -3#	>840	0.23g/2.12g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26.0	淡黄色, 轻微结渣
Run07	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub> -1#	860	0.33g/1.48 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	54.0	超白粉末
Run08	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub> -2#	860	0.26g/1.48g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	42.0	黄色, 轻微结渣
Run09	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub> -3#	>900	0.12g/1.48g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20.0	土黄色, 结块较严重
Run10	(空白)Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub> -1#	未见任何反应	<0.01g/2.43g Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub>	—	无变化
Run11	(空白)Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub> -2#	未见任何反应	<0.01g/2.43g Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub>	—	无变化
Run12	(空白)Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub> -3#	未见任何反应	<0.01g/2.43g Na <sub>2</sub> O · 3TiO <sub>2</sub>	—	无变化
Run13	(空白)Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	未见任何反应	<0.02g/2.12g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	结块硬化

#### 6.4.2 碳酸钠模化物直接苛化产物的水解

基于滴定结果计算的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 转化率见图 6.7。根据滴定结果计算约有 0.21mol(总量 0.4mol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 发生了转化, 假设这部分 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 全部转化为五钛酸盐, 则这些五钛酸盐若完全水解理论上可以产生 0.245mol NaOH。据此, 我们对实际产生的 NaOH 量进行了测定, 其结果见图 6.8。从图 6.7 可以看出, 煮沸条件更易于钛酸盐的水解, 在 20min 之内即可以得到近 100%的水解转化率。

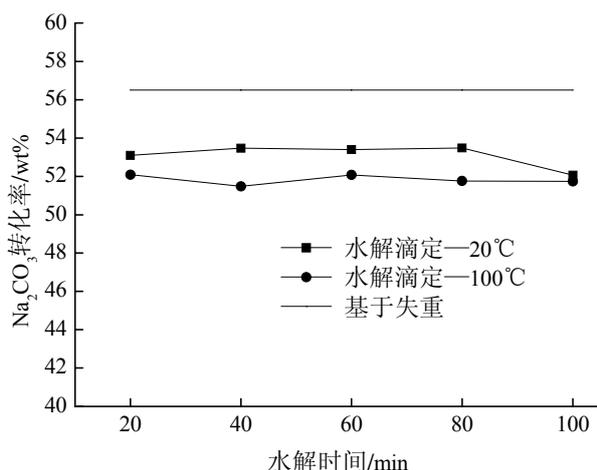
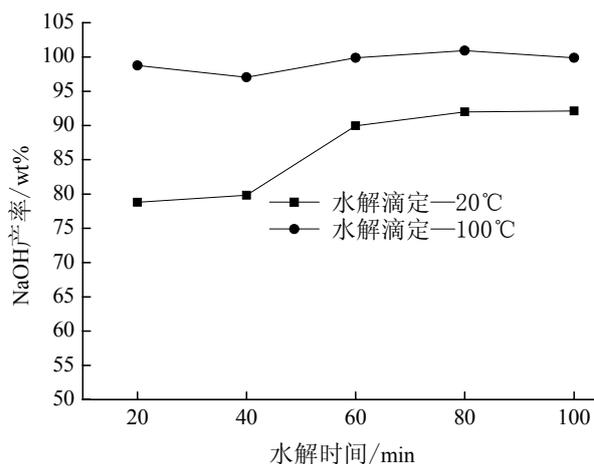
图 6.7 基于滴定和失重计算的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 转化率

图 6.8 直接苛化产物水解 NaOH 产率

#### 6.4.3 BLC 水蒸气气化与直接苛化可行性初步验证

参照从模化物 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 直接苛化获得的实验结果, 我们对 BLC 进行了直接苛化条件

下的水蒸气气化。每次实验 BLC 样品用量约 10g(含 TiO<sub>2</sub>)，物料堆积厚度 5-10mm，气化从脱挥发分停止开始，通入过量的饱和蒸汽。两种 BLC 水蒸气气化与直接苛化的部分实验记录见表 6.5 和 6.6。

表 6.5 BLC-A 水蒸气气化与 TiO<sub>2</sub> 直接苛化部分实验记录(850-880℃)

Run-No.	A-Run-1	A-Run-2	A-Run-3	A-Run-4	A-Run-5	A-Run-6	A-Run-7	A-Run-8
BLC 用量/g (TiO <sub>2</sub> free)	5.29	3.84	3.93	3.90	5.28	3.845	3.838	3.840
热解气燃烧时间/min	6	4	4	4	7	3	5	3
停燃后是否仍有 H <sub>2</sub> S	无	无	无	无	无	无	无	无
气化持续时间/min	8	7	10	7	8	6	8	7
理论失重率(气化+苛化)*	61.5%	61.2%	61.5%	61.5%	61.5%	61.2%	61.2%	61.2%
实测失重率(总失重/BLC)	51.80%	53.0%	53.22%	52.31%	52.84%	53.14%	40.0%	46.0%
有机碳转化率/wt%	100	100	100	100	100	100	100	100
直接苛化产物颜色	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄
是否被烧结	否	否	否	否	否	否	否	否
颗粒是否良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
是否易于碾碎	极易	极易	极易	极易	极易	极易	极易	极易
气化产生 H <sub>2</sub> S/mg					11.12	8.90	7.57	5.93
固相硫/mg						28.31	28.50	28.52
有机碳理论最低产气量/L		5.44	5.64	5.59				
实产气/L(含苛化 CO <sub>2</sub> )		5.80	5.12	5.22				
备注	测试	For GC	For GC	For GC	For H <sub>2</sub> S			

注：理论失重率计算公式(式中除常数外所有因子单位均以 wt%计)

$$* \text{total weight loss} = \frac{\text{sodium content in BLS}}{\text{char yields}} \times \frac{44}{46} + \text{organic carbon content in BLC}$$

表 6.6 BLC-B 水蒸气气化与 TiO<sub>2</sub> 直接苛化部分实验记录(850-880℃)

Run-No.	B-Run-1	B-Run-2
BLC 用量/g (TiO <sub>2</sub> free)	5.08	3.98
热解气燃烧时间/min	5	5
停燃后是否仍有 H <sub>2</sub> S	无	无
气化持续时间/min	7	8
理论失重率(气化+苛化)	55.5%	55.5%
实测失重率(总失重/BLC)		50.0%
有机碳转化率/wt%	100	100
直接苛化产物颜色	淡黄	淡黄
是否被烧结	否	否
颗粒是否良好	良好	良好
是否易于碾碎	极易	极易
气化产生 H <sub>2</sub> S/mg		13.56
有机碳理论最低产气量/L		4.76
实产气/L(含苛化 CO <sub>2</sub> )		4.75
备注	For GC	For H <sub>2</sub> S

与第四章低温实验遇到的困难不同, 在这里几乎没有遇到严重的气固接触问题, 反应结束后即使最内层的有机碳均已被完全气化。水蒸气通入后立即有  $\text{H}_2\text{S}$  产生, 这一点同实验之前的预期是相符的。气化与直接苛化的固体产物为白色稍带黄色的固体粉末, 即使在  $860^\circ\text{C}$  以上, 粉末状态仍然非常良好, 显示加热过程没有任何熔融物出现, 这表明苛化反应足够迅速且产物钛酸盐具有足够高的熔点( $>900^\circ\text{C}$ )。

试验操作的成功表明在所考察的温度和反应时间内, BLC中的碳酸盐确实已经转变为钛酸盐, 直接苛化固体产物的XRD分析见图 6.9, 五钛酸钠的特征谱线清晰可见(衍射花样已经过扣背底和平滑), 图中同时给出了碳酸钠模化物直接苛化产物的XRD鉴定图谱(苛化剂均为 $\text{TiO}_2$ -1#,  $\text{TiO}_2$  与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 摩尔比为5:4)。需要指出的是, 图中标出的“ $\text{N}_4\text{T}_5$ ”仅表明五钛酸钠是主要的物相而非全部。多相样品的X射线衍射峰是各物相的机械叠加, 而未完全反应的碳酸钠和二氧化钛、多种钛酸盐、硫化物、黑液中的非过程元素(NPE)等物相的共同存在增加了固体产物XRD图谱解析的困难。除了按照标准PDF卡片对照样品的衍射花样之外, 分析结果还与Chen<sup>[120]</sup>和Zeng<sup>[121]</sup>等的结果进行了对比。

