

脱硫后净烟气携带浆液量监测的实验研究

潘光¹ 常景彩^{2*} 马春元² 董勇² 闫君² 陈朋²

(1. 山东省环境监测中心站, 济南 250013; 2. 山东大学能源与动力工程学院, 济南 250061)

摘要 在WFGD系统中,净烟气携带的浆液液滴引起后续设备的腐蚀堵塞,带来的景观污染问题影响周围居民的正常生活。为了精确量化脱硫后净烟气携带浆液量,提出了适用于环境监测专业的测试取样分析方法,并对该方法进行了讨论分析。实验结果表明:该方法的适用范围为净烟气浆液液滴含量在 1.1 mg/Nm^3 以上,通过对取样分析关键环节的讨论分析,完善和修正了目前取样分析方法中的不足,为环境监测等相关专业提供了一套很有实际应用价值的方法。

关键词 监测 净烟气 浆液液滴

中图分类号 X701.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)04-0876-05

Research on measurement method of slurry droplets carried by coal-fired flue gas after WFGD

Pan Guang¹ Chang Jingcai² Ma Chunyuan² Dong Yong² Yan Jun² Chen Peng²

(1. Environmental Monitoring Central Station of Shandong, Jinan 250013, China;

2. School of Energy & Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract Slurry droplets carried by flue gas after WFGD would cause corrosion and blockage of the succeeding equipments, and affect residents in the surrounding. A revised method applicable to environmental monitoring was put forward combined with the relevant criterion to improve the accuracy of current means, and the factors such as sampling and analyzing were discussed at the same time. The results show that it was more precise and practicable than used ones, the detection limit of the modified method was 1.1 mg/Nm^3 , and had significant advancement for measuring slurry droplet of purified flue gas for environmental monitoring aspect.

Key words monitoring; purified flue gas; slurry droplet

石灰石/石膏湿法烟气脱硫(WFGD)技术具有高可靠性、高效率等特点,为全世界最广泛采用的烟气脱硫技术^[1-2],我国湿法脱硫的市场占有率为90%。WFGD系统运行过程中, SO_2 在喷淋吸收区被石灰石浆液吸收,并在浆液池中发生石灰石溶解、 SO_2 吸收、 SO_3^{2-} 氧化和石膏结晶等过程^[3]。烟气通过时,携带出大量以硫酸盐、灰分为主要成分并显酸性的小液滴,经机械除雾器除去大部分浆液液滴后,进入净烟气管道排空。当携带浆液液滴的烟气流经除雾器通道时,通过液滴的撞击力、惯性力、转向离心力及其与波形板的摩擦、吸附、表面张力作用使得雾滴附着、长大、滑落,为了获得较高的分离效率,除雾器一般设计为多折向结构,波形板间距控制在30~40 mm之间。在实际的运行过程中,由于浆液本身具有一定的粘壁性,从而会在波形板表面形成垢层并逐渐增厚,尽管除雾器设置间歇喷淋冲洗装置,但随着运行时间的延长,波形板通流间隙逐渐减小,除雾效果下降,大量的浆液液滴被净烟气携带出来,

造成尾部烟道及GGH的堵塞、腐蚀。烟气脱离烟囱之后遇环境温度冷凝,凝结成白色浆状物,造成目前广泛存在的“白点”、“雪花”等景观污染问题。

净烟气携带浆液液滴造成的设备堵塞、腐蚀、环境污染问题引起国内外学者的广泛关注。钟毅等^[4]对气-气换热器垢样、副产品石膏、锅炉飞灰等进行了取样分析;李森等^[5]根据测定取样系统中的 Mg^{2+} 浓度、吸收塔浆液密度、吸收浆液滤液中 Mg^{2+} 的浓度,计算了除雾器出口烟气携带液滴量;汤龙华^[6]根据德国湿法烟气脱硫装置中除雾器的性能实验方法和技术,介绍了除雾器性能实验方法的原理以及实验中应注意的技术问题。作者从环境监测

