

燃用蔗髓锅炉的硫平衡及二氧化硫排放分析

张达标^{1,2}, 陈志明^{1,3}, 莫招育^{1,3*}, 刘慧琳^{1,3}, 黄炯丽¹, 穆奕君¹, 梁桂云¹, 李宏姣¹, 杨俊超¹,
黄喜寿¹, 李昊¹, 胡宝清²

(1. 广西壮族自治区环境保护科学研究院, 广西 南宁 530022;

2. 南宁师范大学地理科学与规划学院, 广西 南宁 530001;

3. 广西西江流域生态环境与一体化发展协同创新中心, 广西 南宁 530001)

摘要:通过现场监测和调研数据,分析燃用蔗髓锅炉的硫平衡及SO₂排放情况。结果显示,烟气排放的SO₂主要来源于鲜蔗和回用洗布水中含有的硫。8个锅炉硫排放在线监测均值与手工监测均值相对偏差为3.76%~14.9%,表明结果一致性较好。蔗髓硫质量分数为0.01%~0.04%,蔗髓含硫折算后的SO₂值和在线监测SO₂值分别为22.1 mg/m³~49.9 mg/m³和43.9 mg/m³~114.5 mg/m³,说明鲜蔗和制糖工艺流程的共同影响使得燃用蔗髓锅炉排放烟气SO₂值偏高。

关键词: 二氧化硫; 硫平衡; 蔗髓; 锅炉; 排放分析

中图分类号: X511

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2020)02-0065-03

Analysis on Sulphur Balance and SO₂ Emission of Bagasse Fired Boiler

ZHANG Da-biao^{1,2}, CHEN Zhi-ming^{1,3}, MO Zhao-yu^{1,3*}, LIU Hui-lin^{1,3}, HUANG Jiong-li¹,

MU Yi-jun¹, LIANG Gui-yun¹, LI Hong-jiao¹, YANG Jun-chao¹, HUANG Xi-Shou¹,

LI Hao¹, HU Bao-qing²

(1. Guangxi Research Institute of Environmental Protection, Nanning, Guangxi 530022, China; 2. School of Geography and Planing, Nanning Teachers Education University, Nanning, Guangxi 530001, China;

3. Collaborative Innovation Center for Ecological Environment and Integrated Development in Xijiang River Basin, Guangxi, Nanning, Guangxi 530001, China)

Abstract: Based on field monitoring and investigation data, the sulfur balance and SO₂ emission of bagasse fired boilers were analyzed. The results showed that SO₂ emission from the flue gas mainly derived from sulfur in fresh sugarcane and the recycled cloth-washing water. The relative deviations of the mean values of on-line monitoring and manual monitoring of 8 boilers were 3.76%~14.9%, indicating that the monitoring values were consistent. The mass fraction of sulfur in bagasse were 0.01%~0.04%. The amount of SO₂ figured from the sulfur in bagasse were 22.1 mg/m³~49.9 mg/m³, while the SO₂ emission by online monitoring were 43.9 mg/m³~114.5 mg/m³. It explained that high SO₂ emission in the flue gas was affected by fresh sugarcane and sugar manufacturing process.

Key words: SO₂; Sulphur balance; Bagasse; Fired boiler; Emission analysis

随着国家对大气污染物排放要求的提高,生物质锅炉的排烟已经不适应新的环保要求,需对烟气进行处理^[1]。有研究表明,生物质锅炉烟气有如下特点:SO₂和NO_x质量浓度低、波动大,燃烧纯生物质时SO₂和NO_x平均质量浓度在100 mg/m³~250 mg/m³(标况下)之间波动^[2]。广西制糖产业

收稿日期:2018-12-13;修订日期:2019-12-04

基金项目:广西自然科学基金资助项目(2019GXNSFBA185039,2019GXNSFAA185061);广西大气污染来源解析及预报预警工程技术研究中心基金资助项目

作者简介:张达标(1993—),男,广西南宁人,在读研究生,研究方向为大气污染来源解析。

*通信作者:莫招育 E-mail: 65678503@qq.com

是我国制糖行业的重要组成部分,锅炉燃料以蔗髓为主,目前锅炉烟气执行《火电厂大气污染排放标准》(GB 13223—2011),SO₂排放限值为200 mg/m³。人们一直视蔗髓为清洁燃料,对污染物排放和治理不重视,糖厂榨期正处秋冬季节,开榨期间加剧了大气环境的污染,产业的发展随之带来了较为严重的环境污染问题。因此,迫切需要开展相关研究,以期推进广西制糖行业的绿色发展。

1 研究概况与方法

1.1 蔗髓锅炉概况

选取广西南宁市较为典型的4家糖厂研究,锅炉编号为糖厂1(1—2号炉)、糖厂2(3—4号炉)、糖厂3(5—6号炉)、糖厂4(7—8号炉)分别位于南宁市西南侧、西北侧、西北侧、东南侧。每家糖厂均有2台蔗髓锅炉,8台锅炉均为原有燃煤锅炉改造而成,锅炉燃料均为蔗髓,保留了原有的烟气在线监测系统,开榨期间可实时在线监测SO₂质量浓度,蔗髓消耗量均在18.5 t/h以上,生产工艺回用水经处理后重新回流到压榨机的量均在10 m³/h以上。对于蔗髓燃烧产生的SO₂均未采取有效治理措施,仅安装了除尘、脱硝等污染治理设施。

