

黑液水煤浆燃烧试验研究

兰泽全¹, 曹欣玉², 刘建忠², 程 军²

(1. 华北科技学院 安全工程学院, 河北 燕郊 065201;

2. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 为了考察黑液水煤浆工业应用的可行性及潜在问题, 通过热天平机理实验、0.25 MW 试验炉和 4 t/h 工业炉 3 种不同规模的燃烧试验, 对比研究了黑液浆与制浆原煤及普通浆的着火、燃烧、排放及灰沉积特性。结果表明, 与原煤相比, 由于钠的催化和助燃作用, 黑液浆具有着火容易、燃烧稳定、燃烧时间短、燃尽率高, 以及 SO₂、NO_x 和烟尘等污染物排放低的特点, 是一种新型的洁净燃料, 因此采用水煤浆技术治理利用造纸黑液是完全可行的。黑液浆工业应用的潜在问题是具有较强的积灰结渣趋势。

关 键 词: 黑液水煤浆; 热重分析; 燃烧特性; 工业试验

中图分类号: TQ534 文献标识码: A

引 言

黑液是造纸废水中最主要的污染源, 占整个造纸工业污染的 90% 左右, 含有难降解的本质素及其衍生物, 是一种高碱性的复杂污染体系, 能引起水体污染和生态环境的严重破坏, 在我国其污染负荷仅次于冶金、石化而居第三位, 因此, 如何处理和利用黑液是一项困扰造纸企业的重大难题, 长期以来人们一直在积极寻找一种经济、高效且处理量大的治污方法。水煤浆技术的成熟和工业化应用为造纸废液的有效处理及利用提供了一条新的途径。黑液水煤浆(以下简称黑液浆)一般由 45%~55% 的煤粉和 55%~45% 的造纸黑液组成, 其中黑液本身含有的 Na 基化合物可充当添加剂, 因此, 与普通水煤浆(以下简称普通浆)相比, 不仅具有节水节能的优势, 而且还可节省大量的药剂费用。经测算, 每生产 1 t 黑液浆可比普通浆节约成本约 99 元。

国内学者和工程技术人员曾开展过黑液浆与煤混烧中试试验^[1-4]。然而, 单纯黑液浆的流动性、雾化性、着火性、稳燃性、燃尽特性及污染物排放特性

如何, 在其工业化应用前都是必须弄清并加以解决的问题。本文旨在这些方面开展系统的研究工作, 以考察黑液浆工业应用的可行性和潜在问题。

1 试验方法和燃料特性

1.1 试验方法

采用对比实验的方法, 通过 3 种规模的燃烧试验比较黑液浆与制浆原煤或普通浆的各项特性, 包括: 热解、着火、稳燃、燃尽、灰沉积及污染物排放等特性。

(1) 通过热重-红外实验, 比较黑液浆与制浆原煤燃烧反应活化能、着火温度、燃尽温度、热解特性, 并通过对烟气的红外光谱分析, 定性比较二者 SO₂ 的排放特性。

(2) 在实验室 0.25 MW 试验炉上开展中试燃烧实验, 了解黑液浆的流动、雾化、着火、稳燃、积灰结渣及污染物排放特性。

(3) 在 4 t/h 工业炉上进行黑液浆燃烧的工业应用试验, 进一步了解黑液浆的燃烧特性。

1.2 燃料特性

表 1 所示为固形物浓度为 21.97% 的造纸黑液的成分分析数据, 可见黑液的成分比较复杂, 含多种有机和无机成分, 有机物含量为无机物的 1.97 倍, 具有较高的热值; 同时, 黑液的碱性很强, pH 值为 10.22。表 2 为制浆原煤(新汶煤)和黑液浆的工业分析及元素分析。热天平机理实验及试验炉燃烧试验所用黑液浆固形物浓度为 60.45%, 由 49.3% 的煤粉和 50.7% 的造纸黑液配制而成; 工业炉燃烧用黑液浆固形物浓度为 63.96%, 是由 53.8% 的煤粉和 46.2% 的造纸黑液配制而成。