基金项目:山东省科学技术发展计划(2009GG2GC06003);山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(BS2009HZ021);山东大学自主创新基金(2009GN043)

收稿日期:2010-02-21; **修订日期:**2010-03-19

作者简介:潘光(1968~),男,高级工程师,研究方向:环境管理监测。E-mail: panguang55@163.com

* 通讯联系人, E-mail: changjingcai@126.com

专业完善提高角度,结合我国目前燃煤烟气脱硫设备性能测试方法的相关内容,提出适用于环境监测专业的测试取样分析方法,并通过对取样分析关键环节的讨论分析,完善和修正了目前国标取样分析方法中的不足。

1 实验条件、方法

1.1 实验条件

山东海化集团 5 × 125 t/h 燃煤热电厂,烟气脱硫工艺采用湿法脱硫技术,脱硫剂成分为:总碱度(以 CaO 计)65.8 g/L,K⁺离子含量 0.033%,Na⁺离子含量 0.89%,Ca²⁺离子含量 3.69%,Mg²⁺离子含量 1.77%,CO₃²⁻离子含量 2.78%,浆液固体物含量 17.9%。脱硫后净烟气引入湿式静电装置,在该设备出口位置,采用修正取样分析方法及相应国标取样分析方法进行采样和数据处理分析。

1.2 实验方法

取样方法:参照标准 GB/T 21508-2008——《燃煤烟气脱硫设备性能测试方法》附录 D 烟气中浆液液滴含量的测定。取样流程如图 1 所示。净烟气经一二级液滴捕集器后,大粒径浆液液滴被捕集,烟气进入特制结构的冷凝系统中,通过 3 级冷凝管后,微细粒径液滴冷凝收集至特制的冷凝瓶中,尾部烟气经过吸收液后去除腐蚀性组分,经分离瓶进入湿式气体流量计,由真空泵排入大气。取样时间一般为 30 ~ 40 min。

分析方法:参照标准 GB/T 15452-95——《工业循环冷却水中钙、镁离子的测定—EDTA 滴定法》,

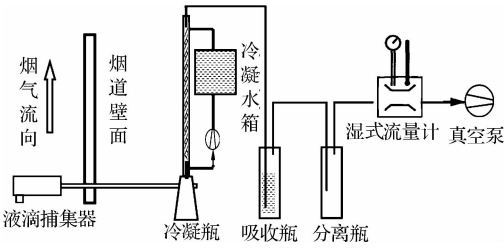


图 1 采样系统图

Fig. 1 Diagram of the sampling system

适用范围:适用于工业循环冷却水中钙含量在 2 ~ 200 mg/L,镁含量在 2 ~ 200 mg/L 的测定,也适用于其他工业用水及生活用水中钙、镁离子含量的测定。取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的允许差 < 0.4 mg/L。

具体分析样制作操作流程见图 2。取样结束后,将一二级液滴捕集器、硅胶管、冷凝瓶及冷凝管分别用胶带密封,并将表面清理干净,一一称重记录;然后将胶带拆开,分别用去离子水冲洗 3 遍至 250 mL 容量瓶中定容,将胶带粘附在各自表面,放入 105 °C 恒温干燥箱干燥,干燥时间不低于 4 h,后放置至室温并称重记录。进出口分析样分别取 4 份 25 mL 至三角瓶中,各加入 25 mL 水 5 mL 三乙醇胺,2 份加入 10 mL KOH,2 份加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(具体配制及标定见 GB/T 15452-95),滴定前加钙指示剂及络黑 T 指示剂;同理,吸取实验中采集的脱硫浆液上清液,多次稀释至一定倍率后制作浆液分析样。

