

造纸废液对水煤浆成浆性能及其气化的影响规律

黄峰¹, 董学亮², 彭宝仔¹, 刘臻¹

¹北京低碳清洁能源研究院, 北京

²国家能源集团煤炭经营分公司, 北京

收稿日期: 2024年10月12日; 录用日期: 2024年11月8日; 发布日期: 2024年11月19日

摘要

我国富煤、少气、贫油的资源禀赋赋予了煤的重要能源特性, 水煤浆技术的开发不仅促进了煤的清洁化利用, 其可以掺杂40%的水含量就可以消纳部分有机废水。本文采用造纸黑液作为制浆水相, 研究了其成浆性能与气化气组成的变化, 结果表明, 黑液在稀释100倍时, 作为水煤浆制浆液相, 黑液水煤浆的粘度 < 1000 mPa·s, 浓度为61.1%, 稳定性为99.74%, 热值为22.32 MJ/kg, 促进了水煤浆的形成与稳定, 有利于煤的运输性能的提升。黑液水煤浆在CO₂-H₂O气氛条件下气化, 有利于煤颗粒的分散、传热、裂解, 促进了氢气与甲烷的形成, 氢气含量提升了16.5%。该技术的研究促进了造纸黑液与煤的耦合利用, 助力于洁净煤技术与造纸工业的高效清洁可持续发展。

关键词

水煤浆, 造纸黑液, 成浆性能, 气化

The Impact of Papermaking Waste Liquor on the Slurry Formation Performance and Gasification of Coal Water Slurry

Feng Huang¹, Xueliang Dong², Baozai Peng¹, Zhen Liu¹

¹National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing

²CHN Energy Coal Trading Company, Beijing

Received: Oct. 12th, 2024; accepted: Nov. 8th, 2024; published: Nov. 19th, 2024

Abstract

China's resource endowment, characterized by abundant coal, limited gas, and scarce oil, bestows

文章引用: 黄峰, 董学亮, 彭宝仔, 刘臻. 造纸废液对水煤浆成浆性能及其气化的影响规律[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(6): 454-459. DOI: 10.12677/hjct.2024.146049

coal with a significant energy role. The development of coal water slurry (CWS) technology not only promotes the clean utilization of coal but also allows for the integration of up to 40% water content, thereby enabling the treatment of some organic wastewater. This study investigates the slurry formation performance and gas composition during gasification when black liquor from papermaking is used as the slurry phase. The results indicate that when the black liquor is diluted by 100 times, its use as a CWS slurry phase yields a viscosity of less than 1000 mPa·s, a concentration of 61.1%, a stability of 99.74%, and a calorific value of 22.32 MJ/kg. These properties enhance the formation and stability of the coal slurry, improving its transportation performance. Gasification of the black liquor-based CWS in a CO₂-H₂O atmosphere facilitates coal particle dispersion, heat transfer, and pyrolysis, promoting the formation of hydrogen and methane, with hydrogen content increasing by 16.5%. This research supports the coupling of papermaking black liquor with coal, contributing to the advancement of clean coal technologies and the efficient, sustainable development of both the coal and papermaking industries.

Keywords

Coal Water Slurry, Papermaking Black Liquor, Slurry Formation Performance, Gasification

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

我国富煤、少气、贫油的资源禀赋赋予了煤的重要能源特性，洁净煤技术的开发是开展双碳目标的实施、保障国家能源安全的重要举措，水煤浆是一种煤基液体燃料，具有清洁环保、燃烧性能好等优点，由 60%~75%的煤、25%~40%的水和 1%的添加剂混合而成[1]。造纸废液是在造纸工艺中经分离得到的富含木质素等有机组分的有机废水，COD > 10,000 mg/g，是有机废水的重要组成部分，其有效处置与消纳是污水处理的重要途径[2]。而水煤浆中含有 25%~40%的水，继而可以被造纸黑液取代。这样，造纸黑液中的有机组分不仅可以随着水煤浆的利用而气化产生可燃气体，造纸黑液还可以有效地被消纳，促进了造纸黑液与煤的耦合利用，助力于洁净煤技术与造纸工业的高效清洁可持续发展。