收稿日期: 2007-03-02; 修订日期: 2007-04-05

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(2004CB217701, 2004CB217701-1); 河北省教育厅科研基金资助项目(2005-1)

作者简介: 兰泽全(1972-), 男, 四川广安人, 华北科技学院副教授, 博士。

表 1 山东圣龙集团造纸厂黑液分析数据

C /%	H /%	O /%	N /%	S /%	Si /%	Na /%	惰性氧化物 /%	固形物浓度 /g·L ⁻¹	pH 值
38.56	4.03	40.82	1.05	0.47	0.45	14.42	0.2	120.4	10.22
总碱(以 Na ₂ O 计) /%		有效碱(以 Na ₂ O 计) g·L ⁻¹		有机物 /%	无机物 /g·L ⁻¹	有机物 /无机物		SiO ₂ /%	发热量/MJ·kg ⁻¹ 低位 高位
19.44		23.40		0.33	56.32	40.55		1.97	0.96 14.17 15.08

表 2 黑液浆与新汶煤的元素分析和工业分析

样 品	工业分析/%				发热量/kJ·kg ⁻¹			元素分析/%			
	M _{ar}	A _{ar}	V _{ar}	FC _{ar}	Q _{net,ar}	C _{ar}	H _{ar}	N _{ar}	S _{t,ar}	O _{ar}	
新汶煤	1.74	7.15	33.97	57.14	32 337	79.07	4.17	1.50	1.75	4.62	
黑液浆(试验炉)	44.92	6.48	19.81	28.68	14 940	41.0	2.54	0.86	0.62	3.58	
黑液浆(工业炉)	37.71	6.87	20.91	34.51	18 114	47.66	3.10	0.88	0.67	3.11	

2 实验部分

2.1 热重—红外实验

采用 TGA/SDTA 851E 型热天平, 利用微量样品在程序控制的升温速率下, 高灵敏度地进行热重和差热分析, 并通过与热重分析仪相联的红外仪对燃烧气体产物的分析, 定性比较 SO₂ 等污染物的排放特性。

热天平主要技术指标为: 测温范围 ≤ 1 600 °C, 最大试样量 5 g; 重量测量灵敏度 0.1 μg。本次研究分别进行了燃烧和热解两种试验, 测定气氛相应为空气和 N₂; 升温速率: 25 ~ 1 000 °C, 80 °C/min; 1 000 ~ 1 100 °C, 12 °C/min。

浆 430 °C 左右, 新汶煤 620 °C 左右, 黑液浆比制浆原煤低约 190 °C; 并且黑液浆在 430 °C 前后的 DTG 曲线峰很尖细、很陡, 表明其燃烧过程进行得很剧烈, 而制浆原煤相对要缓和一些。

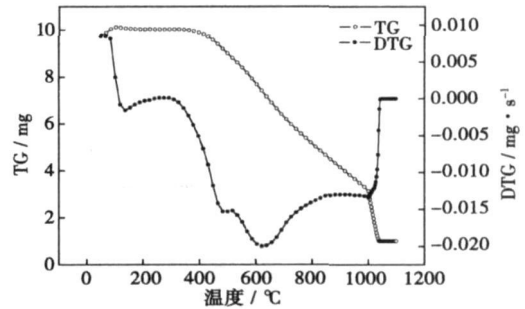


图 2 新汶原煤燃烧时 TG &DTG 曲线

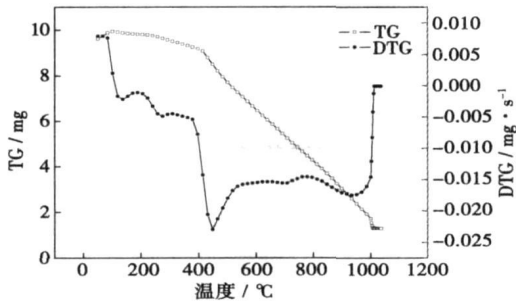


图 1 黑液浆燃烧 TG &DTG 曲线

(1) 图 1 和图 2 所示分别为黑液浆和新汶煤进行热天平燃烧试验所获得的热重(TG)曲线和热重微分(DTG)曲线。可见, 两种燃料具有不同的燃烧特性, 从 TG 和 DTG 曲线可以看出, 黑液浆的着火比新汶煤提前, 达到 DTG 最小值的温度分别为: 黑液