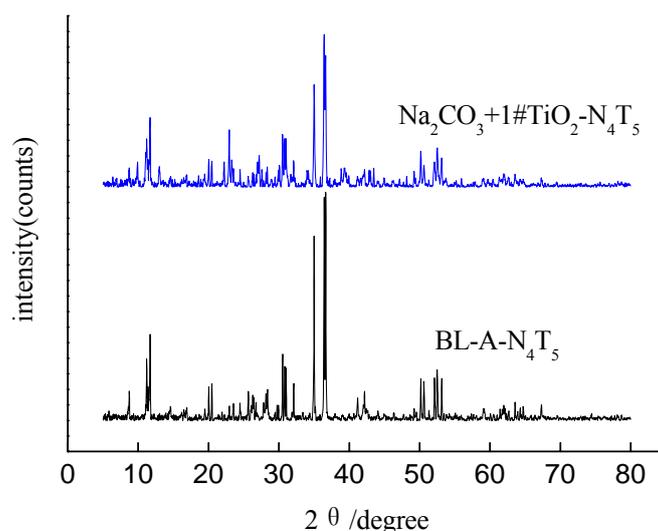


图 6.9 黑液 A 直接苛化气化固体产物和碳酸钠模化物直接苛化固体产物 XRD 图谱  
( $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$  为最主要物相)

#### 6.4.4 BLC 水蒸气气化与直接苛化气体产物分析

气化前的 BLC 已经进行了完全的热解脱挥发分, 因而收集的气体全部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, 一般耗时 6-8min, 而直接苛化反应在此时间内亦可完成。气体成分的部分分析结果见表 6.7。

表 6.7 BLC 水蒸气气化与 TiO<sub>2</sub> 直接苛化气体分析(850-880℃)

相对含量/vol%	A-Run-2	A-Run-3	A-Run-4	B-Run-1
H <sub>2</sub>	68.55	68.59	62.35	67.33
CH <sub>4</sub>	0.36	0.34	0.20	0.48
CO	16.73	13.96	17.41	12.12
CO <sub>2</sub>	14.36	17.11	20.04	20.07

如果气化反应完全按照式(6.8-10)的任何方式进行, 则气化产生的气体 H<sub>2</sub> 含量应该是 CO 与 CO<sub>2</sub> 之和(均为体积或摩尔分数)的 1 到 2 倍。但测试结果并非如此, 如果不考虑气相色谱误差因素(由于分析标准的原因可能会导致较大误差), H<sub>2</sub> 含量达到了 CO 与 CO<sub>2</sub> 之和的 2 倍甚至以上, 这一点有些超出预期。分析原因, 多出的 H<sub>2</sub> 可能来自 BLC 中残留氢元素, BLC 中氢的分布在第三章(图 3.9)已有分析。理论上, 直接苛化气化的固体产物中将不含有任何形式的碳元素, 碳酸盐将释放 CO<sub>2</sub> 形成钛酸盐, 这些碳酸盐主要来自: 黑液; 黑液游离碱碳酸化; 黑液有机物钠盐碳酸化; Na<sub>2</sub>S 转变。根据气体成分计算的碳含量与气化前 BLC 中碳含量比较吻合。

至此, 黑液通过热解及水蒸气气化制取富氢燃气的能力已经得到了实验证实, 水蒸气的引入还在硫钠化学上具有相当的优越性(同空气气化相比), 它可以尽最大可能地减少 COS 的产生而增加 H<sub>2</sub>S 得率。

#### 6.4.5 硫在气化产物中的分布

黑液固体中总硫含量的分析结果见表 6.2, 热解导致硫的释放见第三章, 热解(本实验中温度高于 850℃)产生的 BLC 中硫的主要存在形式为 Na<sub>2</sub>S, 至于 BLC 中剩余的硫酸根总量则取决于芒硝还原的程度。如前所述, 实验希望芒硝在有机碳耗尽之前还原完毕, 但遗憾的是, 芒硝的还原反应未能全部完成, 气化固体产物中还含有一定量的硫酸根。在这一点上实验曾经发生误判(由于含量较低), 认为硫酸根已不存在。但从 H<sub>2</sub>S 回收率与气化前 BLC 中硫含量的对比发现, 有一部分硫未能转变为 H<sub>2</sub>S, 起初认为可能按照式(6.11)生成了大量 COS, 后来通过对气化固体产物的多次分析(表 6.8)发现其中仍含有一定量硫, 存在形式为硫酸根。

表 6.8 硫在各个阶段的相对分布(相对含量, wt%)

	A-Run-5	A-Run-6	A-Run-7	A-Run-8	B-Run-1,2	注释
BLS(s)	100	100	100	100	100	Total sulfur in BLS
BLS(g)	16.46	16.46	16.46	16.46	16.57	Sulfur as H <sub>2</sub> S in pyrolysis gas(第三章)
BLC(s)	18.70	18.70	18.70	18.70	27.26	脱挥发分结束, 气化未开始(另外检测)
BLC(g)	4.38	4.77	4.07	3.19	6.76	Sulfur as H <sub>2</sub> S generated from steam gasification
BRS(s)	14.0(推测)	16.24	14.0(推测)	16.14	11.65	Sulfur in BRS

注：s 和 g 分别代表从固相和气相分析

通过表 6.8 可以确认直接苛化高温水蒸气气化条件下硫的释放行为，BLC 中  $\text{Na}_2\text{S}$  在水蒸气引入后立即与  $\text{H}_2\text{O}$  和 气化生成的  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{H}_2\text{S}$ ，且在有水蒸气存在条件下， $\text{COS}$  形成可能非常少。这里存在的问题是芒硝还原不完全。

#### 6.4.6 BLC 水蒸气气化与直接苛化固体产物的水解

直接苛化气化的固体产物在不是十分苛刻的条件下水解出  $\text{NaOH}$  是决定直接苛化能否成功的关键点之一，按照  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  模化物直接苛化水解实验得到的水解条件，我们将直接苛化固体产物进行了水解，部分测试结果见表 6.9。测试发现  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  转化率可达 95% 以上， $\text{NaOH}$  得率几乎达到理论值，这些结果表明几乎所有的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  均已在直接苛化过程转变成为五钛酸盐。模化物试验中的低转化率问题在黑液的直接苛化中没有遇到，改善的固相接触可能起到了关键作用。

表 6.9 钠在水解产物中的分布

Run-No.	A-Run-8	A-Run-9
BLC 用量/g (含 $\text{TiO}_2$ )	6.0060	6.0115
$\text{TiO}_2$ : $\text{Na}_2\text{O}$ (mole ratio)	$\geq 5:4$	$\geq 5:4$
总输入 Na 计算基准/mol	0.488	0.488
$\text{NaOH}$ 理论值/mol*	0.2846	0.2846
$\text{NaOH}$ 实测值/mol	0.281	0.275
$\text{NaOH}$ 产率/wt%	98.74	96.63
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 理论值/mol	0	0
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 实测值/mol	0.009	0.011
碳酸钠转化率/%**	96.31	95.44
Na 在水解产物中分布/wt%		
Na in $\text{NaOH}$ (实测)	57.58	56.35
Na in $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (实测)	3.69	4.56
Na in titanates (差减)	38.73	39.09

注：计算基准为该次测定样品总量；

\*根据(式 6.5)计算；

\*\*认为总输入 Na 全部为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，根据滴定测得的未转化  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  计算。

直接苛化气化固体产物水解剩余物通过充分的滤洗后干燥，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 鉴定表明  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$  是最主要的物相，见图 6.10。所得  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$  被再次用于直接苛化，探索其在循环利用过程中是否能达到和  $\text{TiO}_2$  同样的苛化效果。