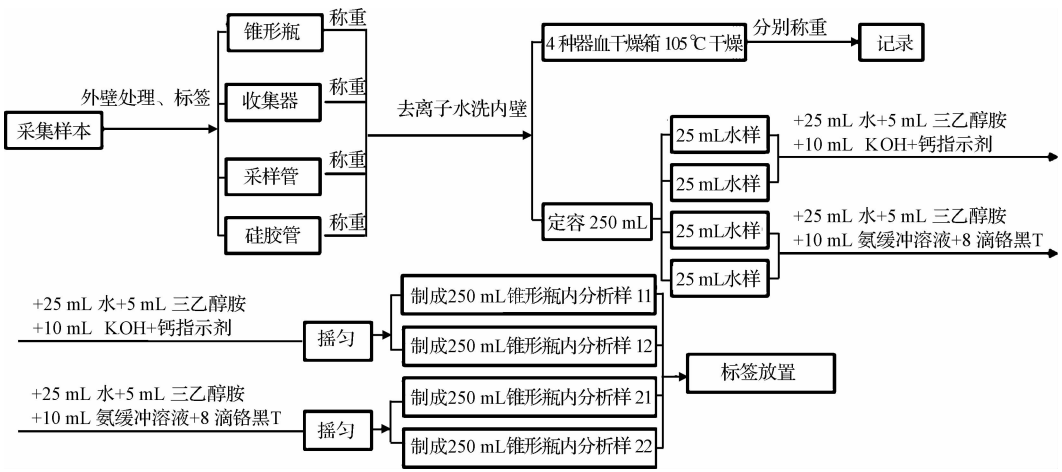


图 2 浆液分析样制作流程图

Fig. 2 Manufacturing process of slurry droplet sample

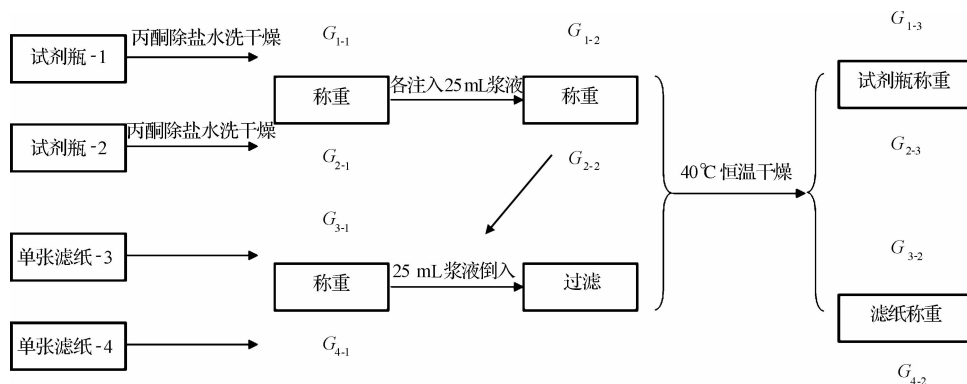


图3 浆液含固量制作流程图

Fig. 3 Manufacturing process of solid content of desulfurization slurry

浆液含固量分析样制作流程(详见图3)为:将取样时间内不同时间段采集的样品充分搅匀,用25 mL吸液管快速吸取25 mL,放入塑料杯或纸杯内,记录前后质量;用预先称量过的中速定性滤纸,过滤移出液,后将滤纸、滤出物一并放入40℃恒温干燥箱干燥,干燥时间不少于10 h,取出后放入干燥箱冷却至室温称重记录。

2 数据处理与分析

净烟气经一二级液滴捕集器及3级冷凝管后,液滴冷凝至冷凝瓶中。假设在体积为 V 的冷凝水中,由烟气中浆液液滴冷凝形成的体积为 V_1 ,则由烟气中饱和水蒸汽冷凝下来的体积为 $V_2 = V - V_1$,根据 Mg^{2+} 示踪法和质量平衡原理,计算过程按下式顺序进行。

(1)液滴中水的浓度 C_w , mg/m³(标态,干烟气,过剩空气系数为1.4)

$$C_w = (G_{11} + G_{12} + G_{13} + G_{14} - G_{01} - G_{02} - G_{03} - G_{04})/V \quad (1)$$

式中:

G_{01} 、 G_{02} 、 G_{03} 、 G_{04} —捕集器、硅胶管、冷凝瓶及冷凝管干燥后的重量,mg;