表 3 黑液浆与新汶煤热解和燃烧特性分析数据

	挥发分初析 温度 T _s /K	挥发分释放率 达到最大时的 温度 T _{max} /K	活化能 /kJ·mol ⁻¹	着火温 度 t _f /K	燃尽 时间/s
黑液浆	411	763	68.06	673	507
新汶煤	435	771	204.25	781	853

(2) 根据两种燃料的燃烧和热解实验的热重曲线 TG 和热重微分曲线 DTG, 通过化学动力学分析, 可以得出着火温度、燃尽时间及其它动力学参数, 如表 3 所示。由此可见, 黑液浆的挥发分初析温度、挥发分释放率达到最大时的温度、活化能、着火温度以及燃尽时间都低于制浆原煤, 表明黑液浆更易着火, 具有更好的燃烧特性。

(3) 通过与热重分析仪联用的红外仪, 可定性比较黑液浆和新汶煤在燃烧过程中 SO₂ 等污染物的排放量相对大小。图 3 和图 4 分别为新汶煤和黑液

浆进行热天平燃烧实验过程中,在燃烧反应最剧烈的某时刻析出的SO₂气体的红外光谱,可见黑液浆燃烧过程中释放出来的SO₂大大低于制浆原煤。

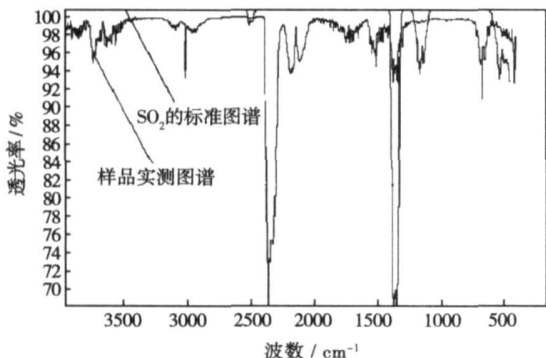


图3 原煤在燃烧最剧烈的某时刻析出物SO₂的红外光谱

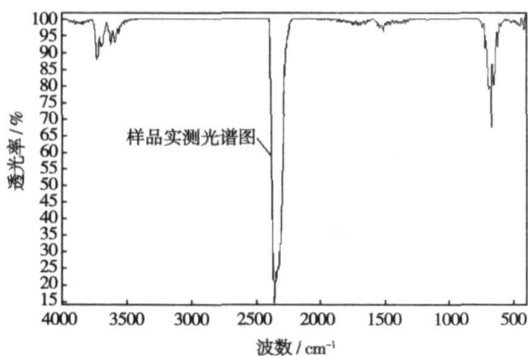


图4 黑液浆在燃烧最剧烈的某时刻析出物SO₂的红外光谱

2.2 实验室燃烧试验

通过热重—红外联用仪从机理上对黑液浆和制浆原煤的燃烧特性和污染物排放特性进行了初步研究,这对于工业应用是远远不够的,为此在实验室0.25 MW 试验炉上进行了半工业性燃烧试验。

2.2.1 流变特性

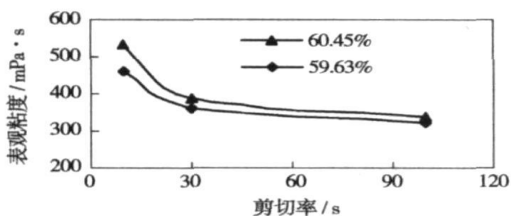


图5 黑液浆在不同剪切率下的表现粘度

为了解黑液浆的流变特性,测量了几种不同剪切率下的表观粘度,其结果如图5所示。由此可知,黑液浆的粘度低,流动特性很好,具有良好的雾化性能,冷态试验时能见到极细的雾滴,特别有利于着火和燃烧。此外,由图还可看出,与其它宾汉流体一样,随着浓度的增加,黑液浆的粘度逐渐增大。

