

黑液水煤浆焦与普通水煤浆焦 CO₂ 催化气化反应特性研究

周俊虎, 匡建平, 周志军, 林 妙, 刘建忠, 岑可法

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江省 杭州市 310027)

Research on Alkali-catalysed CO₂-Gasification of Coal Black Liquor Slurry Char and Coal Water Slurry Char

ZHOU Jun-hu, KUANG Jian-ping, ZHOU Zhi-jun, Lin Miao, LIU Jian-zhong, CEN Ke-fa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: The gasification and combustion of coal black liquor slurry (CBLS) is a new coal clean utilization technology, which has been developed based on the coal water slurry (CWS) technology. Alkali-catalysed gasification experiment of CBLS char and CWS char are studied, we have obtained carbon conversion data by temperature-programmed thermogravimetry and isothermal technique. It is shown that the gasification of CBLS char was catalyzed by sodium and its compounds, and also the organic matter composition of CBLS char played a key role in the gasification. The carbon conversion of CBLS char was 98.37%, which was 5.1% higher than that of Coal water slurry char. The optimal gasification temperature for two chars was 1200°C, in which the carbon conversion were higher than other temperatures. The appropriate loading saturation level (LSL) of alkali-catalyzer was 10%.

KEY WORDS: thermal power engineering; coal black liquor slurry char; thermogravimetric study; coal water slurry char

摘要: 黑液水煤浆燃烧和气化是一种新型的洁净煤利用技术。它是在普通水煤浆的基础上发展起来的, 该文对黑液水煤浆焦和普通水煤浆焦进行 CO₂ 催化气化实验, 得到了在等温条件和程序升温条件下气化反应的碳转化率。试验结果表明: 黑液水煤浆焦中的钠及其化合物在气化过程中有明显催化作用, 并且黑液中有有机物成分也对气化起到一定促进作用。黑液水煤浆焦的碳转化率为 98.37%, 比普通水煤浆焦碳转化率(93.60%)高出 5.1%, 催化气化作用明显。两种煤焦的最佳气化反应温度为 1200°C, 碳转化率最高。碱金属催

化剂的负荷饱和度 LSL (loading saturation level) 最佳值为 10%。

关键词: 热能动力工程; 黑液煤浆焦; 热重分析; 水煤浆焦

0 引言

黑液水煤浆燃烧和气化是一种新型的洁净煤利用技术。它是在普通水煤浆的基础上发展起来的, 由 60%~70% 煤粉和 30%~40% 造纸黑液混合而成。现代工业的高速发展, 尤其是造纸工业的快速发展, 导致我国每年工业废水排放量惊人。以造纸工业为例, 废水量约占全国工业废水量的 10% 左右, 其中制浆原料以草类纤维为主的企业约占 70% 以上, 由于制浆造纸废水污染物浓度高, 可生化降解性差, 采用常规处理方法效果不理想, 寻找符合国情的造纸废水综合处理技术和工艺路线具有重要意义^[1-3]。

国内外不少研究者对煤气化和废液的利用展开了研究。周宏仓等^[4-6]研究了煤气化生成气特性。Jongwon Kim^[7]研究了煤和黑液的液化, 发现黑液中木质素能打断亚甲基键, 是煤热解的活性载体。章永浩等^[8-9]认为碱金属离子能与煤表面含氧基团形成表面络合盐, 表面络合盐起到活化中心的作用。R. Puertolas^[10]研究了黑液的热解特性; 张济宇^[11]研究了工业废液碱对无烟煤的催化作用。研究结果表明, 由于黑液中的有机物和无机物成分对煤的燃烧和气化有催化作用, 因此可在合理有效利用黑液的同时, 又能提高煤燃烧和气化的效率。

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划项目(2004CB217701)。

Foundation of the National Programme for Basic Research's Development of China (Project 973: 2004CB217701) .