黑液主要来源于造纸工业的碱法制浆过程，碱性很强。有机物的主要成分为碱性木质素、挥发性有机酸等，黑液中还有部分的无机物，包括游离的氢氧化钠、碳酸钠、硫酸钠等[3]。无机组分的存在不仅可以作为水煤浆添加剂的组分[4]，优化水煤浆的成浆性能，还可以作为催化剂，促进水煤浆的气化反应[5]，同时，还可以作为活化剂[6]，在水煤浆气化过程中使得气化残渣发生造孔反应形成孔道发达的多孔结构。然而，系统地研究不同稀释倍数的黑液对水煤浆气化产物的影响规律的论文相对较少。

本文在系统地分析了造纸黑液的废液指标的基础上，通过不同倍数的稀释调整黑液浓度，用于配制浓度 > 60%水煤浆，分析其成浆性能，研究水煤浆气化气体产物的组成，为黑液水煤浆气化技术提供理论数据。

2. 材料与方方法

2.1. 实验原料

将块状大柳塔煤，取自内蒙古大柳塔煤矿，通过粉碎机(2500C，东莞市房太电器有限公司)破碎成煤粉，再将煤粉通过球磨机研磨 30 min，制成可以过 100 目和 200 目的筛子，得到粗颗粒和细颗粒煤粉。

制浆所用废液来自造纸黑液来源于上海某造纸厂。

2.2. 浆料浓度的测定

取充分搅拌均匀的水煤浆试样(3.0 ± 0.20) g 置于预先干燥并称量(称准至 0.0002 g)过的称量瓶中, 迅速加盖, 称量(称准至 0.0002 g), 晃动摊平。打开瓶盖, 将称量瓶和瓶盖放入预先鼓风并已加热到 $105^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱子中, 在鼓风条件下, 干燥 1 h。从干燥箱中取出称量瓶, 立即盖上盖, 在空气中冷却约 3 min 后放入干燥器中, 冷却至室温(约 20 min), 称量。从干燥箱中取出称量瓶, 立即盖上盖, 在空气中冷却约 3 min 后放入干燥器中, 冷却至室温(约 20 min), 称量。进行检查性干燥, 每次 30 min, 直到连续两次干燥的试样质量的减少不超过 0.003 g 或质量增加为止。在后一种情况下, 应采用质量增加前一次的质量作为计算依据。水煤浆浓度的计算公式如式(1)所示。

$$C = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

其中 C 为水煤浆浓度, 以质量分数表示, %; m_1 为试样干燥后的质量, 单位为克(g); m_0 为试样质量, 单位为克(g)。

2.3. 表观黏度测定

对水煤浆使用黏度计(NDJ-1C, 上海方瑞仪器有限公司), 按照仪器要求, 将适量搅拌均匀的水煤浆试样加入到测量容器中。加入的水煤浆量以其刚好淹没整个内筒为准, 且各次测定的水煤浆液面位置一致。连接好测量装置, 将容器置于温度为($20^{\circ}\text{C} \pm 0.10^{\circ}\text{C}$)的恒温器中静止恒温 5 min。启动旋转黏度计, 将剪切速率调节到 100 s^{-1} , 开始以 12 s 间隔记录读数, 共 6 次。水煤浆的表观黏度的计算公式如(2)所示。

$$\eta_{100 \text{ s}^{-1}} = \sum_{i=1}^n \eta_i / n \quad (2)$$

其中 $\eta_{100 \text{ s}^{-1}}$ 为水煤浆在 100 s^{-1} 剪切速率下的表观黏度, 单位为毫帕秒(mPa·s); η_i 为第 i 个读数的表观黏度测定值, 单位为毫帕秒(mPa·s); n 为读书次数, 6。

