

炭黑尾气脱硫脱硝一体化技术的研究

林崇军¹, 胡宏兴^{1*}, 郭松青¹, 黄建鹏², 林 渊¹, 曾祥来¹

(1. 浙江北高峰环境工程有限公司, 浙江 杭州 310013; 2. 杭州中策清泉实业有限公司, 浙江 富阳 311402)

摘要:介绍6万标方炭黑尾气脱硫脱硝一体化技术的工艺系统和设备规格, 根据炭黑尾气炉的特点对脱硫脱硝装置进行优化设计。与传统脱硫脱硝工艺相比, 优化后的臭氧脱硫脱硝一体化装置优势明显, 烟气脱除效率高, 实现多种污染物协同脱除, 做到“一塔多脱”。

关键词:炭黑尾气炉; 脱硫; 臭氧脱硝; 一体化

中图分类号: X51 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

针对我国二氧化硫(SO₂)和氮氧化物(NO_x)严重污染的态势, 各地纷纷出台大气污染排放标准。标准的提高倒逼脱硫、脱硝等烟气污染控制技术取得实质性进展, 全国建设了大量大气污染物治理装置, 烟尘和SO₂污染恶化的趋势得到初步有效的遏制。但是, 总体上大气污染物浓度仍处于较高水平, 全国每年排入大气的粉尘约2 016万t, SO₂约1 974万t, 二氧化碳(CO₂)约1 500万t, NO_x约400万t, 大气中有害物质含量远远高于世界卫生组织规定的标准。特别是我国大气中NO_x浓度仍呈增长趋势, 酸雨、细颗粒污染等大气污染已逐步演变为复合型区域性污染, 大气环境形势仍然非常严峻。

炭黑为一种无定形碳的轻、松而极细的黑色粉末, 比表面积大(10~3 000 m²·g⁻¹), 是有机物(天然气、重油、燃料油等)在空气不足的条件下经不完全燃烧或受热分解得到的产物, 广泛应用于橡胶制品、染料、印刷、塑料、冶金等行业, 是非常重要的工业原料。炭黑作为橡胶补强剂和填料, 消耗量约为橡胶消耗量的1/2, 是橡胶工业不可缺少的重要原材料^[1-2]。炭黑工业的发展促进了社会的进步, 但炭黑生产及炭黑尾气也是典型的大气污染源, 因而研究与开发炭黑生产、炭黑尾气的大气污染控制及节能技术, 对炭黑工业的发展具有

重要意义。

本工作介绍6万标方炭黑尾气脱硫脱硝一体化技术的工艺系统和设备规格, 根据炭黑尾气炉的特点将脱硫脱硝装置进行优化设计。

1 炭黑尾气脱硫脱硝的必要性

杭州中策清泉实业有限公司的炭黑生产工艺为向高温炭黑烟气喷入急冷水降温, 再经滤袋将炭黑粉收集。滤袋排出的尾气即为炭黑尾气, 主要含氮气(N₂)、水蒸气(H₂O)、氢气(H₂)、一氧化碳(CO)和CO₂, 还有少量硫化氢(H₂S)、氧气(O₂)、甲烷(CH₄)、NO_x、炭黑及其他反应气体, 炭黑尾气温一般在200℃左右, 但热值很低(小于650 kcal·Nm⁻³)。

炭黑尾气炉烟气具有以下特点:

- (1) 温度高, 一般可达到170℃, 最高可达210℃, 普通燃煤炉排烟温度一般为140℃左右;
- (2) 含水率高, 一般可达30%, 而普通燃煤炉烟气含水率一般为8%左右;
- (3) 含有炭黑粒子, 会包裹脱硫剂石灰石粉颗粒, 影响脱硫效率;
- (4) 初始SO₂质量浓度约为1 200 mg·Nm⁻³;
- (5) 初始NO_x质量浓度约为800 mg·Nm⁻³。