造纸黑液与煤粉混合制备水煤浆进行燃烧和汽化,是一项新型的洁净煤技术,它既能解决纸浆黑液能源化的问题^[12],同时黑液中的碱金属 Na 及其化合物又可充当汽化反应的催化剂,黑液中部分有机物也会对汽化产生一定的积极影响。本文主要研究黑液水煤浆焦与普通水煤浆焦在 CO₂催化汽化中的反应特性。

1 试验部分

1.1 试验样品

表1 煤样、水煤浆的工业分析、元素分析及发热量

Tab. 1 Proximate analysis and Ultimate analysis of coal and coal black liquor slurry

煤样	工业分析 w / %					$Q_{net,ar}$ / (kJ/kg)	元素分析 w / %				
	M_t	A_{ar}	V_{ar}	FC_{ar}	C_{ar}		H_{ar}	N_{ar}	$S_{t,ar}$	O_{ar}	
XW	2.20	2.44	35.66	59.70	32864	80.10	4.14	1.41	1.57	8.14	
CWS	42.99	6.79	19.99	30.23	15707	42.94	2.10	0.79	0.73	3.66	
CBLS	37.63	7.32	22.16	32.89	17261.4	46.47	3.18	0.92	0.77	3.72	

表2 黑液成分分析

Tab. 2 Component analysis of black liquor

C / %	H / %	O / %	N / %	S / %	Si / %	Na / %	惰性氧化物 / %	固体物 / (g/L)	pH
38.56	4.03	40.82	1.05	0.47	0.45	14.4	0.2	120.4	10.22
总碱量 / %	Na ₂ O / (g/L)	有效碱 / (g/L)	SiO ₂ / %	$Q_{net,ar}$ / (MJ/kg)	有机组分 / %	有机组分 / (g/L)			
19.44	23.40	0.33	0.96	14.17	56.32	40.55			

1.2 样品制备及汽化反应

(1) 酸洗脱灰。

取 HCl、HF 各 30mL (HCl:HF=1:1),用等离子水稀释至 200mL,然后加入 50g 煤粉,用 78-1 型磁力加热搅拌器搅拌加热 (<100℃) 2h,冷却后过滤,再用去离子水洗涤过滤 2 次,然后恒温烘干 (80℃)。

(2) 制焦。

N₂ 气氛,浓度为 99.999%,升温速率 15℃/min,加热到 800℃,恒温 1h。

(3) 汽化反应。

实验仪器采用瑞士 TGA-SDTA 851° 热分析天平,生成 TG-DTG-DTA 曲线研究各种煤焦样、普通水煤浆焦和黑液水煤浆焦汽化反应过程。汽化试验分为两部分:

一是等温汽化,研究煤焦汽化反应活性对温度的依变关系。等温热重技术,主要是在恒温条件下测定碳转化率与时间的关系,其特点是可以模拟汽化炉的部分操作条件(如炉温、气氛、压力等)来研究煤气化的热行为。试验过程:称取焦样约 15mg,先在高纯 N₂ 气氛(流量 60 mL/min)中升温,分别升温到 900、1000、1100、1200 和 1300。在 900℃ 之前升温速率为 30℃/min,温度高于 900℃ 以后升温速率为 12℃/min,恒温 2min,将 N₂ 切换成 CO₂,流量为 5 mL/min,进行汽化试验;

试验选用的煤样为新汶煤(XW)、普通水煤浆(CWS)由新汶煤和水配制而成,黑液水煤浆(CBLS)由新汶煤和造纸黑液配制而成。工业分析和元素分析见表 1。

造纸黑液中,其固形物的 2/3 为有机物,主要为木质素及纤维素和半纤维素的碱性降解产物;另外 1/3 为无机物,包括游离的钠盐和含硅、铝的化合物,如氢氧化钠、硫化钠。对黑液进行原子吸收光谱分析,钠含量高达 14.4%。黑液成分见表 2。

二是程序升温汽化,主要研究各种不同的焦样在汽化过程中碳转化率与温度的关系。试验过程:称取焦样约 15mg,CO₂ 气氛,流量为 50 mL/min,分别升温到 900、1000、1100、1200 和 1300℃,在 900℃ 之前升温速率 30℃/min,温度高于 900℃ 以后升温速率为 12℃/min,进行汽化试验。