G_{11} 、 G_{12} 、 G_{13} 、 G_{14} —采样后捕集器、硅胶管、冷凝瓶及冷凝管干燥前的重量,mg;

V —抽取的烟气体积(标态,干烟气,过剩空气系数为1.4),m³。

(2)冷凝液和浆液滤液中的 mg^{2+} 含量(mg/L)

$$C_{mg1} = [C \times (V_4 - V_3) \times 0.02431] \times 10^6/V \quad (2)$$

$$C_{mg2} = [C \times (V_6 - V_5) \times 0.02431] \times 10^6/V \quad (3)$$

式中:

C_{mg1} —捕集器中液滴的镁离子质量浓度,mg/L;

C_{mg2} —吸收塔浆液中的镁离子质量浓度,mg/L;

V_4 、 V_6 —滴定钙、镁含量时,消耗EDTA标准滴定溶液的体积数,mL;

V_3 、 V_5 —滴定钙离子含量时,消耗EDTA标准滴定溶液的体积数,mL;

C —EDTA标准滴定溶液的浓度,mol/L;

V —所取水样的体积,mL;

0.02431—与1 mL EDTA标准滴定溶液[$C_{EDTA} = 1$ mol/L]相当的,以g表示的镁的质量。

(3)扣除烟道冷凝水滴后的水滴浓度 C_{wo}

$$C_{wo} = C_w \times (C_{mg1}/C_{mg2}) \quad (4)$$

式中:

C_{mg1} —捕集器中液滴的镁离子质量浓度,mg/L;

C_{mg2} —吸收塔浆液中的镁离子质量浓度,mg/L。

(4)液滴总浓度 C ,mg/m³(标态,干烟气,过剩空气系数为1.4)

$$C = C_{wo} \times 100/(100 - C_X) \quad (5)$$

$$C_X = \frac{(G_{3-2} - G_{3-1} + G_{4-2} - G_{4-1}) \times 100\%}{G_{1-2} + G_{1-3} - 2G_{1-1} + G_{2-2} + G_{2-3} - 2G_{2-1}} \quad (6)$$

式中: C_X —吸收塔浆液含固量,%。在湿式静电装置出口位置,采用本文的取样分析方法与相应国标取样(GB/T 21508-2008)分析方法(GB/T 15452-95)分别对同一工况(塔内烟气流速2.72 m/s,烟气温度55℃)进行测试。国标取样方法一二级液滴捕集器捕集浆液量为0.285 g,按图2所示流程操作,得出镁离子消耗国标标准滴定液(浓度0.01 mol/L)体积数为0.35 mL,经换算得烟气浆液液滴含量为10.16 mg/Nm³;修正取样方法的一二级液滴捕集器捕集浆

液量为 0.285 g, 3 级冷凝装置收集的冷凝液为 60.588 g, 将二者一并冲洗至 250 mL 容量瓶中, 按图 2 所示流程操作, 得出镁离子消耗修正分析方法滴定液 (浓度 0.001 mol/L) 体积数为 4.8 mL, 经换算得烟气浆液液滴含量为 12.87 mg/Nm³, 数据相对误差率为 26.67%。

由上式(4)和(5)得知, C_{mg2} 和 C_x 即脱硫浆液的镁离子含量和含固量的大小, 对净烟气中的浆液液滴含量的精确性影响尤为关键, 试验测得 24 h 内的脱硫浆液含固量及镁离子含量的变化情况, 结果如图 4 所示。

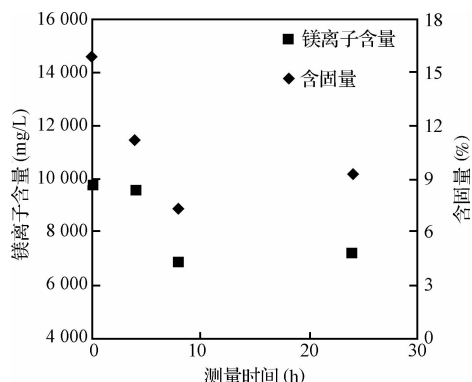


图4 脱硫浆液镁离子含量与含固量随时间的变化

Fig.4 Mg^{2+} concentration and solid content of desulfurization slurry as a function of time