2.2.2 燃烧及排放特性

2.2.2.1 试验炉简况

0.25 MW 试验炉主体呈“U”形,高约3.5 m,内径300 mm,炉内壁涂有耐火混凝土,炉膛及烟道均采用水冷系统冷却。煤浆燃烧试验时黑液浆由喷枪送入炉膛,经喷嘴雾化后实现着火燃烧,产生的烟气由尾部烟道排出;煤粉燃烧试验时撤出喷枪,增加一煤粉输送给料装置。

2.2.2.2 燃烧特性

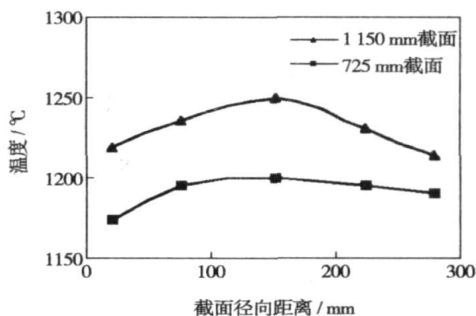


图6 黑液浆燃烧试验时径向温度场分布

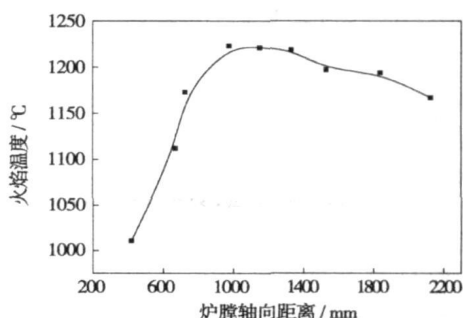


图7 黑液浆燃烧时沿烟气行程温度分布

通过在0.25 MW 试验炉上的燃烧试验,结果发现黑液浆喷入炉膛后即能着火燃烧,火焰明亮、透明,5 min 后可撤走助燃油,黑液浆在炉内燃烧稳定。图6所示为在燃烧试验过程中,通过双铂铑热电偶所测得的两个代表性截面的径向温度分布,可见在同一截面上温度分布比较对称。此外,在试验过程中采用红外高温计沿烟气行程测量了炉内温度

分布, 结果如图 7 所示, 可见轴向温度场呈中间高两端低的分布特点。截面温度场和轴向温度场分布情况, 都表明黑液浆具有良好的流动性、雾化性及着火性能, 自稳燃能力强, 燃烧状况良好。

2.2.2.3 排放特性

表 4 为黑液浆和新汶煤燃烧时烟气成分的分析数据, 可见烟气中 NO 、 NO_2 及 SO_2 含量黑液浆远低于制浆原煤, 试验炉黑液浆烟气中 NO_x 含量为 567.78 mg/m^3 , 不到制浆原煤的 $1/3$, SO_2 含量为 433.76 mg/m^3 , 约制浆原煤的 $1/5$ 。

表 4 黑液浆和新汶煤燃烧时的污染物排放情况 (mg/m^3)

	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂
新汶煤	1 798.55	27.62	1 826.17	2 160.68
黑液浆(试验炉)	564.73	3.04	567.78	433.76
黑液浆(工业炉)	995.33	15.67	1 011.00	893.69

2.2.2.4 灰沉积特性

通过灰污热流探针和 SiC 结渣棒灰沉积试验, 结果表明黑液浆燃烧时炉内出现了较严重的积灰结渣, 其灰沉积速率大于新汶煤, 灰渣强度也比新汶煤的大。

2.3 工业炉燃烧试验

工业试验是在新汶良庄矿中心医院一台改造过的 4 t/h KZL₄-10 型蒸汽锅炉上进行的, 该工业炉设有预燃室, 其长为 2.60 m , 宽 2.55 m , 高 2.10 m , 主炉膛长 4.10 m 。

热工试验结果表明:

(1) 黑液浆在不同负荷(即使在 50% 甚至更低负荷)下均能着火燃烧, 燃烧十分稳定, 投油时间很短, 一般点火 5 min 左右即可停油, 且径向温度分布均匀, 说明其自稳燃能力强, 具有良好的燃烧性能。

