

文章编号: 1001-7445(2009)05-0631-04

# 糖厂锅炉烟道气二氧化碳的富集及其在亚硫酸法制糖澄清工艺的应用

董毅宏<sup>1</sup>, 黄世钊<sup>1</sup>, 何华柱<sup>2</sup>, 袁荣华<sup>1</sup>, 周锡文<sup>2</sup>, 赵强<sup>2</sup>

(1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西永鑫华糖集团有限公司, 广西 南宁 530021)

**摘要:** 首次利用变压吸附法从甘蔗糖厂锅炉烟道气中富集二氧化碳并将其应用于亚硫酸法制糖澄清工艺。结果表明, 采用本工艺, 并结合上浮清净技术, 使糖厂色值  $\leq 100\text{IU}$  的优一级白砂糖产量同比 07/08 榨季提高 25.35 个百分点, 色值  $\leq 120\text{IU}$  的优一级白砂糖产量同比 07/08 榨季提高 55.69 个百分点, 二氧化硫含量  $\leq 10\text{mg/Kg}$  的一级白砂糖产量同比 07/08 榨季提高 69.56 个百分点, 混浊度  $\leq 40\text{MAU}$  的一级白砂糖产量同比 07/08 榨季提高 55.23 个百分点。

**关键词:** 锅炉烟道气; 二氧化碳; 富集; 变压吸附; 制糖澄清工艺

中图分类号: X701 文献标识码: A

## Enrichment and application in sulfurous acid sugaring clarification technique of carbon dioxide from boiler flue gas in cane sugarmill

DONG Yi-hong<sup>1</sup>, HUANG Shi-zhao<sup>1</sup>, HE Hua-zhu<sup>2</sup>,  
YUAN Rong-hua<sup>1</sup>, ZHOU Xi-wen<sup>2</sup>, ZHAO Qiang<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering Guangxi University, Nanning 530004, China

2. Guangxi Yongxin Huatang Group Limited Company Nanning 530021, China)

**Abstract** The carbon dioxide from boiler flue gas in cane sugarmill was enriched by first using Pressure Swing Adsorption (PSA) and apply it to sulfurous acid sugaring clarification technique. This technique was adopted and ascension detergent technology was combined, the crop of white granulated sugar of excellent first-level of sugar chromatic value  $\leq 100\text{IU}$  was raised 25.35 percentage point comparing 07/08 expression season, the crop of white granulated sugar of excellent first-level of sugar chromatic value  $\leq 120\text{IU}$  was raised 55.69 percentage point comparing 07/08 expression season, the crop of white granulated sugar of first-level of sulfurdioxide content  $\leq 10\text{mg/Kg}$  was raised 69.56 percentage point comparing 07/08 expression season, the crop of white granulated sugar of first-level of cloudiness  $\leq 40\text{MAU}$  was raised 55.23 percentage point comparing 07/08 expression season.

**Key words** boiler flue gas; carbon dioxide; enrichment; PSA; sugaring clarification technique

二氧化碳气体是一种重要的现代工业基础原料, 然而糖厂却通过锅炉烟道将大量的二氧化碳气体

收稿日期: 2009-02-01; 修订日期: 2009-04-18

基金项目: 2009 年第一批千亿元产业和重点产业发展资金技术改造项目中企业技术改造项目 (桂经投资 [2009] 132 号)

通讯联系人: 董毅宏 (1950-), 男, 河北丰润人, 广西大学副教授; E-mail: dyh0321@163.com.

排出而污染大气。笔者研究, 设计了将其富集并用于亚硫酸法的制糖澄清工艺, 不仅大大降低了制糖生产成本, 提高了白砂糖的品质, 而且也极大地减少了环境污染。

## 1 糖厂锅炉烟道气运行状况及改造前景

中国是世界食糖生产第三大国<sup>[1]</sup>, 而广西年产机制糖近 950 万吨, 占全国产糖量 2/3。广西糖厂所有能源靠燃烧蔗渣的锅炉提供, 目前锅炉烟道气一般经除尘处理后直接排向大气。据检测, 经水膜除尘器后的糖厂锅炉烟道气成分见表 1。