显然, 为了保护大气环境, 降低烟气中污染物浓度, 满足国家环保的超低排放要求, 促进企业的持续健康发展, 必须对炭黑尾气炉烟气进行脱硫脱硝处理。

作者简介: 林崇军(1969—), 男, 江苏苏州人, 浙江北高峰环境工程有限公司高级工程师, 学士, 主要从事大气环保工作。

*通信联系人(hhx@hzbfgf.com)

2 6万标方炭黑尾气脱硫脱硝一体化技术

烟气脱硫脱硝一体化技术是在烟气湿法脱硫技术的基础上发展而来,其过程为被强氧化剂氧化后的NO和SO₂混合含尘尾气进入吸收塔,在吸收塔中被雾化的石灰石浆液吸收并发生中和反应,NO_x和硫氧化物(SO_x)被同时脱除;机理为把气态污染物中的硫和氮元素经过一系列化学反应转化为较稳定形态(如硫酸盐和硝酸盐)。与单独脱硫或脱硝工艺相比,在一个系统内同时脱硫脱硝的工艺具有优越性,可以降低系统复杂性、提高运行性能和降低运行成本。

2.1 工艺选型和设计参数

为了保护当地大气环境,杭州中策清泉实业有限公司对其6万标方炭黑尾气炉进行脱硫脱硝改造,降低烟气中污染物浓度,使排放物满足国家环保的要求。

来自工艺管道的炭黑尾气炉烟气温度约为180℃,经过气-水换热器降温至120~130℃,活性分子反应器内的喷枪将高浓度的臭氧稀释均匀喷入并与NO_x反应,随后进入吸收塔进行脱硫除尘,脱硫浆液内加入NO_x吸收剂,同步在脱硫塔内脱除脱硝产物,净化后的烟气通过塔顶烟囱直接排放。

脱硫脱硝一体化装置入口参数如下:

烟气量 60 000 Nm³·h⁻¹, 烟气温度 <180℃, 烟气含水率 55%, SO₂入口质量浓度 <1 200 mg·Nm⁻³, NO_x入口质量浓度 <800 mg·Nm⁻³。

脱硫脱硝一体化装置设计指标如下:

SO₂排放质量浓度 ≤35 mg·Nm⁻³, NO_x排放质量浓度 ≤50 mg·Nm⁻³, 耗水量 3.2 t·h⁻¹, 耗电量 260 kW·h, 脱硫系统总阻力 1 600 Pa。

2.2 系统组成和工艺流程

6万标方炭黑尾气脱硫脱硝一体化系统主要由烟气系统、氧气供应系统、臭氧制备系统、臭氧喷射混合系统、吸收塔系统、石灰石浆液制备及输送系统、石膏脱水系统、工艺水系统、浆液排放系统、压缩空气系统、电气系统、仪控系统组成,其工艺流程如图1所示。

2.3 脱硝工艺和系统介绍

脱硝工艺采用臭氧脱硝技术,可在脱硫吸收塔内实现污染物的一体化脱除。

本工作改造方案立足炭黑尾气炉运行实际情况,在不影响工艺及产品质量前提下,通过低温氧化结合湿法脱硫塔实现NO_x排放控制。针对炭黑尾气炉烟气温度约为180℃,增设换热器降低排烟