(2) 燃尽率高, 飞灰含碳量为 5.66% , 锅炉燃烧效率达到 97.31% , 锅炉效率为 73.71% , 超过了该锅炉燃煤方式的燃烧效率。

(3) 烟气中 NO_x 和 SO_2 的含量分别为 $1 011 \text{ mg/m}^3$ 和 893.68 mg/m^3 , 如表 4 所示, 总固硫率为 92.6% ; 烟尘含量黑液浆为 $3 376.3 \text{ mg/m}^3$, 而燃烧普通浆时为 $4 635.9 \text{ mg/m}^3$, 说明黑液浆作为锅炉燃料具有比较明显的环保优势。

(4) 工业炉长期运行结果表明, 与普通浆相比, 加入石灰石粉末后黑液浆污染物排放情况得到了更好的控制, 烟气中 SO_2 含量进一步降低。

(5) 灰沉积方面, 黑液浆燃烧过程中积灰结渣

趋势较普通浆强, 定期吹灰的频率比普通浆稍短。

3 结果分析

3 种类型的燃烧试验表明, 与制浆原煤及普通浆相比, 黑液浆具有以下特点: 活化能小, 挥发分初析温度和着火温度低, 燃尽时间短, 着火容易, 燃烧稳定, 自稳燃能力强, 烟气中 SO_2 、 NO_x 及烟尘含量低, 但积灰结渣倾向较强。

3.1 着火及燃烧特性分析

由表 1 可知, 造纸黑液中 Na 元素含量较高, 其质量百分比为 14.42% , 而 Na 的存在和富集对煤的燃烧起着重要作用。Dimple 等人的研究结果表明^[3], NaCl 和钠羧酸盐对焦炭燃烧反应有明显的催化作用, 这是由于在焦炭分子矩阵和焦炭内部孔隙表面上 Na 的富集, 能形成活化中心, 提高焦炭的反应活性, 极大地加快了燃烧反应速率, 强化了焦炭在炉内的着火和燃烧。因此, 黑液浆着火容易, 着火温度比原煤低 $108 \text{ }^\circ\text{C}$, 如表 3 所示。吕晓泉等人的研究结果也表明^[4], 钠盐能缩短碳粒的着火时间和燃尽时间, 强化燃烧过程。根据表 1, 黑液中大部分是有机物, 其质量百分含量是 56.32% , 为无机物的 1.97 倍, 因而黑液具有较高热值, 低位发热量为 14.17 MJ/mol , 故与普通浆相比, 一旦黑液浆着火, 黑液中有机物燃烧释放出的热量可提高火焰和烟气温度, 因此自稳燃能力强, 燃烧稳定。同时, 由于 Na 的存在和其对燃烧反应的催化作用, 燃烧反应得以加强, 所以其燃尽时间比原煤要短, 由表 3 可知, 原煤和黑液浆燃尽时间分别为 507 s 和 853 s 。

3.2 排放特性分析

由图 3、图 4 和表 4 可知, 黑液浆燃烧时其烟气中 SO_2 含量低于普通浆和制浆原煤。这是因为造纸黑液中的钠基化合物, 特别是其中的 NaOH 、 Na_2CO_3 等碱性物质, 在燃烧界面上和烟气充分接触时, 与烟气中的 SO_2 发生了复杂的化学反应, 生成耐高温的硫酸盐类化合物 (Na_2SO_4) 或其它复合物留在灰渣中, 从而净化了烟气, 减少了 SO_2 对大气的污染^[5]。另有研究表明, 碱金属化合物(如 NaCl)能改善 CaCO_3 对 SO_2 的吸收性能, 增强吸收剂的吸收能力, 从而提高氧化钙的固硫率^[6~7]。

黑液浆烟气中 NO 和 NO_2 之所以较低, 主要是由两方面因素决定的。一方面是因为黑液中的 NaOH 、 Na_2CO_3 等碱性物质易与烟气中的酸性氧化物

NO₂ 反应,生成稳定的化合物固定在飞灰或灰渣中;另一方面,黑液浆因含有大量水分,燃烧过程中水分蒸发要吸收大量热量,导致其燃烧火焰温度比原煤低 200~300 °C,因此生成的热力型 NO_x 远低于原煤。