2 试验结果分析与讨论

2.1 等温热重试验

等温热重技术,即在恒温条件下测定碳转化率与时间的关系,主要用来模拟工业炉部分操作条件(如炉温、气氛、压力等)来分析煤气化的热行为。

(1) 不同汽化反应温度对黑液水煤浆焦汽化反应特性的影响。

黑液水煤浆焦汽化反应特性与汽化温度的关系如图 1 所示。在 CO₂ 气氛下,黑液水煤浆焦在不同温度条件下汽化时碳转化率有很大差别。在 900、1000、1100 和 1300℃,黑液水煤浆焦碳转率最高达到 82.71%, 84.0%, 80.09% 和 84.79%。只有当汽化温度为 1200℃ 时,黑液水煤浆焦能够全部汽化,碳转率接近于 99%。该现象说明黑液水煤浆焦汽化时对温度有一定的依赖关系,在 1200℃ 之前汽化温度对汽化时碳转化率的影响较大,属于动力学控制区域;在 1200℃ 之后温度对汽化的影响力减弱,逐

步过渡到扩散控制阶段。崔洪^[13]研究了 3 种不同煤气化程度的煤焦，也得出煤焦大约在 1100℃ 接近扩散控制阶段。在 1300℃ 时，黑液水煤浆焦并没有完全气化，相反其碳转率反而降到 84.79%，造成这种现象的原因主要是在温度升高到 1300℃ 时破坏了焦炭催化剂的活化性能，减小了焦碳表面的活化中心，导致部分催化剂失活。Teus Wigmans 和 Joep van Doorn^[14]的试验证实了气化过程中，Na-O-C 键在初始阶段被打断后，Na 在氧化还原反应中具有活性。催化剂失活是由于催化剂与 C 之间缺少接触，同时金属蒸发或碳酸盐结晶化。R.Hughes^[15]将催化剂失活分为 3 类：①催化剂的烧结失活或热失活；②催化剂中毒失活；③催化剂污染失活。综合考虑来看，黑液水煤浆焦在 1300℃ 时碳转率下降的主要原因，可能是催化剂的烧结失活，高温条件下使催化剂结晶化，比表面积减少，同时催化剂的孔结构也发生变化，因而催化剂活性降低。

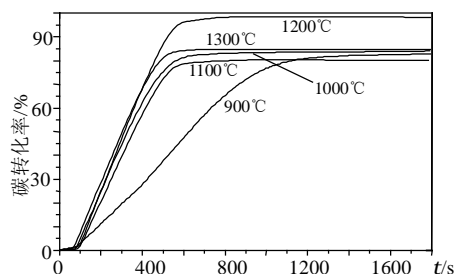


图 1 不同温度时黑液水煤浆焦气化时的碳转化率
Fig. 1 Carbon conversin of CBLs char in different temperature

焦炭的反应活性可以用来表示焦炭与 O₂、CO₂ 或水蒸汽的反应能力。反应性指数^[16]R 表征煤焦的反应特性， $R=2/t_{x=0.5}$ ，表示固定碳转化率达到 50% 所需时间，其中 $t_{x=0.05}$ 和 $t_{x=0.5}$ 表示碳转化率为 5% 和 50% 时的反应时间。除此之外还有几种评价方法，如 CO₂ 还原率、气化时的速率，以及固定碳转化率达到 50% 时所需的时间等。

这些方法普遍适用于等温法动力学过程。对于程序升温的过程，可采用的方法有半衰期反应性、初始反应性和最大反应性来描述。本文采用碳转化率达到 50% 时的温度值来衡量煤焦的气化反应性，不同温度条件下，黑液水煤浆焦气化反应活性指标见表 3。

由表 3 可以看出，1000℃ 以下黑液水煤浆焦的反应活性很差，1000℃ 以上煤焦的反应活性迅速增大，并且在 1000~1200℃ 之间煤焦的反应活性较接近，没有太大的差别，温度超过 1200℃ 以后，煤焦

反应活性有一定提高，但是图 1 显示 1300℃ 时煤焦的碳转化率反而较 1200℃ 时低，这说明对于黑液水煤浆焦中 C-CO₂ 反应而言，由于黑液中存在碱金属 Na 及其化合物，另外还有部分以木质素及纤维素和半纤维素为主的无机物，催化剂较为适宜的温度是 1200℃，温度过高会导致催化剂失活。