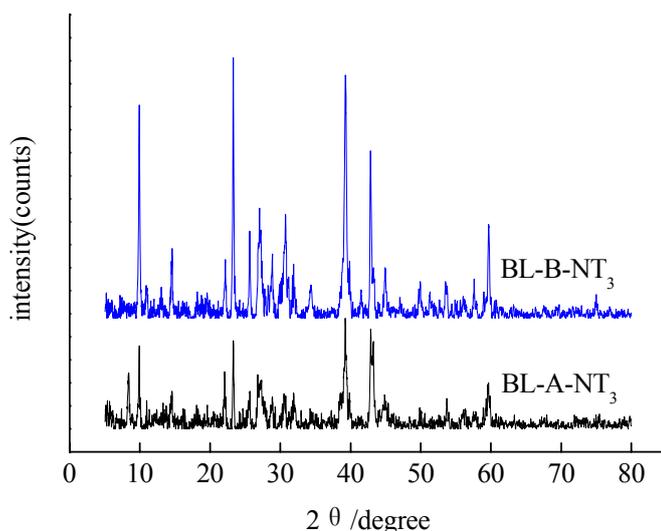


图 6.10 黑液 A 和 B 直接苛化气化固体产物水解剩余物 XRD 图谱  
( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$  为最主要物相)

#### 6.4.7 三钛酸钠的循环

水解生成的三钛酸钠能否循环利用关系到直接苛化工艺能否经济地实现连续稳定运行。通过实验发现有些二氧化钛(2#和 3#)及其钛酸盐对碳酸钠模化物或黑液直接苛化产物出现结块,这对任何反应器都是非常不利的。而具体是什么原因导致二氧化钛性能不佳尚不清楚,若是晶形的原因则不会构成直接苛化工艺的瓶颈问题,若是纯度的原因则可能使这种工艺实现工业应用非常困难,大量非过程元素将在苛化固体产物中富集直接降低每次循环使用的苛化剂纯度。表 6.10 是采用第一次循环的 1#三钛酸钠进行直接苛化的实验结果,制焦温度  $500^\circ\text{C}$ , BLC 得率 69.27%; 钠计算基准 0.1662mol。

表 6.10 BLC-A 水蒸气气化与三钛酸钠直接苛化部分实验记录( $850\text{--}880^\circ\text{C}$ )

Run-No.	A-Run-1-1	A-Run-1-2	A-Run-1-3
BLC 用量/g (扣除三钛酸钠)	3.2646	3.2802	3.2957
热解气燃烧时间/min	3	4	4
停燃后是否仍有 $\text{H}_2\text{S}$	无	无	无
气化持续时间/min	6	6	6
理论失重率(气化+苛化)/wt%	63.61	63.61	63.61
实测失重率(总失重/BLC)	40.13	40.55	38.23
有机碳转化率/wt%	100	100	100
直接苛化产物状态	白(稍黄), 颗粒良好	白(稍黄), 颗粒良好	白(稍黄), 颗粒良好
气化产生 $\text{H}_2\text{S}$ /mg	6.23	6.40	6.27
(固相硫/BLS 硫)/wt%	17.28	18.10	17.75
水解产生 NaOH 总量/mol	0.1800	0.1792	0.1801
未转化 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /mol(以钠计)	0.0040	0.0055	0.0055

从表 6.10 可以看出, 从各项指标上相比, 采用循环的三钛酸钠同分析纯 $\text{TiO}_2\text{-I\#}$ 几乎没有差别, 我们关注的颗粒结块问题没有出现, 直接苛化产物依然保持良好的粉末状态。这表明直接苛化工艺在苛化剂的循环利用方面基本不存在问题。根据滴定结果计算的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 转化率可达 99.0%以上。水解产生的 $\text{NaOH}$ 甚至超过理论值, 扣除误差因素, 我们推断水解产生的三钛酸钠可能进一步发生了水解, 反应方程<sup>[122]</sup>例如:



如前所述, 一般认为 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$ 难以继续水解, 简便起见, 我们在实验和计算中仍然遵循这一假设。至于 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$ 继续水解的程度则不构成影响直接苛化工艺的障碍, 但其进一步水解将能够节省苛化剂用量, 从而减小气化炉热负荷。

一如采用 $\text{TiO}_2$ 的直接苛化, 采用 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$ 的直接苛化气化也测得固体含有硫成分, 存在形式为 $\text{SO}_4^{2-}$ , 不存在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 和 $\text{SO}_3^{2-}$ 。这表明芒硝没有按照我们设想的完全得到还原, 从 $\text{Na}_2\text{S}$ 释放 $\text{H}_2\text{S}$ 则不存在任何问题, 符合我们的预期。

## 6.5 问题探讨

### 6.5.1 有机硫损失

实验已经测试气化固体产物中残余硫的主要存在形式为硫酸根, 这部分硫可以不计为硫损失, 加之热解和气化生成的 $\text{H}_2\text{S}$ 一并计为可回收硫, 其它部分的硫则计为被损失的硫。这些被损失硫的具体形式没有测试, 但已有大量文献对此做出了鉴定, 热解导致的有机硫释放是硫损失的主要原因, 这些有机硫包括<sup>[91]</sup> $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 、 $\text{R}\text{-CH}_3\text{S}_x\text{H}$ 等等。热解和气化导致的硫分布见图 6.11, 其中热解导致的 $\text{H}_2\text{S}$ 释放以 $6\text{mg H}_2\text{S/g-BLS}$ (详见第三章)计算, 损失硫通过差减得到。

从图 6.11 中可以看出, 除 $\text{H}_2\text{S}$ 外, 仍有大约 60%的硫以各种形式从黑液释放到气相中, 热解<sup>[90, 91, 95, 107, 108]</sup>是导致这部分硫释放的主要原因。恶臭含硫气体排放是传统碱炉的弊病之一(见第一章), 一些曾经发展的黑液气化工工艺致力于减少硫排放, 然而由热解导致的含硫化合物转变终究不能避免, 如何提高总还原型硫化物 (TRS) 中 $\text{H}_2\text{S}$ 的得率降低有机硫气体仍需要进一步研究。

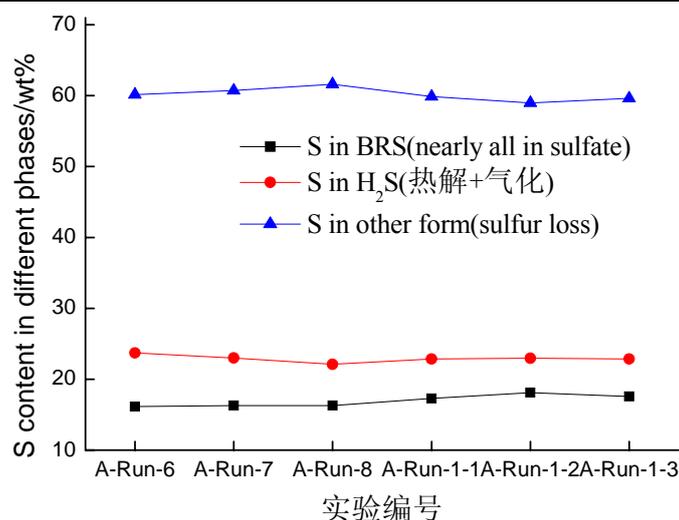


图 6.11 硫酸盐黑液热解与直接苛化水蒸气气化后硫在各相中的分布

### 6.5.2 硫化氢回收

热解及水蒸气气化导致部分硫以H<sub>2</sub>S的形式释放到气相中，分开回收硫和钠有利于控制白液组成，这对于优化硫酸盐制浆工艺可能将起到重大作用<sup>[123]</sup>，但前提是高效回收H<sub>2</sub>S。如何回收H<sub>2</sub>S使其重新进入制浆白液目前尚无特别行之有效的方法，但已经形成了2中主要路线：第一，碱液吸收法；第二，基于钙的硫回收法(Calcium based sulfur recovery process<sup>[103, 124, 125]</sup>)