2.4. 水煤浆的稳定性测定

将搅拌均匀的水煤浆倒入预先干燥并称量过的清洁小试样瓶中, 至离瓶口约 4 cm 处(190 g~230 g), 准确称量, 计算水煤浆试样的总质量 m_s 。将装有水煤浆的试样瓶盖上并拧紧后放到振荡机顶盘上, 固定好后开机连续振荡 6 h。关闭振荡机, 立即取下试样瓶。打开盖, 先倾斜使瓶内水煤浆自由流入另一预先干燥并称量过的清洁接收瓶中, 30 s 后将试样瓶垂直倒置于接收瓶上, 8 min 后, 将试样瓶翻正取下, 立刻盖上试样瓶和接收瓶瓶盖。分别称量试样瓶和接收瓶的总质量, 计算试样瓶中残留物质量 m_A 和接收瓶中水煤浆质量 m_A 。两者之和($m'_A + m_A$)与水煤浆试样总质量 m_s 相差不应超过原质量的 1%。否则, 本次实验无效。水煤浆稳定性公式如式(3)所示。

$$SB_{dyn} = \frac{m_A}{m_s} \times 100 \quad (3)$$

其中 SB_{dyn} 为水煤浆稳定性, 以质量分数表示, %; m_A 为水煤浆振荡后试样瓶中残留物的质量, 单位为克(g); m_s 为水煤浆试样的总质量, 单位为克(g)。

2.5. 气化实验

称取 10 g 水煤浆, 将水煤浆置于反应器上方未加热区域。炉子以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从室温加热至

800℃、850℃和 900℃的气化温度。炉体达到气化温度后，蠕动泵将去离子水以 1 ml/min 的速度流入水蒸汽发生器。首先通入水蒸气 5 分钟，并以 50 ml/min 的流速向反应器中注入氮气以产生惰性环境并除去干燥气体，通过氮气将水蒸气吹入反应器中，以 50 ml/min 的流速向反应器中注入二氧化碳，然后将样品气化 30 分钟。

气体产物由气相色谱仪(A91, 常州磐诺仪器有限公司)进行分析, 通过热导检测器(TCD)分析热解气(主要为 H₂、CH₄、CO 和 CO₂)组分含量。以超纯氩气为载气, 流速为 15 ml/min。检测程序: 柱箱的初始温度为 50℃, 保持 3 min 后以 15℃/min 的升温速率升温至 250℃下保持 3 min, 整个测试时间为 19.33 min, 以面积外标法计算各气体含量。标准气体组分 H₂ (3.63 Vol%)、CO (3.16 vol%)、CH₄ (3.21 vol%)、CO₂ (2.50 vol%)和 N₂ (87.50 vol%)。气体释放速率和产率采用式中所示的氮平衡法计算, 如(4)和(5)所示。

$$\gamma_i = \frac{50 \times v_i}{v_{N_2} \times m_b} \quad (i = H_2, CH_4, CO, CO_2) \quad (4)$$

$$Y_i = \sum \gamma_i \times 5 \quad (5)$$

其中 γ_i 是气体 i 释放速率, ml/min·g; v_i 为热解炉反应器尾气中气体 i 的体积百分比, %; v_{N_2} 为热解炉反应器尾气中 N₂ 的体积百分比, %; m_b 是水煤浆的质量; Y_i 为气体 i 的产率, ml/g。

3. 造纸黑液对水煤浆成浆性能的影响规律

3.1. 不同稀释倍数的造纸黑液对水煤浆浓度的影响规律

不同稀释倍数的造纸黑液对水煤浆成浆性能参数的变化如表 1 所示。

Table 1. Coal Water Slurry (CWS) slurry formation performance parameters

表 1. 水煤浆成浆性能参数

样品	浓度(%)	粘度(mPa·s)	稳定性(%)	高位热值(MJ/kg)
原煤水煤浆	60.7	790	97.66	21.26
20-黑液水煤浆 ¹	62.0	1144	81.01	21.48
40-黑液水煤浆	61.6	1098	98.27	21.69
60-黑液水煤浆	60.9	1037	99.69	22.90
80-黑液水煤浆	61.3	1030	99.79	21.61
100-黑液水煤浆	61.1	885	99.74	22.32

注: 20-黑液水煤浆表示造纸黑液稀释 20 倍为制浆液相的水煤浆。

从表 1 可以看出, 黑液的加入增加了水煤浆的浓度, 黑液水煤浆的浓度均大于原煤水煤浆的浓度 60.7%, 黑液增加了水煤浆的固体浓度, 黑液水煤浆的热值略有增加。