表 3 不同温度条件下，黑液水煤浆焦气化反应活性指标
Tab. 3 Active index of CBLs char in different temperature

T/°C	$t_{x=0.05}/s$	$t_{x=0.5}/s$	反应指数 $R/(h^{-1})$
900	128	632	11.39
1000	110	330	21.82
1100	121	363	19.83
1200	33	319	22.57
1300	88	308	23.38

(2) 不同气化反应温度条件下普通水煤浆焦气化反应特性。

不同温度时普通水煤浆焦气化反应见图 2。由图 2 可以看出，在 CO₂ 气氛下，普通水煤浆焦不同温度条件的气化反应有较大区别。在 900、1000、1100 和 1300℃，普通水煤浆焦碳转率最高达到 84.53%，83.23%，84.62% 和 82.82%。只有在 1200℃ 时，普通水煤浆焦接近于全部气化，碳转率为 93.6%。该现象说明普通水煤浆焦与黑液水煤浆焦一样，由于都是同一煤种即新汶煤，所以可看出新汶煤气化时对温度的依赖关系，在 1200℃ 之前气化温度对气化的影响较大，煤焦内表面充分发展并且活性中心不断增加，碱金属 Na 的存在客观上增加了活性中心数。1200℃ 之后煤焦的孔结构发生重排和收缩，从而使煤焦中微孔变得更加狭窄，在气化过程中气化剂可接触的煤焦表面积减少，气体在微孔中扩散阻力增大，使煤焦气化反应活性降低。

表 4 为不同制焦温度普通水煤浆焦气化反应活性指标。由表 4 可以看出，1000℃ 以下普通水煤浆焦的反应活性很差，1000℃ 以上煤焦的反应活性迅速增大，并且当温度从 1000℃ 变化到 1100、1200、1300℃ 时，煤焦的反应活性逐步增加；这与黑液水

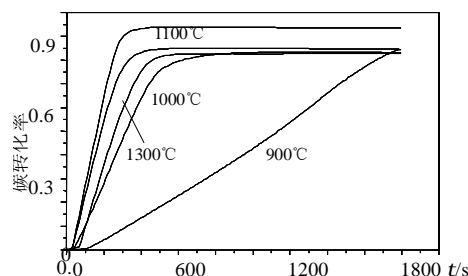


图 2 不同温度时普通水煤浆焦气化时的碳转化率
Fig. 2 Carbon conversin of CWS char in different temperature

表4 不同制焦温度普通水煤浆焦化反应活性指标

Tab. 4 Active index of CWS char in different temperature

$T/^\circ\text{C}$	$t_{x=0.05}/\text{s}$	$t_{x=0.5}/\text{s}$	$R/(\text{h}^{-1})$
900	225	1143	6.3
1000	70	320	22.5
1100	44	187	38.50
1200	44	165	43.64
1300	88	264	27.27

煤浆焦的反应活性有一些差别,黑液水煤浆焦的反应活性在1000、1100、1200℃都差不多,促使黑液水煤浆焦在1000℃时反应活性增强的直接原因是碱金属Na及其化合物在气化过程中的催化作用。

(3) 黑液水煤浆焦与普通水煤浆焦在1200℃气化反时时碳转化率对比。

1200℃时,黑液水煤浆焦与普通水煤浆焦气化时碳转化率比较见图3、表5。从图3和表5可知,由于黑液水煤浆中存在大量的钠及其化合物,起到了催化剂的作用,黑液水煤浆焦的碳转化率为98.37%,比普通水煤浆焦碳转化率(93.60%)高出5.1%,催化气化作用明显。国内外有关催化剂对气化反应性的有不少报道。Wigmans^[17]认为,催化剂增加了煤焦的比表面积,相应提高了气化反应速率。Hamilton^[18]发现,提高掺加的金属催化剂浓度导致煤焦比表面积减小,但仍然提高了反应速率,原因是增加了与反应密切相关的活化中心数目。Teus Wigmans和Hans Haringa^[19]认为Na在富氧的焦炭表面有很好的活性,可以有效抑制钠蒸气蒸发导致的活性减弱。但是从煤焦的反应活性上来看,普通水煤浆焦的反应活性优于黑液水煤浆焦,其反应性指数 R 是黑液水煤浆焦的2倍,这说明黑液水煤浆焦的气化反映速度低于普通水煤浆焦,造成这种现象的原因可能源于2个方面:①热解时煤分子内键发生断裂的化学反应,有 CH_2 、芳烃及一些官能团释放出来,大量的焦油组分逸出煤粒表面,使煤焦表面富集了大量焦油前驱态的化合物,这些化合物提供了较多的易反应的活性点位,CWS的碳氢比高出CBLs近40%,所以客观上造成CWS的官能团释放较CBLs强烈,从而提供了较多的活性点位。②正如Hamilton观察到的现象一样,在黑液中的碱金属Na作为气化反应的催化剂,制焦碳化过程中分布在焦炭表面,虽然形成了一部分活化中心点,同时也导致煤焦比表面积减小,影响到了气化反应速率。