碱液吸收法的原理为式(6.16)。合成气中CO<sub>2</sub>的共吸收(式 6.17)问题使得该法的可行性受到一些质疑<sup>[126]</sup>。从化学计量系数来看，CO<sub>2</sub>的共吸收将增加苛化负荷(式 6.18, 19)。这种担忧是否确实是碱液吸收法的障碍目前尚无定论，我们曾经设想NaHCO<sub>3</sub>将会继续吸收H<sub>2</sub>S因而CO<sub>2</sub>的共吸收不会构成问题，并且试探性地进行了H<sub>2</sub>S吸收，测试条件：H<sub>2</sub>S浓度 1-2mg/L共 5-6L气体，由黑液气化产生；500ml孟氏洗瓶盛装 250ml吸收液。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液(室温，饱和溶液)可以高效地吸收H<sub>2</sub>S不存在任何疑问，至于CO<sub>2</sub>吸收的程度没有进行分析。而NaHCO<sub>3</sub>(室温，饱和溶液，其它条件相同)虽然也可吸收H<sub>2</sub>S，但测试显示仍有部分H<sub>2</sub>S未被吸收而直接逸出。鉴于此认为，碱液吸收法若实现应用确实尚有一些问题需要解决。



基于钙的硫回收概念见图 6.10。吸收剂为 Ca(OH)<sub>2</sub> 或 CaO、CaCO<sub>3</sub>，在脱硫器内进

行气固反应吸收  $\text{H}_2\text{S}$ ，其原理见式(6.21-23)。CaS 与 NaOH 溶液作用生成  $\text{Na}_2\text{S}$ (式 6.24)，至此含硫白液重新形成。

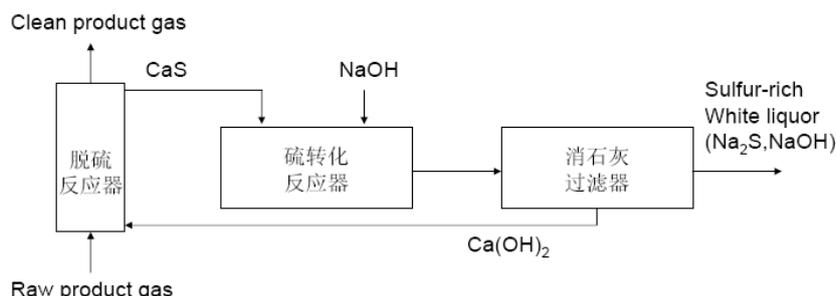


图 6.10 黑液气化合成气基于钙的硫回收概念设计<sup>[103]</sup>



### 6.5.3 芒硝还原

事实上早在直接苛化工艺提出<sup>[111]</sup>之初(1985年)，芒硝还原的问题也已经同时被考虑。由于设计采用流化床燃烧工艺，传统碱炉的垫层(垫层位置的一次风量需要保持还原氛围)不复存在，取而代之的是均一的完全燃烧环境，这种条件下芒硝显然无法在炉内实现还原。设计者考虑将反应完全的物料引出后再转入入下一级还原炉中，采用还原气体( $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 等)在一定温度下将芒硝转变为硫化钠。进一步的研究<sup>[127, 128]</sup>(1993, 1994年)表明 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}$ 还原混有钛酸盐的芒硝确实可行，反应温度也不需太高( $800^\circ\text{C}$ 以下)。但是后来没有见到规模化的试验装置成功运行的报导，气体还原剂来源问题无疑与燃烧工艺是无法调和的矛盾。目前的直接苛化工艺研究基本都结合气化技术，相比燃烧，有机碳的较长时间存在将有利于芒硝还原，还原气氛显然有助于芒硝尽可能多地转变为硫化物。但本文实验中仍然遇到芒硝还原不完全问题，有机碳在芒硝还原完成之前即被气化完毕是最主要的原因。

## 6.6 本章结语

采用纯碳酸钠对二氧化钛的苛化性能进行验证后得知，锐钛矿型二氧化钛具有良好的脱  $\text{CO}_2$  能力。纯碳酸钠和二氧化钛或钛酸盐以固相混合后进行直接苛化反应在一定条

件下均可达到 50%以上的碳酸钠转化率。锐钛矿型二氧化钛与碳酸钠的反应在 800℃时反应较快, 10min 内反应即可结束, 而温度较低时可判断的反应非常不明显; 三钛酸钠与碳酸钠反应的温度需求较高, 为 860℃。达到上述温度需求后, 无论二氧化钛还是三钛酸钠, 对碳酸钠的脱 CO<sub>2</sub> 反应在 10min 均可结束(反应物进行充分的固相混合)。

当苛化剂选择适当时, 直接苛化反应固体产物(苛化对象为碳酸钠模化物)具有非常好的粉末特性, 没有任何熔融物出现迹象, 产物熔点至少在 900℃以上。

直接苛化固体产物(苛化对象为碳酸钠模化物)水解是相对容易的, 在煮沸条件下 20min 内即可得到理论值的几乎 100%的 NaOH。常温下水解也可以进行, 20min-100 min 之间, NaOH 实际得率与理论得率之比从不到 80%升至大约 90%, 而煮沸条件下 20min 内即可达 100%。实际测得的 NaOH 产量基本上没有超过理论值, 从而基本肯定了三钛酸钠的水解是比较困难的。

一如采用碳酸钠的直接苛化, 当苛化剂选择得当时, 直接苛化条件下黑液的高温水蒸气气化得到的固体粉末同样具有良好的粉末性, 没有出现任何结块现象, 说明黑液中的杂质(主要是黑液中的非过程元素)对二氧化钛性能没有显著的影响。当 TiO<sub>2</sub> 与 Na<sub>2</sub>O 摩尔比不低于 5: 4 时, 黑液中 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 直接苛化转化率可达 95%以上, 原料混合的充分可能是其高于模化物 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 转化率的重要原因。

有机碳耗尽(860℃, 约 6min)之前芒硝未被完全还原, BLS 总硫含量的大约 15%以未还原形式留存于直接苛化气化固体产物中。还原态硫则全部释放到气相中, 形式几乎全部为硫化氢, 缺少碳酸钠对硫的捕集机理是硫释放的重要原因。

BLC 中有机碳在 860℃下 6-8min 内可以达到 100%的转化率, 产物中没有任何黑色碳的存在, 并且得到了富含氢气的气体。第四章中遇到的气固接触不充分的问题在高温有苛化剂存在时显得并不严重。

根据从模化物苛化产物水解得到的水解条件, 黑液直接苛化固体产物水解也能按照理论反应完全进行。

由于测试的 3 中二氧化钛中有两种的苛化产物出现严重烧结, 这两种二氧化钛产品的 XRD 测试显示可能含有杂质, 因而如果杂质影响对苛化剂有负面影响对于直接苛化气化工艺将是一个灾难, 直接影响其工业应用。幸运的是, 1#二氧化钛(高纯, 具有良好锐钛晶形)对应的水解固体产物三钛酸盐的循环利用不存在失效问题, 产物仍然具有良好的颗粒性, 黑液中的杂质对苛化剂循环利用没有显著的不良影响。苛化剂的选择显然是决定直接苛化工艺能否连续运行的重要因素, 评价的方法本文已经建立。

从下游用气的角度讲, 硫化氢回收不存在问题, 但硫化氢需要重新进入制浆白液,

因而硫化氢回收涉及到气化、燃气利用、制浆几个系统的整合问题。碱液吸收是比较可行的方法，二氧化碳的共吸收可能是这种方案的一大障碍。硫化氢的回收不会影响气化工艺的发展，但对于所有气化工艺都是必须解决的问题。



## 第七章 总结与建议

本文在全面总结与借鉴前人经验的基础上,探索直接苛化条件下硫酸盐黑液高温水蒸气气化的可行性。对前人提出的直接苛化气化进行了比较新的尝试,希望综合低温水蒸气气化、高温空气/氧气气化和直接苛化的各种优点。本文通过实验主要形成了以下结论:

1) 黑液热解过程发生显著的膨胀现象,其体积可增大数十倍。膨胀后的 BLC 颗粒具有较大的比表面积,这对增加气化反应的可接触面积具有重要作用,但是液滴的膨胀将影响其飞行轨迹,在气化反应器设计时这一点应引起重视。

2) 黑液可以通过热解产生富氢燃气,黑液有机物在 600℃ 以上可以热解产生大量氢气(约 40% 体积百分含量)。

3) 热解导致大量的硫(约 70%) 释放到气相中,其中既有硫化氢又有其它成分。硫化氢可以回收重新进入制浆白液,然而仍有大量其它形式的硫被损失,由于这部分损失的硫不能用于制浆白液且增加大气污染,因而如何提高硫化氢的得率值得关注。

4) 硫酸盐还原在低温气化工艺所要求的温度范围内是可以进行的,提高温度有助于硫酸盐还原,但是允许提高的温度范围有限。预计低温气化工艺应用于硫酸盐黑液可能会存在芒硝还原不完全的问题。低温气化条件下,除未还原硫酸盐硫之外,其它所有形式的硫(有机硫、 $\text{Na}_2\text{S}$  等)几乎全部排入气相。

5) 低温气化的模拟试验中发现 BLC 中有机碳气化速率缓慢,除了温度较低的原因外,气固接触不够充分可能也是一个重要原因。

6) 流化床直接苛化高温水蒸气气化实验显示固体产物存在比较严重的烧结问题,虽然实验未获成功,但是发现有机碳转化速率相比低温气化有极大提高。后来的研究证实引起结块的原因是苛化剂品质不符合要求。

7) 流化床试验遇到的气化固体产物结块问题通过采用 3 种不同的二氧化钛进行试验找到原因。高纯锐钛矿型二氧化钛不存在任何结块问题,无论对于碳酸钠模化物还是黑液均未发生结块,三钛酸钠的循环利用也没有发生结块。与文献报导的金红石型二氧化钛的直接苛化相比,本文采用的相对廉价的锐钛矿型二氧化钛同样具有良好的苛化性能,这对提高直接苛化工艺的经济型无疑具有重要意义。

8) 通过碳酸钠模化物和二氧化钛的高温直接苛化反应试验探索出适用于黑液直接苛化气化的反应条件与实验方法。黑液中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  直接苛化( $\text{TiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{O}$  摩尔比不低于 5: 4) 转化率可达 95% 以上,而模化物实验时,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  转化率仅在 50% 左右。

9) BLC 中有机碳水蒸气气化在 860℃ 下 6-8min 内可以达到 100% 的转化率, 并且得到了富氢燃气, 产物中没有任何黑色碳的存在, 气固接触不充分的问题在高温下显得并不严重。然而在相应的反应条件下, 芒硝未被完全还原, BLS 总硫含量的大约 15% 以未还原形式留存于直接苛化气化固体产物中, 因此芒硝还原工艺条件还需进一步探索。还原态硫几乎全部释放到气相中(几乎全部为硫化氢), 缺少碳酸钠对硫的捕集机理是硫释放的重要原因。

10) 黑液直接苛化固体产物水解能按照理论反应几乎完全进行, 水解条件也比较容易实现。考虑到不能继续水解的三钛酸钠需要回收重新用于气化, 因此水解反应时间不应太长。从钛酸盐水解与黑液气化系统整合的角度讲水解不会构成影响生产能力的明显技术障碍, 显示出以直接苛化替代传统石灰循环的巨大优势。

通过试验探索本文认为, 直接苛化条件下高温水蒸气气化是一条可行的黑液气化法碱回收方案, 在有机碳气化、碳酸钠脱  $\text{CO}_2$ 、五钛酸盐水解、三钛酸盐循环利用等方面均不存在问题。

硫化氢在直接苛化高温水蒸气气化全部释放到气相是本文比较重要的结论, 由于之前几乎没有黑液高温水蒸气气化的工艺研究, 因而这一结论也未见报导。部分或全部硫化氢释放到气相可以作为黑液气化(包括低温、高温以及本文的研究)相比传统燃烧法的一个特点。从硫的回收角度讲, 硫化氢释放将造成硫回收系统流程的延长, 而从优化制浆工艺的角度讲, 硫化氢释放又是黑液气化的一个优势。回收的硫化氢需要重新进入制浆白液, 因而硫化氢回收涉及到气化、燃气利用、制浆几个系统的整合问题。碱液吸收是比较可行的方法, 二氧化碳的共吸收可能是这种方案的一大障碍。硫化氢的回收不会影响气化工艺的发展, 但当气化工艺发展到接近成熟时硫化氢回收是必须解决的问题。

根据本文的相关结论, 对今后的研究工作提出以下建议:

1) 探索减少热解气中有机硫的方法, 将热解气进行深度裂解有可能会将其中的有机硫含量降低同时一定程度上增加硫化氢的得率。

2) 对已被前人提出的硫化氢回收方案进行深入研究, 以期在净化燃气的同时得到高质量的富硫白液。硫化氢回收不会对黑液气化的发展起到根本的推动作用, 但对于其顺利实现工业应用具有重要意义。

3) 在直接苛化反应与有机碳气化反应能够顺利进行的前提下, 探索使芒硝能够充

分还原的工况条件，尽量避免在气化反应器之外再进行芒硝还原。

4) 对三钛酸钠的循环利用进行多次验证，探索黑液中非过程元素对苛化剂性能的影响并得出二氧化钛在每次循环中补加量的经验数据。



## 符号说明

BL——black liquor, 黑液.

BLC——black liquor char, 黑液热解焦.

BLS——black liquor solids, 黑液干燥固体.

BLRBAC——Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee.

BRS——bed residual solids, 气化剩余固体产物.

CFB——circulating fluidized bed, 循环流化床.

FB——fluidized bed, 流化床.

NPE——non-process elements, 黑液中的非过程元素.

tds/d——ton dry solids per day, 吨干固形物每天, 黑液碱回收锅炉处理量常用单位.