表 1 糖厂锅炉烟道气成分

Tab. 1 Component of boiler flue gas in cane sugar mill

成分	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NO	CO	SO <sub>2</sub>
含量	79%	8% ~ 10%	12% ~ 10%	142 ppm	84 ppm	—

广西糖厂锅炉总吨位约 12 300 万吨。根据表 1, 每年通过锅炉烟道向大气排放约 1145 万吨二氧化碳气体, 造成了严重的环境污染。目前国家锅炉大气污染物排放标准对二氧化碳未作限制, 工业上对锅炉烟道气二氧化碳气体的处理, 可以有两个方面的目的: 一是从锅炉烟道气中净化脱除二氧化碳, 利于环境保护, 工业上称为脱碳过程; 另一目的是从锅炉烟道气中富集二氧化碳, 并应用于甘蔗混合汁和糖浆的澄清工艺。不管是何目的, 在碳—化学<sup>[2]</sup>中, 都称为二氧化碳的分离过程。

在亚硫酸法糖厂的工艺中, 虽然百余年来对糖汁清净已有很多研究, 提出了不少理论和工艺, 但糖汁清净仍然是制糖工业中最需要我们去努力探索的课题。亚硫酸法制糖工艺由于在对蔗汁或糖浆进行澄清过程中要用到大量的硫磺和磷酸, 所以生产的一级白砂糖质量等级低于碳酸法, 含硫量高, 不耐储存。将糖厂锅炉烟道气中含有的大量二氧化碳富集并应用于亚硫酸法糖厂的清净工艺中, 可以取代部分硫磺、磷酸而降低生产成本, 也能很好地提高白糖的品质, 达到出口国际 A 级白糖标准。这样就彻底地改良了亚法制糖工艺的不足, 将对广西糖业的发展起到很好的促进和保障作用。

## 2 锅炉烟道气二氧化碳富集方法的论证与工业试验

### 2.1 富集方法的论证

工业上采用的二氧化碳的分离方法主要有溶剂吸收法、膜分离法和变压吸附法等<sup>[3-5]</sup>。这些方法由于各自的不同特点而应用于不同的生产过程<sup>[6-7]</sup>。通过论证和工业试验装置运行, 采用变压吸附法是可靠而经济的。表 2 是合成氨工业脱碳工艺中使用溶剂吸收法和变压吸附法各种指标的分析比较。

表 2 吸收法和变压吸附法的各种指标分析比较

Tab. 2 Analysis comparison of different index of absorption method and PSA

比较项目	改良热钾碱法	MDEA 法	NHD 法	低温甲醇洗	PSA 法
电 /kW · h · (NH <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup>	50	70	125	166	35~50
蒸汽 /t · (NH <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup>	1.8	0.06	0.75	—	—
水 /t · (NH <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup>	196	74	16	32	5.0
溶剂消耗 /kg · (NH <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup>	0.6	0.44	0.30	2.5	—
综合能耗 /kJ · (Nm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup>	2800	4100	550	3000	210
产品气带液	有	有	有	有	无
自动化程度	低	低	低	低	高
三废	有	有	有	有	无
维护费用	高	高	中	中	低
适用规模	中小	中小	中小	大	大中小
装置投资	中	低	低	高	较高
操作成本 /元 · (NH <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup>	54.26	42.91	35.0	45.0	15.8

从表 2 可以看出, 变压吸附法的一次性投资比吸收法的要高一些, 但变压吸附法综合能耗最低、产品气不带液、工艺流程简单、自动化程度高。由于糖厂生产的产品是食品, 而且锅炉烟道气中二氧化碳的含量并不稳

定, 从富集糖厂锅炉烟道气中二氧化碳的目的和长期生产经营来考虑, 选用变压吸附法比较合理。

### 2.2 工业试验

设计了成套变压吸附富集锅炉烟道气二氧化碳的工业试验装置, 经过运行, 各项设计指标均达到设计要求。试验数据见表 3。

表 3 变压吸附富集锅炉烟道气二氧化碳工业试验数据

Tab 3 Commerical test data of carbondioxide enrichment using PSA from boiler flure gas in cane sugar mill