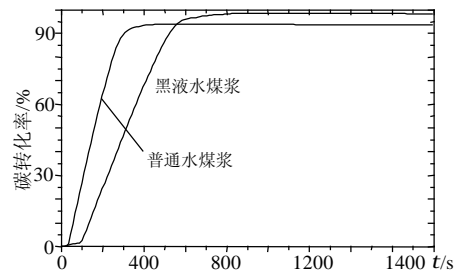


图3 1200℃时,黑液水煤浆焦与普通水煤浆焦气化时碳的转化率比较

Fig. 3 Carbon conversion of CBLs char and CWS Char In 1200℃

表5 1200℃温度时普通水煤浆焦与黑液水煤浆焦气化反应碳转化率

Tab. 5 Carbon conversion of CBLs char and CWS char in 1200℃

样品	T/K	$X_{\text{max}}/\%$	$t_{x=0.5}/\text{s}$	反应指数 $R/(\text{h}^{-1})$
黑液水煤浆	1473	98.37	319	22.57
普通水煤浆	1473	93.60	165	43.64

2.2 程序升温热重试验

(1) 不同气化温度下黑液水煤浆焦气化反应特性。

如图4所示,在程序升温条件下,不同气化温度(900、1000、1100、1200、1300℃)黑液水煤浆焦气化时碳转化率存在明显差别。900℃时黑液水煤浆焦气化碳转化率仅为23.6%;1000℃时黑液水煤浆焦气化碳转化率为76.7%;1100℃和1200℃时黑液水煤浆焦气化碳转化率分别为86.1%,86.14%;温度上升到1300℃时碳转化率才达到85.53%。由上面等温试验可知,在1200℃之前气化温度对气化的影响较大,气化活性随温度升高而增加;温度高于1200℃之后气化活性会降低。但是1200℃时黑液水煤浆焦气化碳转化率为86.14%,较等温气化时碳转化率小了近12%,原因可能是由于升温气化过程中煤焦内部空隙结构发生变化,分子结构发生重排,碳微晶结构向有序化排列方向发展,使活性位减少。同时,为了分析不同温度条件下焦样的反应活性,采用碳转化率达到50%时的温度值的大小来衡量煤焦的气化反应性,即转化率达到50%时的温度越高,该焦样的反应性越差。

表6为不同制焦温度黑液水煤浆焦气化反应活性。由表6可以看出,在1100、1200℃时,黑液水煤浆焦转化率达到50%时的温度值相差无几,并且其碳转化率也相近;而在1000℃时,碳转化率较低,转化率达到50%时的温度值亦较高。这说明对于黑液水煤焦而言,由于碱金属Na及其化合物的催化作用,其在1100~1200℃时反应活性较高。

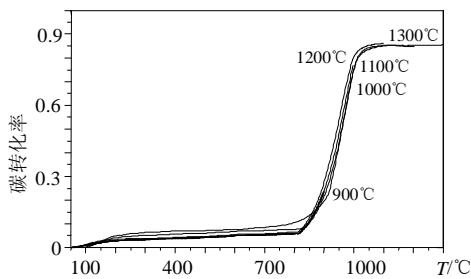


图 4 不同温度时黑液水煤浆焦化时的碳转化率

Fig. 4 Carbon conversion of CBLs char in different temperature

表 6 不同制焦温度时黑液水煤浆焦化反应活性

Tab. 6 Active index of CBLs char in different temperature

温度/°C	X/%	T _{x=0.1} /K	T _{x=0.5} /K
900	23.6	1118	—
1000	76.7	1118	1226
1100	86.1	1111	1218
1200	86.14	1105	1219
1300	85.53	1039	1220