TRS——Total Reduced Sulfur, 总还原型硫化物



## 参考文献

- [1] Demirbas A. Recovery of oily products from organic fraction of black liquor via pyrolysis. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects* 2008;30(20):1849-55.
- [2] Demirbas A. Pyrolysis and steam gasification processes of black liquor. *Energy Conv Manag* 2002;43(7):877-84.
- [3] 斯穆克 GA. 制浆造纸工程大全. 2 edn. 北京: 中国轻工业出版社; 2001.
- [4] Krause HH, Simon RC, Levy A. Smelt-water explosions, final report to Fourdrinier Kraft Board Institute, Inc; 1973.
- [5] 马金花, 王书清, 迟桂珍, 夏翠微. 浅谈提高碱回收锅炉热力系统运行效率的方法. *山东轻工业学院学报* 2001;15(1).
- [6] Nasholm A-S, Westermark M. Energy studies of different cogeneration systems for black liquor gasification. *Energy Conversion and Management* 1997;38(15-17):1655-63.
- [7] 王兆勇. 蒸汽参数对碱炉经济性与可靠性的影响. *中国造纸* 2005;24(9):36-8.
- [8] 福建纸业信息 2008(17).
- [9] Smith GC, Wrobel CL, Stengel DL. Modeling TRS and SO<sub>2</sub> emissions from a kraft recovery boiler using an artificial neural network. *Tappi J* 2000;83(11):69.
- [10] Wall, n J, Ruohola T, Aikio A. Sulfur dioxide emission dependency on kraft recovery boiler operation parameters. 2004; Charleston, SC, United states: TAPPI Press; 2004. p. 483-9.
- [11] Mikkonen P, Jokiniemi JK, Kauppinen EI, Vakkilainen EK. Coarse ash particle characteristics in a pulp and paper industry chemical recovery boiler. *Fuel* 2001;80(7):987-99.
- [12] Frederick WJ, Vakkilainen EK, Tran HN, Lien SJ. The Conditions for Boiler Bank Plugging by Submicrometer Sodium Salt (Fume) Particles in Kraft Recovery Boilers. *Energy & Fuels* 2004;18(3):795-803.
- [13] Tavares A, Tran H. Field studies on fume chemistry and deposition in kraft recovery boilers. *TAPPI JOURNAL* 1997;80(12).
- [14] Frederick WJ, Iisa K, Wag K, Reis VV, Boonsongsup L, Forssen M, et al. Sodium and sulfur release and recapture during black liquor burning: Oregon State Univ.; 1996. Report No.: DOE/CE/40936-T2.
- [15] McKeough P, Pyykkonen M, Arpiainen V. RAPID PYROLYSIS OF KRAFT BLACK LIQUOR. 2. RELEASE OF SODIUM. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber* 1995;77(1-2):39-44.
- [16] Frederick WJ, Hupa MM. Evidence of sodium fuming during pyrolysis of black liquor. *Tappi Journal* 1991;74(11):192-4.
- [17] Li J, van Heiningen ARP. Sodium Emission During Pyrolysis and Gasification of Black Liquor Char. 1990 Pulping Conference Proceedings; 1990; 1990.
- [18] 邝仕均. 2007 年世界造纸工业概况. *中国造纸* 2008;27(12):67-71.
- [19] Louhelainen J, Alén R, Feng Z. Combustion properties of black liquors from alkaline pulping of wheat straw and reed canary grass. *tappi Journal, Online Exclusive* 2003;2(10).
- [20] 余贻骥. 中国造纸工业纤维原料结构现况与发展展望. *纸和造纸* 2004 5(3):17-20.
- [21] 谢来苏, 詹怀宇. 制浆原理与工程. 北京: 中国轻工业出版社; 2001.
- [22] 刘秉铨. 制浆黑液的碱回收. 北京: 化学工业出版社; 2006.
- [23] Francey S, Tran H, Jones A. CURRENT STATUS OF ALTERNATIVE FUEL USE IN LIME KILNS. *Engineering, Pulping and Environmental Conference*; 2008; 2008.
- [24] 中国造纸工业 2008 年度报告: 中国造纸协会; 2009 4.
- [25] 林文耀. 我国制浆碱回收概况. *造纸信息* 2006(1):8-12.
- [26] 林乔元. 中国造纸工业碱回收生产及废水排放状况. *造纸信息* 2006(7):18-9.
- [27] McKeough P. Research on black-liquor conversion at the technical research center of Finland. *Bioresour Technol* 1993;46(1-2):135-43.
- [28] Saviharju K. Black-liquor gasification: Results from laboratory research and rig tests. *Bioresour Technol* 1993;46(1-2):145-51.
- [29] Backman R, Frederick WJ, Hupa M. Basic studies on black liquor pyrolysis and char gasification. *Bioresour Technol* 1993;46(1-2):153-8.
- [30] Frederick WJ, Wag KJ, Hupa MM. Rate and mechanism of black liquor char gasification with carbon dioxide at elevated pressures. *Ind Eng Chem Res* 1993;32(8):1747-53.
- [31] Whitty K, Hupa M, Frederick WJ. Gasification of black liquor with steam at elevated pressures. *Journal of Pulp and Paper Science* 1995;21(6):214-21.
- [32] Dahlquist E, Jones A. Presentation of a dry black liquor gasification process with direct causticization. *Tappi Journal* 2005;4(6):15-9.
- [33] Dahlquist E, Jacobs R. Development of a dry black liquor gasification process. *Pulp Pap-Can* 1994 Feb;95(2):46-7.

- [34] Whitty K, Verrill CL. A historical look at the development of alternative black liquor recovery technologies and the evolution of black liquor gasifier designs. International Chemical Recovery Conference; 2004; Charleston: TAPPI Press; 2004. p. 13-33.
- [35] Verrill CL, Dickinson JA, Kitto JB. Development and evaluation of a low-temperature gasification process for chemical recovery from kraft black liquor. International Chemical Recovery Conference; 1998; Tampa: TAPPI Press; 1998. p. 1067-78.
- [36] High-Solids Black Liquor Firing in Pulp and Paper Industry Kraft Recovery Boilers: Babcock & Wilcox; 1996.
- [37] Hood KT, Henningsen GB. Black liquor gasification...evaluation of past experience in order to define the roadmap of the future pathway. TAPPI Fall technical Conference and Trade Fair; 2002; San Diego: TAPPI Press; 2002. p. 1451-63.
- [38] Durai-Swamy K, Mansour MN, Warren DW. Pulsed combustion process for black liquor gasification; 1991. Report No.: DOE/CE/40893-T1.
- [39] Mansour MN, Durai-Swamy K, AghaMohammadi B. Pulsed combustion process for black liquor gasification; 1993. Report No.: DOE/CE40893-T2.
- [40] DeCarrera R. Demonstration of Black Liquor Gasification at Big Island: Georgia-Pacific Corporation; 2003. Report No.: DOE Award Number: DE-FC22-01NT40850.
- [41] Rowbottom B, Newport D, Connor E. Black liquor gasification at Norampac. TAPPI Engineering, Pulping, Environmental Conference - Conference Proceedings; 2006; Philadelphia: TAPPI Press; 2006. p. 16.
- [42] TRI. Norampac and Georgia-Pacific: An Overview Comparison of Key Differences between the Projects.
- [43] Prahacs S, Gravel JJO. Gasification of organic content of sodium-base spent pulping liquors in an atomized suspension technique reactor. *Ind Eng Chem, Prod Res Dev* 1967;6(2):180-6.
- [44] Brink DL, Thomas JF, Jones KH. Malodorous products from combustion of kraft black liquor .3. A rational for controlling odors. *Tappi* 1970;53(5):837-43.
- [45] Magnusson H, Warnqvist B. The NSP project: An alternative to the conventional recovery furnace. *Chemical Engineering Progress* 1980;76(2):54-6.
- [46] Bjorklund H, Bjorkman A, Collin R, Lekander KE, Roos T, Warnqvist B. NSP cyclone furnace for black liquor reductive combustion-Status report. 1985; New Orleans: TAPPI Press; 1985. p. 221-5.
- [47] Kelleher EG. Black Liquor Gasification - An alternative to the Tomlinson recovery furnace. Engineering Conference, TAPPI Proceedings; 1985; Atlanta: TAPPI Press; 1985. p. 343-7.
- [48] Kohl AL. Black liquor gasification. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 1986;64(2):299-304.
- [49] Finchem KJ. Black liquor gasification research yields recovery options for future. *Pulp & Paper* 1995;69(11):49-59.
- [50] Stigsson L. Chemrec Black Liquor Gasification. International Chemical Recovery Conference Proceedings; 1998; Tampa: TAPPI Press; 1998. p. 663-74.
- [51] Salmenoja K. Black-liquor gasification: Theoretical and experimental studies. *Bioresour Technol* 1993;46(1-2):167-71.
- [52] Salmenoja K, Janka K, Kymalainen M, Hyoty P. Development of Black Liquor Gasification. Engineering Conference Proceedings; 1993; 1993. p. 969-75.
- [53] Lorson H, Schingnitz M, White VF, Dean DR. Black liquor recovery by pressurized, oxygen-blown gasification. *Tappi J* 1997;80(12):111-6.
- [54] Brown CA, Hunter WD. Operating experience at North America's first commercial black liquor gasification plant. International Chemical Recovery Conference; 1998; Tampa: TAPPI Press; 1998. p. 655-62.
- [55] Brown CA, Leary R, Gorog JP, Abdullah Z. The chemrec black liquor gasifier at new bern - A status report. 2004; Charleston: TAPPI Press; 2004. p. 1089-93.
- [56] Erikson D, Brown C. Operating experience with a gasification pilot project. *Tappi J* 1999;82(9):48-50.
- [57] Whitty K, Naranjo M, Rubiano C. Performance of a small scale fluidized bed black liquor steam reformer. TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference Proceedings; 2006; Atlanta: TAPPI Press; 2006.
- [58] AghaMohammadi B, Das AK, Mansour MN, Durai-Swamy K. Chemical Recover By Gasification of Non-Wood Pulp Liquors. Pulping Conference Proceedings; 1993; Atlanta: TAPPI PRESS; 1993.
- [59] TRI. Black Liquor and Biomass Steam Reforming at Norampac's Trenton Mill. TAPPI International Conference on Renewable Energy; 2007; 2007.
- [60] Keiser JR, DeCarrera R, Newport DG, Rowbottom RS, Pint BA. Materials issues in black liquor steam reforming/gasification. *Tappi Journal* 2006;5(2):33-54.
- [61] Keiser JR, Hemrick JG, Peascoe-Meisner RA, Hubbard CR, Gorog JP. Studies and selection of containment materials for high-temperature black liquor gasification. TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference Proceedings; 2006; Atlanta: TAPPI Press; 2006. p. 11.
- [62] Li J, Vanheiningen ARP. Kinetics of solid state reduction of sodium sulfate by carbon. *J Pulp Pap Sci* 1995;21(5):165-73.
- [63] Cameron JH, Grace TM, Malcolm EW. A kinetic study of sulfate reduction with carbon: The Institute of Paper Chemistry; 1981.
- [64] Nohlgren IM, Sinquefield SA. Black Liquor Gasification with Direct Causticization Using Titanates: Equilibrium Calculations. *Ind Eng Chem Res* 2004;43(19):5996-6000.