烟道气初始参数			烟道气富集气参数		
CO <sub>2</sub> 含量	烟道气温度	烟道气量	CO <sub>2</sub> 含量	富集气温度	富集气量
N%	/C	/Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	N%	/C	/Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
8	90	5500	22	28	2000

## 3 用变压吸附法富集烟道气中二氧化碳的成套技术设计

### 3.1 变压吸附设计的理论依据

变压吸附法富集烟道气中二氧化碳大多是等温状态。在等温状态下流动体系只能达到动态吸附平衡。这是因为要实现静态吸附平衡, 气体和吸附剂需经长期接触, 颗粒外和颗粒内孔的气体浓度应相同, 吸附相浓度也应是均匀的, 工程上很难实现这些条件。在动态吸附平衡时, 吸附物质在吸附剂颗粒内部的传递过程分为两个阶段: 第一阶段是从气体主流通过吸附剂颗粒周围的气膜到颗粒的表面, 称为外部传递过程或外扩散; 第二阶段是从吸附颗粒表面传向颗粒中心, 称为内部传递过程或内扩散。这两个阶段是按先后顺序进行的, 在吸附时气体先通过气膜到达吸附颗粒表面, 然后才能向吸附颗粒内扩散, 脱附时则逆向进行。内扩散过程有几种不同情况, 见图 1。

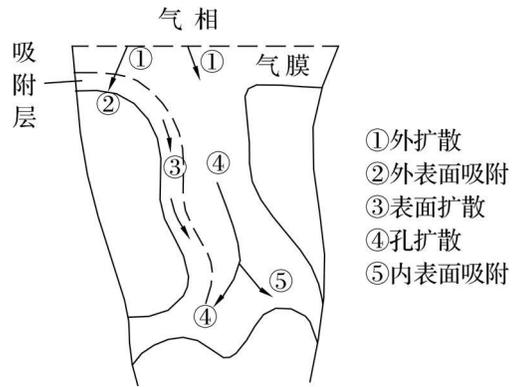


图 1 内扩散过程的几种情况

Fig 1 Several case of internal diffusion process

当气体分子到达吸附颗粒外表面时, 一部分会被外表面所吸附, 而被吸附的分子有可能沿着吸附颗粒内的孔壁向深处扩散, 称为表面扩散。一部分气体分子还可能在吸附颗粒内的孔中向深处扩散, 称为孔扩散。在孔扩散的途中气体分子又可能与孔壁表面碰撞而被吸附。所以, 内扩散是既有平行又有顺序的吸附过程。

对于物理吸附, 由于表面吸附的速度极快, 几乎是瞬间完成, 故它的影响可忽略不计。于是吸附传递的动力学过程是由外扩散和内扩散所决定。K<sub>1</sub>表示外扩散过程的传质系数, K<sub>2</sub>表示内扩散过程的传质系数, 则总传质系数与外、内扩散系数有下列关系:  $1/K = 1/K_1 + 1/K_2$

传质系数与许多变量, 如吸附剂种类、被吸附的气体组成以及吸附工况等性质有关。这种复杂的关系很难由一个通式表示, 因此在工程设计中, 传质系数一般是根据实际情况以实验方法求得。

### 3.2 变压吸附工艺流程设计

变压吸附法富集烟道气中二氧化碳的吸附循环周期非常短, 约 200~ 300 s左右。如此短的时间, 吸附热是来不及散失的, 这刚好可供解吸之用, 因此吸附热和解吸热引起的吸附床层温度变化很小, 可近似看作等温过程。工艺流程的设计是按照变压物理吸附的特性和吸附剂的特性进行的。

### 3.3 富集的二氧化碳混合气应用于亚硫酸法制糖澄清工艺

根据变压吸附的传质机理和特点以及广西糖厂的具体情况, 笔者提出了一种从糖厂锅炉烟道气中富集制取二氧化碳混合气体, 并用于亚硫酸法制糖澄清工艺的方法。这一方法已经申请了国家专利。

本方法解决上述技术问题的技术方案如下:

- (1) 制备预处理气。锅炉烟道气经收集后, 通过预处理系统, 将其进行预处理, 将表压力升至

0~0.8 MPa 必要时采用碱水脱硫或者采用在变压吸附塔内进行脱硫, 得到预处理气;

(2) 进行变压吸附。预处理气在变压吸附系统内进行吸附、解附, 在可编程控系统控制下, 根据混合汁或糖浆的情况, 制取成分稳定的混合气体;

(3) 进行上浮澄清处理。使用半碳半硫的澄清方法, 将上述混合气体送入混合汁或者糖浆饱和塔和上浮澄清器进行饱和及上浮澄清处理。

设计的工艺流程简图见图 2。



图 2 锅炉烟道气变压吸附工艺简图

Fig 2 Process flow simplified diagram of PSA from boiler flue gas in cane sugarmill

## 4 结果与创新点

### 4.1 结果

(1) 工业试验结果表明, 利用变压吸附法从甘蔗糖厂锅炉烟道气中富集二氧化碳并将其应用于亚硫酸法制糖澄清工艺的成套技术是可行的。

(2) 本工艺流程设备于 2009 年 2 月由广西永鑫华糖集团有限公司实施并试车投产, 各项设计指标达到设计要求。实施单位 2008/2009 榨季榨蔗 116.84 万吨, 食糖产量 13.88 万吨, 其中: 色值  $\leq 100$  IU 的优一级白砂糖产量 47.152 吨, 占总产糖量的 33.97% (同比 2007/2008 榨季提高 25.35 个百分点), 色值  $\leq 120$  IU 的优一级白砂糖产量 11.17 万吨, 占总产糖量的 80.43% (同比 2007/2008 榨季提高 55.69 个百分点), 二氧化硫含量  $\leq 10$  mg/Kg 的一级白砂糖产量 11.84 万吨, 占总产糖量的 85.32% (同比 2007/2008 榨季提高 69.56 个百分点), 混浊度  $\leq 40$  MAU 的一级白砂糖产量 13.18 万吨, 占总产糖量的 94.68% (同比 2007/2008 榨季提高 55.23 个百分点)。

### 4.2 创新点

(1) 首次采用糖厂锅炉烟道气中富集制取二氧化碳混合气体用于亚硫酸法制糖澄清工艺, 利用碳酸钙、亚硫酸钙沉淀颗粒强吸附能力, 结合上浮清净技术, 提高亚硫酸法糖厂澄清效果, 提高清汁质量。既能很好解决了碳酸法制糖生产工艺的滤泥综合利用难, 污染严重的问题, 又解决了亚硫酸法制糖生产工艺的白砂糖色值高、残硫量高、浊度及灰分高等质量问题, 是对传统亚硫酸法制糖生产工艺一个重大改良。

(2) 利用糖厂锅炉烟道气中富集制取二氧化碳混合气体来处理混合汁和粗糖浆, 可以大大减少传统亚硫酸法制糖生产过程澄清剂的使用量, 尤其硫磺用量。是解决亚硫酸法糖厂白砂糖残硫量高的一个有效方法, 提高了白砂糖产品质量。

(3) 本工艺减少了锅炉烟道气二氧化碳的排放, 保护了生态环境, 同时在生产过程中产生的滤泥仍可作为肥料用于农作物, 对充分利用资源、保护环境有重要意义。

## 参考文献

- [1] 江永. 我国甘蔗糖业发展中几个值得关注的问题 [J]. 广西蔗糖, 2007(4): 45-49.
- [2] 加藤顺, 小林博行, 村田义夫编著. 碳一化学工业生产技术 [M]. 金革, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [3] 朱世勇. 环境与工业气体净化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社环境科学与工程出版中心, 2001.
- [4] 任保增, 李爱勤, 李玉, 等. 二氧化碳、甲烷分离工艺述评 [J]. 河南化工, 2000(4): 7-9.
- [5] 冯孝庭. 吸附分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [6] 李天成, 冯震. 二氧化碳处理技术现状及其发展趋势 [J]. 化学工业与工程, 2002(2): 19-1.
- [7] 黄德中. 锅炉烟气脱碳技术的最新发展 [J]. 电站系统工程, 2003(2): 45.

(责任编辑 张晓云)