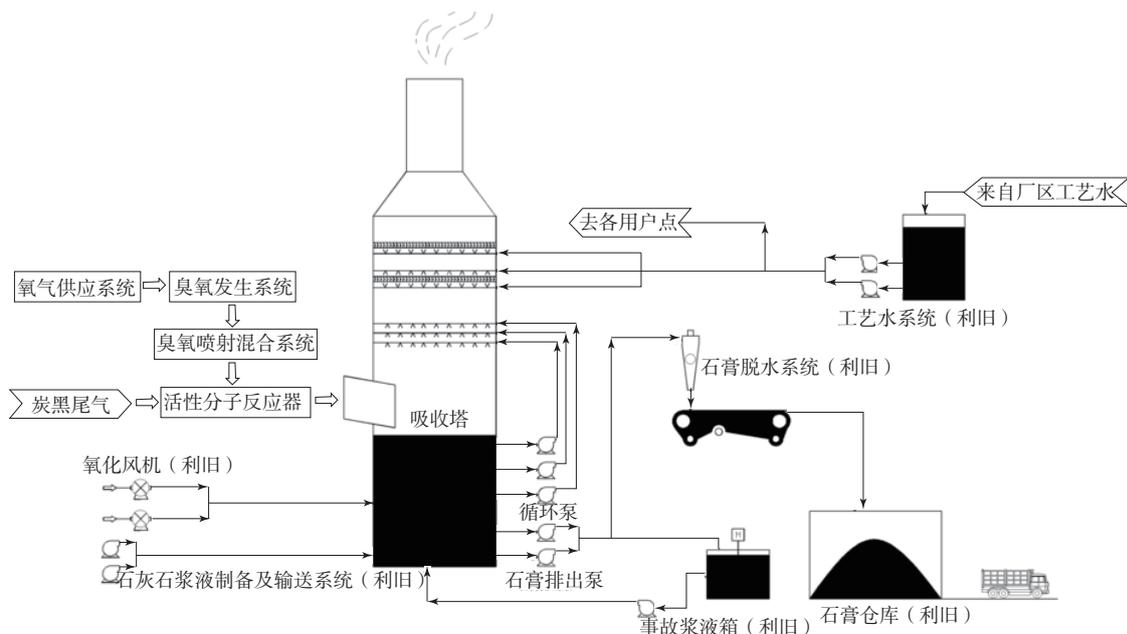


图1 6万标方炭黑尾气脱硫脱硝一体化工艺流程示意

温度至120℃以下,之后采用臭氧喷射格栅和喷嘴喷入高浓度臭氧,与烟气充分混合后实现对NO_x的高效氧化,再通过脱硫吸收塔进行污染物的洗涤脱除。

2.3.1 臭氧脱硝原理

臭氧是一种具有强氧化性的物质,可以将烟气中的不溶性NO氧化成可溶于水的二氧化氮(NO₂)和三氧化氮(NO₃)等高价氮氧化物,将零价汞(Hg⁰)氧化成可溶性二价汞(Hg²⁺),结合湿法吸收塔与SO₂、氯化氢(HCl)和氟化氢(HF)等可溶性酸性气体一同去除^[3-4]。

臭氧氧化脱除多种污染物的基本原理如图2所示。

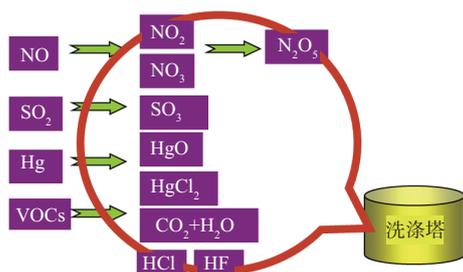
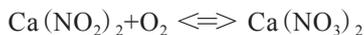
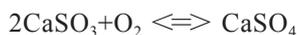
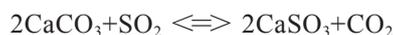


图2 臭氧氧化脱除多种污染物的基本原理

多种污染物经氧化后,进入吸收塔中进行湿法吸收。在湿法吸收过程中,利用石灰石-石膏法^[5]吸收塔进行臭氧氧化产物的协同吸收,主要反应如下:



吸收后产物硝酸盐和亚硝酸盐的溶解度很高,在水中比食盐的溶解度还高。当脱硫浆液达到排放或脱水时,硝酸盐类在该溶液中的浓度较低,远达不到饱和状态,不会发生结晶。最终的脱硫废水(其中含有部分硝酸盐类)加入稳定剂将亚硝酸盐全部氧化成硝酸盐,稳定处理后再进行干灰调湿或排至灰渣池处理,不会对环境造成二次污染,从而使吸收塔达到多种污染物协同脱除的效果。