- [65] Chen X, Schwiderke E, Van Heiningen A. Kinetics of the direct causticizing reaction between black liquor and titanates during low temperature gasification. TAPPI Engineering, Pulping, Environmental Conference Proceedings; 2006; Philadelphia: TAPPI Press; 2006. p. 24.
- [66] Chaudhuri PB. Concept of a Viable Alkali Recovery System for a Non-Wood Pulp Mill. Pulping Conference Proceedings; 1993; 1993.
- [67] Zeng L, Pels JR, Van Heiningen ARP. Direct causticization of kraft black liquor solids with  $\text{TiO}_2$  in a fluidized bed. Tappi Journal 2000;83(12):53.
- [68] Alen R. Swelling behavior of kraft black liquor and its organic-constituents. Bioresource Technology 1994;49(2):99-103.
- [69] Gea G, Murillo MB, Arauzo J, Frederick WJ. Swelling Behavior of Black Liquor from Soda Pulping of Wheat Straw. Energy Fuels 2003;17(1):46-53.
- [70] Jarvinen M, Zevenhoven R, Vakkilainen E, Forssen M. Black liquor devolatilization and swelling--a detailed droplet model and experimental validation. Biomass and Bioenergy 2003;24(6):495-509.
- [71] Whitty K, Backman R, Hupa M. Influence of pressure on pyrolysis of black liquor: 1. Swelling. Bioresource Technology 2008;99(3):663-70.
- [72] Solids content of black liquor [S]: Tappi T 650 om-05; 2005.
- [73] Louhelainen J, Alén R, Pekka Isoaho J. Determination of the Total Sulfur Content in Black Liquor By X-Ray Fluorescence. 2004 International Chemical Recovery Conference; 2004; 2004.
- [74] Analysis of soda and sulfate black liquor[S]: Tappi T 625 cm-85; 1985.
- [75] Gross heating value of black liquor: Tappi T 684 om-06; 2006.
- [76] 中华人民共和国国家标准. GB/T 604-2002 化学试剂-酸碱指示剂 pH 变色域测定通用方法.
- [77] 中华人民共和国国家标准. GB/T 601-2002 化学试剂-标准滴定溶液的制备.
- [78] 中华人民共和国国家标准. GB/T 11060.1-1998 天然气中硫化氢含量的测定-碘量法.
- [79] Huang WE, Flanigan VJ, Parker TH. PERFORMANCE EVALUATION OF AN INDIRECT FIRED ROTARY KILN GASIFIER. 1988; New Orleans, LA, USA: ASME; 1988. p. 51-9.
- [80] 水泥回转窑热平衡、热效率、综合能耗计算方法.
- [81] 水泥煅烧技术及设备(回转窑篇).
- [82] 聚乙烯在连续给料外热式回转窑内的热解研究.
- [83] Durai-Swamy K, Warren DW, Mansour MN. Pulse-enhanced indirect gasification for black liquor recovery. International chemical recovery conference; 1989; 1989. p. 217-21.
- [84] 余倩, 李小如, 黄新平, 郭剑伟, 陈远思, 成青华, et al. 硫化氢气体快速检测方法研究. 生态环境 2005;14(3):316—8.
- [85] Miller PT. Swelling of kraft black liquor-An Understanding of the Associated Phenomena During Pyrolysis: Lawrence University; 1986.
- [86] Whitty K, Backman R, Hupa M. Influence of pressure on swelling, char morphology and char yields during black liquor pyrolysis. 1998; Tampa, FL, USA: TAPPI Press, Norcross, GA, USA; 1998. p. 733-45.
- [87] Wintoko J, Richards T. Swelling behavior of black liquor droplet with addition of sodium borates or sodium titanates during drying and devolatilization. 2004; Charleston, SC, United States: Technical Assoc. of the Pulp and Paper Industry Press, Norcross, GA 30092, United States; 2004. p. 757-61.
- [88] 武书彬, 谭扬, 郭伊丽, 刘江燕. 黑液的热失重特性及其动力学分析. 华南理工大学学报(自然科学版) 2007;35(6):59-63.
- [89] Alen R, Ryttonen S, McKeough P. Thermogravimetric behavior of black liquors and their organic constituents. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1995;31:1-13.
- [90] Li J, Vanheiningen ARP. Sulfur emission during slow pyrolysis of kraft black liquor. Tappi Journal 1991;74(3):237-9.
- [91] Sricharoenchaikul V, Frederick WJ, Grace TM. Sulphur species transformations during pyrolysis of kraft black liquor. J Pulp Pap Sci 1997 Aug;23(8):394-400.
- [92] Sricharoenchaikul V, James Frederick JW, Agrawal P. Black Liquor Gasification Characteristics. 2. Measurement of Condensable Organic Matter (Tar) at Rapid Heating Conditions. Ind Eng Chem Res 2002;41(23):5650-8.
- [93] Liu KT, Stambaugh EP, Nack H, Oxley JH. Hydrogen production from black liquor wastes. Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 1976;21(1):53-60.
- [94] Ferdous D, Dalai AK, Bej SK, Thring RW. Pyrolysis of lignins: Experimental and kinetics studies. Energy and Fuels 2002;16(6):1405-12.
- [95] Forssen M, Frederick WJ, Hupa M, Hyoty P. Sulfur release during pyrolysis of single black liquor droplets. Forest products symposium; 1991; 1991. p. 11-22.
- [96] Gierer J, Lindeberg O. Reactions of Lignin during Sulfate Pulping. Part XIX. Isolation and Identification of New Dimers from a Spent Sulfate Liquor. Acta Chemica Scandinavica 1980;34 B:161-70.
- [97] Sanchez JL, Gea G, Gonzalo A, Bilbao R, Arauzo J. Kinetic study of the thermal degradation of alkaline straw black liquor in nitrogen atmosphere. Chemical Engineering Journal 2004;104(1-3):1-6.
- [98] Demirbas A, Kuecuk MM, Erdogan Y, Nutku MY, Torul O. Kinetics for low temperature pyrolysis of