1.2 监测分析方法与质量控制

2017年11月—2018年1月糖厂开榨期间分别前往4家糖厂,采集鲜蔗(XZ)、粗渣(CZ)、蔗髓(ZS)、炉灰(LH)、炉渣(LZ)、洗布水(XBS)样品共计46个。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法分析ZS、CZ、XZ、LH、LZ中全硫的含量;采用离子色谱法分析XBS中SO₃²⁻的含量。在监测烟气中SO₂时,导气管应选用硅胶管并加热,实测浓度应折算,以提高烟气中SO₂的监测质量^[3]。采样时,应保持手柄朝向烟气,并使两者平行,保证采样嘴方向与气流方向平行^[4]。根据以上两种方法,通过使用德国德图 testo 350型烟气分析仪开展SO₂手工监测。在采样分析过程中分别设置空白、平行、质控样品,手工监测前对仪器进行校准。

2 制糖工艺与硫平衡分析

2.1 制糖工艺分析

4家糖厂均为H₂SO₃法制糖,在生产过程中硫的流向为:硫磺焚烧产生SO₂,SO₂对混合汁进行硫熏,在澄清阶段,对蔗汁硫熏加入的SO₂绝大部分在澄清过程中产生H₂SO₃与Ca(OH)₂反应生成

CaSO₃沉淀而被过滤,而溶解在澄清汁中的SO₂在蒸发浓缩过程中少部分随着蒸汽挥发进入空气中,大部分留在糖浆中。硫熏过程中,当加入的SO₂超过Ca(OH)₂可中和的量时,会中和不完全,使溶液中含有SO₃²⁻,导致溶液偏酸性,随工艺回用水重新进入压榨机,最终进入ZS中,而ZS作为锅炉燃料,焚烧过程中SO₃²⁻受热分解生成SO₂,从而引入SO₂气体。

2.2 硫平衡分析

有研究表明,在生物质燃料中,含硫量通常都比较低,其质量分数一般仅为0.1%左右,远低于煤炭等燃料的含硫量,不同的生物质燃料各元素的含量也有不同^[5-6]。通过对糖厂工艺进行硫平衡分析可知,有两个方面存在硫的引入:一是用于榨糖的鲜蔗含硫的引入;二是生产过程中,由于中和的不稳定性,易使溶液偏酸性,回用的工艺洗布水含有SO₃²⁻,受热分解生成SO₂。硫的引入中,根据小时榨量、鲜蔗含硫量、小时洗布水回用量和回用洗布水SO₃²⁻含量,分别折算1—8号炉鲜蔗和洗布水的小时硫的引入量,发现1—8号炉中硫的小时引入以鲜蔗为主,质量分数分别为82.06%、79.26%、85.42%、85.71%、80.80%、89.14%、87.26%、87.44%,其余为洗布水回用引入。此外,由于硫熏中和具有一定的不确定性,洗布水回用引入的硫具有一定的波动性。总体来看,4家糖厂在生产过程中,硫产生与排放属于平衡状态,产生以鲜蔗中含有的硫为主,工艺回用洗布水中含有少量的硫;排放以锅炉排放烟气中的SO₂为主,粗蔗、炉灰、炉渣、结晶糖带走少量的硫。

3 SO₂排放分析

3.1 在线监测与手工监测数据对比分析

根据4家糖厂8台在线烟气监测设备2017年12月20日—30日SO₂小时监测数据,以及同时间SO₂小时手工监测数据进行对比分析。结果表明,1—8号炉20—30日小时在线监测数据中,平均值为43.9 mg/m³~114.5 mg/m³,最大值为107.2 mg/m³~664.1 mg/m³,最小值为0.9 mg/m³~6.0 mg/m³。在线监测数据显示,由于生产工艺的波动性,4家糖厂各烟气口排放烟气中虽存在部分时段超出200 mg/m³排放限值的情况,但多数情况下SO₂值均低于该限值。与相同小时段手工监测数据对比发现,1—8号炉手工监测平均值为45.6 mg/m³~

98.7 mg/m³,最大值为65.4 mg/m³~167.9 mg/m³,最小值为5.2 mg/m³~34.0 mg/m³。1—8号炉在线监测均值与手工监测均值相对偏差为3.76%~14.9%,烟气口在线监测数据与手工监测数据相对偏差均<15%,表明监测数据一致性较好。