3.2. 不同稀释倍数的造纸黑液对水煤浆粘度的影响规律

黑液的加入对于水煤浆的表观粘度影响较大, 造纸黑液中存在碱性木质素等有机颗粒, 使得固体浓度增加, 这些粘性颗粒与煤粘性颗粒间产生内摩擦作用, 使得颗粒间的内摩擦阻力增加, 随着黑液浓缩倍数的缩小, 黑液固体颗粒浓度增加, 黑液水煤浆的固体浓度增加, 黑液水煤浆表观粘度逐渐增大, 根据气化水煤浆的标准 GB/T31426-2015, 黑液水煤浆浓度与粘度均达到了 II 级水煤浆的标准, 尤其是稀释 100 倍黑液水煤浆的粘度为 885 mPa·s。

3.3. 不同稀释倍数的造纸黑液对水煤浆稳定性的影响规律

稀释倍数在 40 倍以上的黑液水煤浆的稳定性要高于原煤水煤浆的 97.66%，黑液稀释 60 倍以上时黑液水煤浆达到了 99% 以上。说明随着黑液的加入，其中含有木质素硫酸钠等利于水煤浆成浆的物质，其少量的加入，能使煤粒稳定地分散在水中，长时间不产生分层和沉淀，有利于水煤浆的稳定性的优化。随着黑液稀释倍数的缩小，颗粒浓度增加，其粘性颗粒相互之间的引力作用发生聚沉，使得稳定性减小。

总体而言，黑液水煤浆的热值、浓度、稳定性要略优于原煤水煤浆，尤其是稀释倍数为 100 倍的黑液水煤浆的粘度 $< 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，浓度为 61.1%，稳定性为 99.74%，热值为 22.32 MJ/kg ，各项性能要高于原煤水煤浆成浆性能。

4. 造纸黑液对水煤浆气化气组成的影响规律

造纸黑液的加入对水煤浆成浆性能改善明显，其有机质的存在，在 900°C 气化条件下，在 CO_2 与 H_2O 的气氛下稀释 100 倍的黑液对气化气组成的影响规律如图 1(a)~(c) 所示。