- black liquor. *Fuel Science & Technology International* 1992;10(2):185-97.
- [99] Nassar MM. Thermal behavior of bagasse kraft black liquor. *Energy Sources* 2003;25(8):837-44.
- [100] Bhattacharya PK, Shrinath AS, Kunzru D. PYROLYSIS OF BLACK LIQUOR. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Chemical Technology* 1985;35A(5):223-33.
- [101] Bhattacharya PK, Parthiban V, Kunzru D. Pyrolysis of black liquor solids. *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development* 1986;25(2):420-6.
- [102] Cameron JH, Grace TM. Kinetic study of sulfate reduction with kraft black liquor char. *Ind Eng Chem Fund* 1985;24(4):443-9.
- [103] Verrill CL, van Heiningen ARP. Calcium-based sulfur recovery process for kraft black liquor gasification - proof of concept. *Tappi Journal* 2000;83(7):71.
- [104] Li J, van Heiningen ARP. The rate process of H<sub>2</sub>S emission during steam gasification of black liquor char. *Chemical Engineering Science* 1994;49(24, Part 1):4143-51.
- [105] Stroheen DT. An investigation of the reactions leading to volatilization of inorganic sulfur during pyrolysis with vanillic acid and sodium gluconate: Institute of Paper Science and Technology; 1981.
- [106] Li J, Van Heiningen ARP. Kinetics of carbon dioxide gasification of fast pyrolysis black liquor char. *Ind Eng Chem Res* 1990;29(9):1776-85.
- [107] Cantrell JG, Hsieh JS, Clay DT. Sulfur release and retention during combustion of kraft black liquor. 1986; Boston, MA, USA: AIChE, New York, NY, USA; 1986. p. 24.
- [108] Harper FD. Sulfur Release During the Pyrolysis of Kraft Black Liquor: The Institute of Paper Science and Technology; 1989.
- [109] HARPER F, GRACE T, CLAY D, MCDONOUGH T. Sulfur release during the pyrolysis of kraft black liquor. 1991.
- [110] Li J, Van Heiningen ARP. Kinetics of gasification of black liquor char by steam. *Ind Eng Chem Res* 1991;30(7):1594-601.
- [111] NGUYEN XT, inventor PROCESS TO REGENERATE KRAFT LIQUOR. 1985.
- [112] Zou X, Avedesian MM, Kubes GJ, van Heiningen ARP. Direct causticization of kraft black liquo-Implications Based on Chemical Calculations. TAPPI 1990 Pulping Conference Proceedings; 1990: Tappi press; 1990.
- [113] Bamberger CE, Begun GM. SODIUM TITANATES: STOICHIOMETRY AND RAMAN SPECTRA. *Journal of the American Ceramic Society* 1987;70(3):48-51.
- [114] Pels JR, Zeng L, Van Heiningen ARP. Direct causticization of kraft black liquor with TiO<sub>2</sub> in a fluidized bed - Identification and analysis of sodium titanates. *J Pulp Pap Sci* 1997 Dec;23(12):549-54.
- [115] Nohlgren I, Sricharoenchaikul V, Sinquefield S, Frederick WJ, Theliander H. Black liquor gasification with direct causticization using titanates in a pressurized entrained-flow reactor. Part I: Kinetics of the causticization reaction. *J Pulp Pap Sci* 2003 Apr;29(4):107-13.
- [116] Nohlgren I, Sricharoenchaikul V, Sinquefield S, Theliander H, Frederick WJ. Black liquor gasification with direct causticization using titanates in a pressurized entrained-flow reactor. part II: Carbon and carbon species transitions. *J Pulp Pap Sci* 2003 Oct;29(10):348-55.
- [117] Palm M, Theliander H. Kinetic study of the direct causticization reaction involving titanates and titanium dioxide. *Chem Eng J* 1997;68(2-3):87-94.
- [118] 魏绍东, 王杏. 工业生产纳米二氧化钛存在的问题与解决方案. *现代化工* 2005;25(8):50-2.
- [119] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社 2002.
- [120] Chen X. KINETICS OF THE DIRECT CAUSTICIZING REACTION BETWEEN BLACK LIQUOR AND TITANATES DURING LOW TEMPERATURE GASIFICATION: The University of Maine; 2002.
- [121] Zeng L. Kraft black liquor gasification and direct causticization with TiO<sub>2</sub> in a fluidized bed: University of New Brunswick; 1997.
- [122] Nohlgren I, Bladlund H. Black liquor gasification with direct causticization using titanates - Leaching of sodium tri-titanate. 2004; Charleston, SC, United States: TAPPI Press, Norcross, GA 30092, United States; 2004. p. 735-9.
- [123] Lownertz PPH, Herschmiller DW. KRAFT COOKING WITH SPLIT WHITE LIQUORS AND WITH HIGH INITIAL SULFIDE CONCENTRATION - IMPACT ON PULPING AND RECOVERY. 1994 Pulping Conference; 1994 Nov 06-10; San Diego, Ca: Tappi Press; 1994. p. 1217-24.
- [124] Zeng L, Verrill CL, van Heiningen ARP. Thermodynamic study of calcium based sulfur recovery for kraft black liquor gasification. 1998; Vancouver, Can: TAPPI Press, Norcross, GA, USA; 1998. p. 1217-28.
- [125] D'Entremont MP, Van Heiningen ARP. H<sub>2</sub>S recovery from a kraft black liquor gasification gas with a calcium-based process: The effect of calcium recycling. 2001; San Antonio, TX, United States: TAPPI Press; 2001. p. 427-37.
- [126] Verrill CL, van Heiningen ARP, Limerick JM. Calcium based sulfur recovery process for kraft black liquor gasification - proof of concept. 1998; Tampa, FL, USA: TAPPI Press, Norcross, GA, USA; 1998. p. 853-70.
- [127] Zou X, Avedesian MM, van Heiningen ARP. Carbon monoxide reduction of sodium sulfate mixed with sodium titanate. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 1993;71(6):892-900.

- [128] Zou X, Avedesian MM, van Heiningen ARP. Kinetics of hydrogen reduction of sodium sulfate mixed with sodium titanate. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 1994;72(2):279-88.



## 个人简历和论文发表情况

袁洪友，男，1982年5月1日生于黑龙江省。2005年毕业于东北林业大学生物技术专业，获理学学士学位。2006年考取中国科学院广州能源研究所热能工程专业研究生，攻读硕士学位。

攻读硕士学位期间论文发表情况：

- [1] 袁洪友，阴秀丽，汪丛伟，李志文，吴创之，马隆龙. 硫酸盐黑液热解机理研究进展. 中国造纸, (已接收)
- [2] 袁洪友，阴秀丽，李志文，周肇秋，吴创之. 黑液气化技术发展历程及其趋势. 中国造纸学报, (已接收)
- [3] 袁洪友，阴秀丽，李志文，周肇秋，吴创之，武书彬. 硫酸盐黑液热解特性分析. 农业机械学报, (已接收)



## 致 谢

本论文是在导师阴秀丽研究员的悉心指导下完成的，值此论文完成之际，作者首先向我的导师致以最诚挚的谢意。作者本科专业与热能工程相差较大，因而相比之下，在对课题的理解、实验的做法、数据的处理和论文的撰写等方面存在不少欠缺之处。但阴老师仍然给以充分的信任和鼓励，令我深深感激。黑液气化这一课题的提出令我非常钦佩阴老师活跃的学术思想，但苦于才疏学浅，师傅领进门后作者却并没有获得令自己满意的修行成果，衷心希望能有更多的有识之士加入黑液气化这一领域的研究。

生物质能中心的吴创之研究员、马隆龙研究员、袁振宏研究员、李海滨研究员和赵增立研究员在论文的开题，工作例会和论文写作等方面都给予作者很大的帮助。老师们在开题报告时对一些不恰当的表述提出了中肯的建议至今令我记忆犹新，在此作者向几位老师深表谢意，并感谢中心的其他各位老师。

华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室武书彬教授在黑液原料的采集、论文修改等方面给予作者很大帮助，在此表示感谢。

实验和论文撰写的整个过程中得到汪丛伟和周肇秋我的两位指导老师的很大帮助，他们对实验方案和论文撰写都提出许多宝贵意见，并经常了解实验进度，在此深表感谢。

感谢热化学转化团队的黄艳琴、李志文等同学在日常事务和实验等方面的大力支持。

感谢国家自然科学基金(50876109)、973 项目(2007CB210201)和所长基金对本论文的支持。

感谢研究生部、情报室和分析测试中心的各位老师给予的帮助，感谢同办公室的各位学友，两年的相处时光将成为我一生的珍贵记忆，感谢我的父母和未婚妻马燕对我学业的理解和支持。