黑液浆燃烧过程中烟尘浓度较低,其主要原因是黑液浆中的高含量 Na 基化合物,对焦炭燃烧反应有催化和助燃作用,加上黑液中的木质素等有机物燃烧放热,使燃烧反应得到强化而变得更加剧烈,燃尽时间短,燃尽率高,因此飞灰含碳量很低。

3.3 灰沉积特性分析

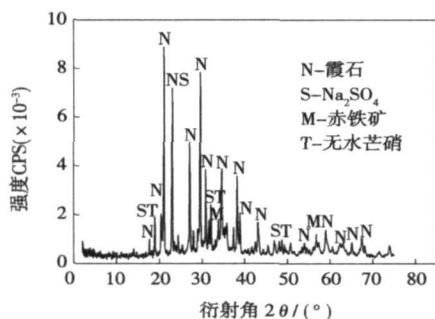


图 8 黑液浆灰沉积物的 XRD 图谱

试验炉和工业炉燃烧结果表明,黑液浆在炉内燃烧过程中灰沉积特性强于制浆原煤和普通浆,具有较强的积灰结渣倾向。主要是因为黑液浆中碱金属化合物(Na、K)含量高,灰中 Na₂O、K₂O 质量百分含量分别为 21.59%和 5.51%^[8],这两种碱性氧化物在灰熔体中为助熔成分,能破坏网络结构,从而降低飞灰和灰渣熔融温度。X 射线衍射分析结果表明,在黑液浆中的灰沉积物中,绝大部分 Na 与 Si、Al、S、Cl 等成分相结合,生成了无水芒硝 Na₂SO₄、霞石 KNa₃(AlSiO₄)₄ 和岩盐 NaCl 等低熔点晶体^[9],它们的熔融温度分别为:无水芒硝 884 °C,霞石 1 100 °C,岩盐 800 °C。因此,富含这些低熔融温度晶体的灰粒在火焰中易呈熔融态或半熔融状态,到达受热面时极有可能粘附并沉积在受热面。此外,由于 NaCl、NaOH、Na₂SO₄ 等在高温烟气中易挥发、升华,然后凝结并粘附于受热面,从而形成灰污层。灰沉积是影响黑液浆工业应用的主要因素。

4 结 论

通过热天平机理实验和 0.25 MW 试验炉及 4 t/h 工业炉这 3 种不同规模和类型的燃烧试验,结果表明:

(1) 利用水煤浆技术治理造纸黑液是完全可行的。黑液浆粘度低,具有良好的流动和雾化性能,着火容易,能够连续、稳定燃烧,燃烧时间短,燃尽率高,并且烟气中 SO₂、NO_x 及烟尘浓度远低于普通浆和制浆原煤,因此具有显著的节能和环保效应,是一种新型的洁净燃料。

(2) 锅炉受热面积灰结渣是影响黑液浆燃烧利用的主要潜在因素。无论是试验炉还是工业炉,黑液浆燃烧过程中都出现了较制浆原煤严重的灰沉积现象,主要是由其较高钠含量特点引起的。因此,实现黑液浆工业化应用的工作重点应放在如何防止积灰结渣上,只要在锅炉设计或改造中采取适当的防治措施,适用于这种新型燃料的燃烧设备及受热面布局在技术上完全可以实现。

参考文献:

- [1] 原 鲲,陈丽芳,吴承康.水煤浆燃烧技术用于造纸黑液处理的研究[J].燃烧科学与技术,2002,8(1):13-16.
- [2] 殷惠民,海 颖,周北海.黑液水煤浆技术在造纸黑液处理中的应用[J].环境科学研究,2000,13(3):55-57.
- [3] QUYN DMPLE MODY, WU HONGWEI, HAYASHI JUNICHIRO, et al. Volatilization and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal-part IV. catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity[J]. Fuel, 2003, 82: 587-593.
- [4] 吕晓泉,张佳心.大气环境中添加剂碳酸钠对碳粒燃烧规律的影响[J].哈尔滨船舶工程学院学报,1990,11(1):252-258.
- [5] 杨新兴,金元仲,朱凤元.利用造纸黑液制备洁净水煤浆技术[J].河北煤炭,2004(4):6-8.
- [6] 车得福,刘艳华,徐通模,等.城市垃圾与高硫煤混烧排放特性的模拟[J].燃烧科学与技术,2002,8(3):207-210.
- [7] 范浩杰,姚 强,曹欣玉,等.碱金属化合物添加剂对氧化钙固硫影响的试验研究[J].燃烧科学与技术,1997(1):105-111.
- [8] 兰泽全.煤和黑液水煤浆沾污结渣机理及灰沉积动态特性研究[D].杭州:浙江大学,2004.
- [9] 兰泽全,曹欣玉,赵显桥,等.一种灰污热流探针的研究及应用[J].中国电机工程学报,2004,24(5):216-220.

(编辑 柴舒)

than 500 °C, while the burner outer wall temperature will be around 150 °C and the heat loss from side walls of the burner, approximately 6%, thus significantly enhancing the flame stability of the burner. **Key words:** miniature burner, micro flame, heat loss, porous medium

黑液水煤浆燃烧试验研究= **Experimental Study of Black-liquor Coal Slurry Combustion**[刊, 汉]/LAN Ze-quan (College of Safety Engineering, North China Institute of Science and Technology, Yanjiao, Post Code: 065201), CAO Xinyu, LIU Jian-zhong, CHENG Jun (National Key Laboratory on Clean Utilization of Energy Source, Zhejiang University, Hangzhou, Post Code: 310027)//Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. —2008, 23(1). —92~96

To investigate the feasibility and potential problems of the industrial application of the black-liquor coal slurry, a contrast study was conducted of the ignition, combustion, pollutant emissions and ash deposition characteristics of black-liquor slurry, raw coal for slurry preparation and normal slurry through the combustion tests on three different scales, i. e. thermobalance mechanism tests, 0.25 MW test furnace and 4 t/h industrial furnace. The results of the study show that when compared with raw coal, the black-liquor slurry has the following specific features due to the catalytic and combustion-promoting function of sodium: easy ignition, stable combustion, short combustion duration, a high burnout rate and low emissions of such pollutants as SO₂, NO_x and dust etc. As a result, the slurry in question is considered as a new type of clean fuel. On this basis, the authors have concluded that it is absolutely feasible to use the coal water slurry technology to dispose of and harness the papermaking black liquor. The industrial application of the black liquor slurry is associated with such potential problems as a relatively strong tendency for ash deposition and slag formation in furnaces. **Key words:** black liquid coal slurry, thermogravimetric analysis, combustion characteristics, industrial test

固体氧化物燃料电池输出电压前馈—反馈控制= **A Feedforward-feedback Control Over the Output Voltage of a Solid Oxide Fuel Cell**[刊, 汉]/KANG Ying-wei, CAO Guang-yi, TU Heng-yong, et al (Fuel Cell Research Institute, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, Post Code: 200240)//Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. —2008, 23(1). —97~101

Based on the relationship among the static values of SOFC (solid oxide fuel cell) operational parameters, the operation of a SOFC at a constant output voltage was analyzed. The authors have noted that SOFC operation at a constant output voltage requires the fuel utilization rate to meet a definite restraint apart from keeping the output voltage constant. Furthermore, an output voltage controller was designed by adopting the feedforward-feedback control tactics, among which the feedforward controller was designed based on the relationship among the static values of SOFC operational parameters. In this process the key issue was the solution of a cubic equation by making use of Cardano's Formula. As a PI controller, the feedback controller was designed by adopting a frequency-response method after the linearization of the SOFC model. The simulation results show that the feedforward-feedback control presented by the authors boasts a better dynamic performance than the single feedback control, and can fully meet the requirement for an operation at a constant output voltage when the load changes are within its normal range. **Key words:** solid oxide fuel cell (SOFC), automatic control technology, output voltage control, feedforward-feedback control tactics