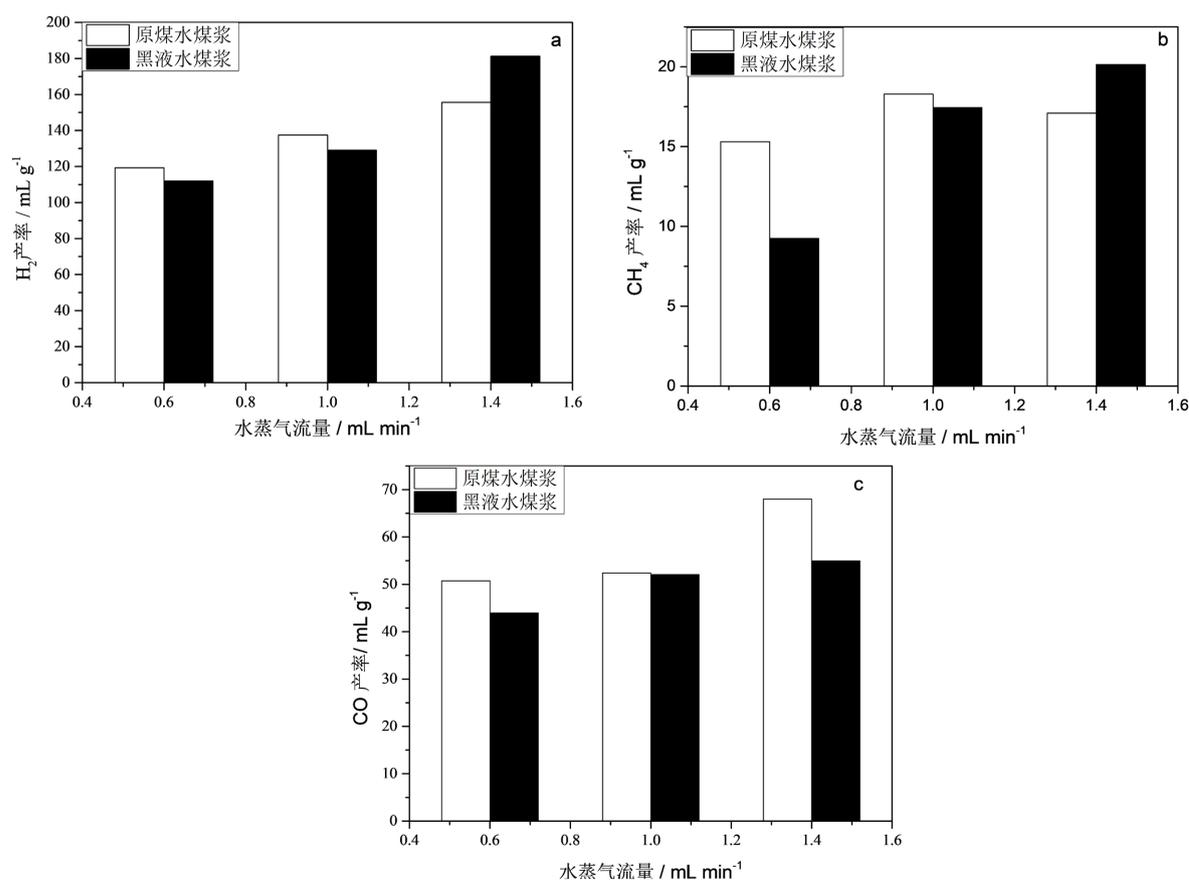


Figure 1. Influence pattern of papermaking black liquor on the composition of syngas from coal water slurry gasification
图 1. 造纸黑液对水煤浆气化可燃气组成的影响规律

如图 1 所示，随着水蒸气流量的增加，促进了水煤浆气化过程中 H_2 与 CH_4 的形成。在水流量为 1.4 mL/min 的工艺条件下，黑液的加入，促进了水煤浆气化氢气的形成，氢气产率提升了 16.5%。黑液中主要有机组分是木质素，其芳香烃类组分较高，与煤中颗粒相互吸引，在水中得到了均匀分散，促进了水煤浆气化反应，并与水更好地发生水煤气反应。尤其是在水蒸气流量为 1.4 mL/min 时，氢气提升，CO 产

率略有下降, CO 与水发生了水煤气反应产生 H_2 。黑液中的无机组分包含钠、钾等离子, 在水煤浆中呈游离态, 对于水煤浆气化反应起到了催化作用, 使得 CH_4 产率提升; 同时也表明黑液的加入, 使得水煤浆稳定性改善, 颗粒悬浮在水表面, 促进了热量的传递, 使得有机质较好地裂解产生 CH_4 气体。

5. 结论

造纸黑液水煤浆的制备有效地将造纸黑液的处置与水煤浆气化相耦合, 促进了废弃的造纸黑液的高度消纳与资源的循环利用。首先, 黑液在稀释 100 倍时, 作为水煤浆制浆液相, 黑液水煤浆的粘度 < 1000 mPa·s, 浓度为 61.1%, 稳定性为 99.74%, 热值为 22.32 MJ/kg, 促进了水煤浆的形成与稳定, 有利于煤的运输性能的提升。其次, 黑液水煤浆在 CO_2-H_2O 气氛条件下气化, 有利于煤颗粒的分散、传热、裂解, 促进了氢气与甲烷的形成, 氢气含量提升了 16.5%。

参考文献

- [1] 王旭阳. 水煤浆与油水煤浆热解特性研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
- [2] 李奔杰, 马乐凡, 罗秋霞. 造纸废水的特性及其处理工艺[J]. 造纸装备及材料, 2024(7): 3-7.
- [3] 靳福明. 低木质素含量黑液碱回收工程技术应用研究[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [4] 张可伟, 廖昌建, 王晶, 等. 煤气化粗渣特性分析及利用技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024(7): 13-23.
- [5] 刘啸天, 王珊, 文蓉蓉, 等. 准东高铁煤中伴生矿物对水煤浆成浆性能影响[J]. 洁净煤技术, 2024(6): 68-74.
- [6] 周志军, 林妙, 匡建平, 等. 钾及其化合物对黑液水煤浆催化气化的作用[J]. 煤炭学报, 2007(3): 300-303.