(2) 黑液水煤浆焦、普通水煤浆焦、添加 20%、14.4%、10%Na 的气化试验。

如图 5 所示，当普通水煤浆中添加的 Na 浓度为 10% 时，煤浆焦化碳转化率几乎可以达到 99%，而黑液水煤浆(Na 浓度为 14.4%)、普通水煤浆和添加 Na 浓度为 14.4%、20% 煤浆碳转换率均低于 90%，由于在 10%Na 浓度的水煤浆焦碳转化率已经接近 99%，因此可以认为，对于水煤浆(新汶煤配制而成)碱金属钠 CO₂-催化气化反应，催化剂的负荷饱和度 LSL 最佳值约为 10%。

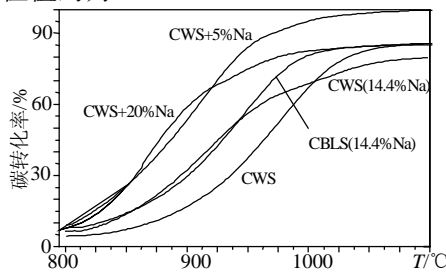


图 5 几种不同类型煤焦气化时的碳转化率

Fig. 5 Carbon conversion of several different samples

(3) 非催化气化反应与催化气化反应。

根据热重曲线和反应动力学方程求解 1200℃ 黑液水煤浆焦与普通水煤浆焦气化动力学参数：活化能 E 和反应级数 n 。试验采用 Freeman—Carroll 法(弗里曼—卡罗尔法，1958 年提出)，是一种应用

较广的方法。反应动力学方程为

$$da/dt = k_f(a) = Ae^{-E/RT} f(a) = Ae^{-E/RT} (1-a)^n$$

式中 $a=(W_0-W)/(W_0-W_f)$ ， W_0 ， W ， W_f 分别为试样的原始质量，温度 $T(K)$ 时的质量和达到反应终点时的残余量。

又 $b=dT/dt$

故 $da/dT = (A/b) Ae^{-E/RT} (1-a)^n$ 。

将上式取对数并采用差减法可得

$$\Delta \ln(-\frac{da}{dT}) = -\frac{E}{R} \Delta(\frac{1}{T}) + n \Delta \ln(1-a)$$

$$\Delta \ln(-da/dT) / \Delta \ln(1-a) = -\frac{E}{R} \Delta \frac{1}{T} / \Delta \ln(1-a) + n$$

利用上式对 $\Delta(1/T) \sim \Delta \ln(1-a)$ 作图，可以求得活化能 E 和反应级数 n 。根据公式分别求取了 4 种反应工况：黑液水煤浆焦(CBLS)、普通水煤浆焦(CWS)、掺加 10%Na 的普通水煤浆(CWS+ 10%Na)、掺加 14.4%Na 的普通水煤浆焦(CWS+ 14.4%Na) (该焦样中 Na 的浓度等同于黑液水煤浆焦中 Na 的浓度)，计算结果见表 7。从表 7 中可以看出，从线性拟合公式和相关系数来看，所求得的反应级数、频率因子和活化能较为理想。黑液水煤浆焦气化反应级数接近于 0.5，活化能为 172.94 kJ/mol；普通水煤浆焦气化反应级数接近于 0.75，活化能为 205.806 kJ/mol。由于催化剂的作用，黑液水煤浆焦气化反应时活化能较普通水煤浆焦活化能下降了约 16%。