2.3.2 臭氧制备工艺和设备组成

臭氧脱硝系统主要由氧气供应系统、臭氧制备系统、喷射混合系统、吸收系统组成。

氧气供应系统:在厂内适当位置就地设置1个液氧储罐作为氧气来源。液氧由液氧储罐送至空温式汽化器中,与空气对流换热后产生高压高纯度氧气,通过设置调压装置处理后,再经过粉尘过滤器进行除尘过滤,并经减压稳压装置减压稳压后送入臭氧发生器。通过露点仪检测进气露点,通过流量计计量进气量,并与集散控制系统(DCS)站联动。每套系统的进气管路上设置安全阀用于泄压保护。

臭氧制备系统:臭氧发生器采用国际先进的中频放电技术,内部设有CPU核心控制,设计了软启动及软卸载功能,并可平滑调节臭氧发生器的投加功率,以达到10%~100%调节臭氧产量,最大限度降低用户的运行成本。

在臭氧发生室内的中频高压电场中,部分氧气转换成臭氧,产品气体为臭氧化气体,经温度、压力监测和出气调节阀后由臭氧出气口排出。臭氧发生室出气管路上设有臭氧取气口,并装有电磁阀,每个设备的取气管分别通过各自的发生臭氧浓度仪检测臭氧出气浓度。

喷射混合系统:主要由臭氧喷枪和活性分子反应器组成。高浓度的臭氧经稀释风机稀释均匀后,通过臭氧喷枪喷入到活性分子反应器中与NO_x反应。烟气在活性分子反应器停留时间很短,需要用臭氧喷射专用喷枪和活性分子反应器的特殊结构将臭氧与烟气在极短时间内混合均匀,喷枪的设计根据现场烟道结构等条件进行CFD模拟计算优化。

吸收系统:烟气中NO_x等经臭氧氧化后,进入石灰石-石膏法吸收塔中,进行臭氧氧化产物的协同吸收。

2.4 脱硫工艺和系统介绍

脱硫工艺采用正规、成熟的石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术。脱硫装置的烟气处理能力为相对应的30%~110%BMCR工况时的烟气量,其脱硫效率按不小于97%设计。SO₂入口质量浓度低于1 200 mg·Nm⁻³,经脱硫后排放质量浓度低于35 mg·Nm⁻³,采用成品石灰石粉(粒径为44 μm)作为脱硫剂,净化后的烟气从塔顶烟囱直接排放。

脱硫装置主要包括烟气系统、吸收塔系统、石灰石浆液制备及输送系统(利旧)、石膏脱水系统

(利旧)、工艺水系统(利旧)、浆液排放系统(利旧)和压缩空气系统(利旧)。

烟气系统:来自工艺管道的炭黑尾气在活性分子反应器内进行脱硝处理,脱硝处理后的烟气随后进入吸收塔,NO_x和SO_x在吸收塔内被同时脱除,净化后的烟气通过塔顶烟囱直接排放。

吸收塔系统:烟气经烟道导入吸收塔后,与经喷淋雾化的浆液在整个吸收塔截面均匀接触,并充分传质,烟气中的SO₂、SO₃、NO₂、N₂O₅、HF和HCl等酸性气体被有效吸收,并且烟气中的飞灰也得到有效洗涤,与此同时烟气温度也降到饱和状态。离开吸收段的烟气再连续流经两层平板式除雾器,除去所含浆液水滴。穿过两级除雾器后,经洗涤和净化的烟气通过烟囱达标排放。SO₂在吸收区被吸收后,在吸收塔底部的储液区(吸收塔浆液池)与吸收剂进行氧化和中和反应,并最终形成石膏浆液。吸收塔结构如图3所示。

3 现场运行效果

本工作炭黑尾气经过臭氧脱硫脱硝一体化系统后,烟气中NO_x由初始质量浓度800 mg·Nm⁻³降至50 mg·Nm⁻³以下,SO₂由初始质量浓度1 200 mg·Nm⁻³降至35 mg·Nm⁻³以下。图4示出现场实际运行的DCS照片。由图4可知,吸收塔出口SO₂质量浓度为8.1 mg·Nm⁻³,NO_x质量浓度为39.2 mg·Nm⁻³,均远低于国家污染物排放标准要