3.2 蔗髓监测结果分析

4家糖厂根据其锅炉蔗髓含硫量、小时焚烧量和烟气小时排放量进行折算,S与SO₂中S物质的量相同, $n(\text{SO}_2) = 2 \times n(\text{S})$,得出排放烟气中SO₂值,折算公式为:

$$C = \frac{n}{V} \times M \times 1000 \times 2$$

式中:C为SO₂质量浓度,mg/m³;n为硫物质的量,mol;V为锅炉烟气口每小时烟气流量,m³/h;M为锅炉每小时燃烧的蔗髓量,t/h。

甘蔗渣燃料属于生物质燃料,属于清洁可再生能源,其组成元素主要为碳、氢、氧、氮、硫等^[7]。直燃利用是生物质能源转化最直接、最有效的利用方式之一,然而生物质燃烧过程中会产生烟尘、NO_x、SO₂等污染物,不利于生物质能源的洁净开发^[8-9]。检测样品中蔗髓硫质量分数为0.01%~0.04%。从折算结果来看,蔗髓燃烧时确实存在排放烟气中SO₂值偏高的情况,不过均低于200 mg/m³的排放限值。通过把蔗髓折算后的SO₂值与在线监测SO₂值比对发现,折算后的SO₂值和在线监测SO₂值分别为22.1 mg/m³~49.9 mg/m³、43.9 mg/m³~114.5 mg/m³。1—8号炉中折算后的SO₂值占在线监测SO₂值的比例为31.6%~64.5%,除5号炉、7号炉、8号炉以外其余所占比例均>50%,说明蔗髓燃烧对SO₂气体排放贡献率较大。由于受糖厂硫熏中和的影响,洗布水中H₂SO₃含量波动较大,工艺洗布水回用引入的硫具有一定的不确定性,从而使蔗髓折算成的SO₂值与实际在线监测值存在一定差异。

3.3 炉灰和炉渣检测结果分析

根据炉灰和炉渣检测结果,1—8号炉中炉灰的含硫质量分数分别为0.60%、0.42%、0.58%、0.44%、0.54%、1.15%、0.32%、0.68%,由于大量焚烧蔗髓,硫汇集于炉灰中,炉灰中硫含量相对较高。炉渣的含硫质量分数分别为0.44‰、0.07‰、0.08‰、0.11‰、0.13‰、0.05‰、0.24‰、0.08‰,经过高温焚烧的炉渣,含硫量相对较低。上述研究中蔗髓、炉灰、炉渣含硫质量分数分别为0.01%~

0.04%、0.32%~1.15%、0.05‰~0.44‰,蔗髓、炉渣含硫质量分数均低于低硫煤的含硫质量分数(0.51%~1.0%),炉灰含量与低流硫煤相近,表明锅炉燃烧蔗髓含硫量处于较低水平,其燃烧生成的炉灰、炉渣含硫量虽然也很低,但由于燃烧量大,从而导致排放烟气中SO₂偏高。

4 结语

通过硫平衡分析发现,排放的SO₂气体主要来源于两个方面:一是工硫熏后的酸性溶液中和不完全,酸性洗布水重新进入压榨机,最终进入蔗髓中,蔗髓焚烧过程中SO₃²⁻受热易分解生成SO₂;二是通过检测发现,鲜蔗中也含少量的硫,质量分数为0.01%~0.02%,故蔗髓本身也含有一定的硫,从而燃烧产生SO₂。1—8号炉SO₂在线和手工监测均值分别为43.9 mg/m³~114.5 mg/m³、45.6 mg/m³~98.7 mg/m³,相对偏差均<15%,表明一致性较好,多数情况下未超出200 mg/m³的排放限值。样品中蔗髓含硫质量分数为0.01%~0.04%,折算为SO₂排放值为22.1 mg/m³~49.9 mg/m³,与实际在线监测值存在一定差异,而由于蔗髓燃烧量大,从而导致排放烟气中SO₂偏高。

[参考文献]

- [1] 蒋正武. 生物质燃料的燃烧过程及其焚烧灰特性研究[J]. 材料导报,2010,24(4):66-68,81.
- [2] GAEGGELER K, PREVOT A S H, DOMMEN J, et al. Residential wood burning in an Alpine valley as a source for oxygenated volatile organic compounds, hydrocarbons and organic acids[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(35):8278-8287.
- [3] 吴晓光, 高厚明. 烟气分析仪测试二氧化硫存在的问题[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(2):40.
- [4] 李久元, 李萍. 锅炉烟尘监测中应注意的几个问题[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(6):30.
- [5] 徐朝芬, 孙学信. 用TG-DTG-DSC研究生物质的燃烧特性[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2007(3):126-128.
- [6] GIL M V, CASAL D, PEVIDA C, et al. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion[J]. Biore-source Technology, 2010, 101(14):5601-5608.
- [7] 刘刚, 袁静, 陈敏东, 等. 生物质燃烧颗粒物中有机质及源解析研究进展[J]. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2011, 3(2):141-145.
- [8] 郭飞强, 董玉平, 董磊, 等. 生物质成型燃料三次配风锅炉的设计及低NO_x排放效果[J]. 农业工程学报, 2012, 28(14):42-46.
- [9] 黄文清, 韦立新. 浅谈糖厂自备热电站技改节能设计思路[J]. 广西轻工业, 2008(8):34-35.