黑液水煤浆焦 (CBLS)、掺加 10%Na 的普通水煤浆焦和掺加 14.4%Na 的普通水煤浆焦这三种样品的气化反应时活化能分别为 172.94、142.04 和 189.73 kJ/mol。由此可以得出 2 条结论：①黑液水煤浆焦和掺加 14.4%Na 的普通水煤浆焦中碱金属 Na 浓度相同但活化能不同，前者较后者小 8.85%，从两者的成分上来看，黑液水煤浆中的黑液含有大量的木质素及纤维素和半纤维素的碱性降解产物，该类物质在文献[20]中曾被证实能明显改善黑液水煤浆的燃烧着火性能，这说明黑液中除了碱金属 Na 能起到催化气化的作用以外，黑液中的其他物质如木质素及纤维素和半纤维素，也对气化起到积极

表 7 1200℃ 条件下条件下，黑液水煤浆焦与普通水煤浆焦气化动力学参数

Tab. 7 Kinetic analyzing results of CWS char and CBLs char

样品	温度/°C	反应级数/n	公式	相关系数	频率因子/ logA	活化能 E/(kJ/mol)
CBLS	1200	0.49256	Y=0.49526-0.90321X	0.98599	14.924	172.94
CWS	1200	0.74856	Y=0.74856-1.074867X	0.98908	17.735	205.806
CWS+10%Na	1200	0.6198	Y=0.6198-0.74185X	0.98445	12.541	142.04
CWS+14.4%Na	1200	1.00797	Y=1.00797-0.99091X	0.99471	16.906	189.73

作用,具体的影响途径有待进一步研究;②CWS加10%Na普通水煤浆焦和CWS加14.4%Na普通水煤浆焦的活化能分别为142.04和189.73 kJ/mol,两种试验样品中碱金属Na的浓度有一定差别,Na浓度为10%时焦样的活化能明显低于14.4%焦样的活化能。这说明催化剂的负荷饱和度LSL在10%左右,催化剂浓度高于LSL后反而降低了催化效果,对气化产气率产生负面的影响。

3 结语

(1) 在1200℃之前气化温度对黑液水煤浆焦气化时碳转化率的影响较大,1200℃时碳转化率达到最高;1200℃之后由于焦碳内部空隙结构发生变化,碳转化率反而降低。