图3 吸收塔结构示意图

求,并留有一定裕量。

经过两年多的实际使用,臭氧脱硫脱硝一体化系统总体运行稳定。

4 结语

相比传统脱硫脱硝工艺,臭氧脱硫脱硝一体化技术的污染物控制方式有以下优势。

(1) 臭氧脱硝与燃烧过程无关,可以是炭黑尾气、锅炉烟气、垃圾焚烧烟气、工业窑炉、烧结机等各种烟气,对于不具备氨法SCR(选择性催化剂还原法)和SNCR(选择性非催化剂还原法)脱硝条件的烟气同样具有良好的适应性,只需烟气温度低于200℃和一定停留时间即可。

(2) 臭氧脱硝与湿法脱硫系统结合,实现多种

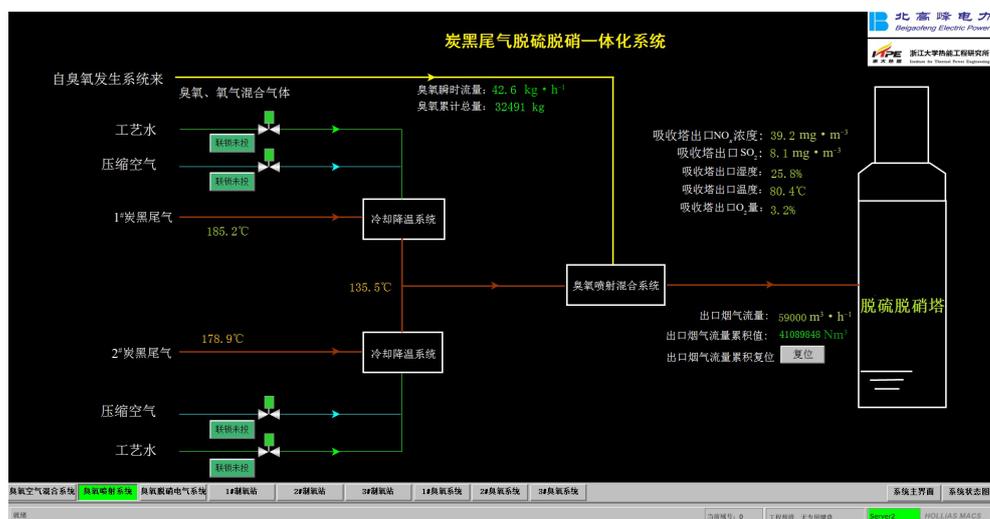


图4 现场实际运行的DCS照片

污染物协同脱除,做到“一塔多脱”。

(3) 臭氧脱硝的氧化具有选择性,可根据烟气中各污染物的浓度进行配比调节,减少不必要的消耗。

(4) 臭氧脱硫脱硝技术脱除效率高,可以达到 90%以上,同时臭氧分解产物是氧气,不会引起类似氨泄漏的二次污染。

(5) 改造部分较少,仅需在尾部烟道进行臭氧喷嘴的布置,且辅件的安装均为额外配备装置,对主机系统的运行几乎无影响。

参考文献:

- [1] 王永军,陈春花,辛振祥. 连续法热解炭黑的性能及其在丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业,2017,64(11):660-664.
- [2] 周作艳,夏琳,王军晓,等. 废轮胎热解炭黑在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2018,65(1):56-59.
- [3] 胡宏兴,蒋善行,任永珍,等. 湿式石灰石-石膏法烟气脱硫技术应用[J]. 中国新技术新产品,2010(16):16.
- [4] 王智化,周俊虎,温正城,等. 利用臭氧同时脱硫脱硝过程中NO的氧化机理研究[J]. 浙江大学学报(工学版),2007,41(5):765-769.
- [5] 越南. 臭氧氧化结合湿法同时脱硫脱硝工艺及吸收添加剂研究[D]. 杭州:浙江大学,2015.

收稿日期:2018-04-16

Integrated Technology of Desulfurization and Denitrification for Carbon Black Tail Gas

LIN Chongjun, HU Hongxing, GUO Songqing, HUANG Jianpeng, LIN Yuan, ZENG Xianglai