(2) 由于催化剂的作用,黑液水煤浆焦相比较普通水煤浆焦而言,气化反应从1000℃开始就具有较高的反应活性。而后者只有当温度升到1200℃时反应活性才逐渐变大。

(3) 黑液水煤浆中存在大量的钠及其化合物,起到了催化剂的作用,黑液水煤浆焦的碳转化率为98.37%,比普通水煤浆焦碳转化率高出5.1%,催化气化作用明显。

(4) 根据试验结果推论,碱金属催化剂的负荷饱和度LSL最佳值为10%。

(5) 黑液中除了碱金属Na能起到催化气化的作用以外,黑液中的其他物质如木质素及纤维素和半纤维素也对气化起到积极作用,具体的影响途径有待研究。

参考文献

- [1] 周德悟,陈闽,陶培生.工业废液直接作水煤浆添加剂[J].煤化工,1994(1):23-27.
Zhou Dewu, Chen Min, Tao Peisheng. Industrial waste fluids as additive agent of coal water slurry[J]. Coal Chemical Industry, 1994(1): 23-27(in Chinese).
- [2] 李寒旭,徐江华.造纸黑液制取水煤浆添加剂的研究[J].中国煤炭,2001,93(4):38-40.
Li Hanxu, Xu Jianghua. Study on preparation of water coal slurry additive from black pulp liquor[J]. China Coal, 2001, 93(4): 38-40(in Chinese).
- [3] 白成志,李寒旭.利用造纸黑液制备水煤浆添加剂[J].化工环保,2002,22(2):42-44.
Bai Chenzhi, Li Hanxu. Preparation of water coal slurry additive from black pulping liquor[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2002, 22(2): 42-44(in Chinese).
- [4] 周宏仓,金保升,仲兆平.三种煤的部分气化生成多环芳烃的试验研究[J].中国电机工程学报,2005,25(1):156-160.
Zhou Hongcang, Jin Baosheng, Zhong Zhaoping. Experimental study on polynuclear aromatic hydrocarbons emission from partial gasification of three types of coals[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(1): 156-160(in Chinese).
- [5] 黄亚继,金保升,仲兆平.痕量元素在气化产物中分布规律的研究[J].中国电机工程学报,2004,24(11):208-212.
Huang Yaji, Jin Baosheng, Zhong Zhaoping. Experimental study on polynuclear aromatic hydrocarbons emission from partial gasification of three types of coals[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(11): 208-212(in Chinese).
- [6] 张荣光,那永洁,吕清刚.循环流化床煤气化试验研究[J].中国电机工程学报,2005,25(9):103-107.
Zhang Rong guang, Na Yong jie, Lu Qinggang. Experimental study on coal gasification in a circulating fluidized bed [J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(9): 103-107(in Chinese).
- [7] Jongwon Kim. Coliquefaction of coal and black liquor to environmentally acceptable liquid fuels[J]. Energy Sources, 1999, (21): 839-847.
- [8] 张永浩,董锦泉.煤焦与水蒸汽和二氧化碳的气化反应动力学[J].高校化学工程学报,1991,5(4):313-319.
Zhang Yonghao, Dong Jinquan et al. Reaction kinetics of gasification of char in CO₂ and steam[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 1991, 5(4): 313-319(in Chinese).
- [9] 唐盛明.煤粉掺造纸黑液的燃烧试验与分析[J].资源节约和综合利用,1997,6(2):40-41.
Tang Shengming. Analysis of combustion of coal intermingled by black liquor[J]. 1997, 6(2): 40-41(in Chinese).
- [10] Puertolas R, Gea G. Pyrolysis of black liquors from alkaline pulping of straw. Influence of a preoxidation stage on the char characteristics [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 58-59: 955-966.
- [11] 张济宇,洪诗捷.工业废液碱对福建无烟煤水蒸气催化气化的实验室研究[J].燃料化学学报,2002,30(6):481-486.
Zhang Jiyu, Hong Shijie. Experimental study on catalytic gasification of Fujian anthracite with steam using industrial waste liquor alkalis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(6): 481-486(in Chinese).
- [12] 廖洪强,邓德敏,李保庆,等.煤催化气化研究进展与煤-纸浆黑液共气化[J].煤炭转化,2000,23(3):1-5.
Liao Hongqiang, Den Demin, Li Baoqing, et al. Review on catalytic gasification of coal and a assume of co-gasification of coal and pulping spent liquor [J]. Coal Conversion, 2000, 23(3): 1-5(in Chinese).
- [13] 崔洪,徐秀峰.煤焦CO₂气化的热重分析研究[J].煤炭转化,1996,19(2):75-79.
Cui Hong, Xu Xiufeng. A thermogravimetric study of char-CO₂ gasification[J]. Coal and Conversion. 1996, 19(2): 75-79(in Chinese).
- [14] Teus Wigmans, Joep von Doorn. Temperature-programmed desorption study of Na₂CO₃-containing activated carbon[J]. Fuel, 1983, 62(2): 190-195.
- [15] R Hughes. Deactivation of catalysis[M]. Academic Press, 1984

- [16] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 科学出版社, 2002.
- [17] Wigmans T, Hoogland A, Tromp P et al. The influence of potassium carbonation surface area development and reactivity during gasification of activated carbon by carbon dioxide[J]. Carbon, 1983, 21(1): 13-17.
- [18] Hamilton R Y. Shadman variation of rate during potassium- catalysed CO₂ gasification of coal char [J]. Fuel, 1984, 63(7): 1008-1112.
- [19] Teus Wigmans, Hans Haringa. Nature, activity and stability of active sites during alkali metal carbonate-catalysed gasification reaction of coal char[J]. Fuel, 1983, 62(2): 185-189.
- [20] 周俊虎, 匡建平. 原煤和黑液水煤浆燃烧特性的热分析对比研究 [J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 33-37.

Zhou Junhu, Kuang Jianping. Thermal analysis on combustibility of coal and coal black liquor slurry [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(2): 33-37(in Chinese).

收稿日期: 2006-01-13。

作者简介:

周俊虎(1962—)男, 浙江宁波人, 教授, 博士生导师, 热能工程专业, enejzhou@public.zju.edu.cn;

匡建平(1973—)男, 博士研究生, 主要从事水煤浆燃烧和气化及数值模拟研究。

(编辑 贾瑞君)