实验结果表明:通过在 GB/T21508-2008 国标取样方法的基础上加设 3 级冷凝装置, 饱和烟气冷凝, 水分与微细粒径的浆液液滴一起冷凝析出, 在析出的 60.588 g 冷凝水中含有部分未被一二级液滴捕集器捕集的 Mg^{2+} , 这部分 Mg^{2+} 约占总量的 20%; 将滴定的 EDTA 溶液浓度降低为 0.001 mol/L, 消耗滴定液体积数可以由高浓度时的零点几毫升提高为几 mL, 增加了读取滴定液体积数的精确度; 同一工况下测得出口净烟气的浆液液滴含量:修正取样分析方法为 12.87 mg/Nm³, 国标取样分析方法为 10.16 mg/Nm³, 相对误差率为 26.67%; 当静电装置出口净烟气浆液液滴含量低于 2 mg/Nm³ 甚至更低时, 标准滴定液消耗的体积数小于 0.2 mL, 而标准滴定管每滴液体的体积约为 0.05 mL, 这样一滴滴定液引起的数据偏差将高达 25%, 故采用降低滴定液浓度量级的方法即由 0.01 mol/L 调整为 0.001 mol/L, 避免了因滴定液浓度较高造成分析数据较真实值大幅偏差的弊端; 图 4 数据显示, 因目前脱硫剂投放量的调控手段不可能将循环脱硫剂浆液

的 pH 值维持在某一特定值, 一般控制在 4.3 ~ 5.5 之间^[7], 这样随着脱硫反应的进行, 脱硫剂中的 CO_3^{2-} 持续与 SO_3^{2-} 或 SO_4^{2-} 反应, 脱硫剂的含固量将随之发生变化, 同时镁离子的含量也因脱硫剂投放量的大小发生相应变动, 24 h 内脱硫浆液含固量的变化范围为 7.34% ~ 15.77%, 镁离子含量变化范围为 6 792 ~ 9 772 mg/L, 故在实验取样过程中浆液样宜采用 10 min 间隔取样后混和平均, 采用这种多次平均方式分析处理变化波动数据相对较为合理; 实验采用修正取样分析方法在塔内烟气流速为 1.5 ~ 5 m/s, 测得进口净烟气携带浆液量为 68.93 ~ 430.86 mg/Nm³, 出口净烟气携带浆液量为 1.1 ~ 24.9 mg/Nm³。数据说明, 引起景观污染的浆液液滴能够在新技术的作用下得到有效控制, 而修正取样分析方法的适用性可定量于净烟气浆液液滴含量高于 1.1 mg/Nm³ 时的测试分析, 具体的下限值有可能还会降低, 但基于实验条件的限制, 最低下限值未能进行验证分析。

3 取样、分析方法的修正讨论

3.1 取样方法的修正讨论

净烟气中携带的浆液液滴, 其主要成分为硫酸盐类, 呈浆液状, 具有弱酸性, 并且还夹杂着部分氯离子和氟离子^[8], 密度比烟气的密度大, 且粒径分布在 10 ~ 100 μm 之间, 因此实验测点的布置应采用网格布点法, 保证等速采样。

根据笔者现场经验, 设备塔内流速在 1 ~ 5 m/s 时, 取样口位置流速为 5 ~ 10 m/s, 这样经过一二级液滴捕集器之后, 净烟气中仍有部分细小粒径的浆液液滴因流速太快未被捕集器捕集。针对该种情况, 建议在一二级液滴捕集器之后增加一套冷凝收集装置。该装置主要是由冷凝瓶、循环水泵、冷却水箱、蛇形冷凝管等主要部件组成, 以减少因被捕集物捕集不完全带来的实验误差, 影响数据准确率。

因浆液 pH 值对脱硫效率的影响比较显著^[9], 浆液流量控制回路中一般以吸收塔浆液 pH 值或出口 SO_2 浓度作为反馈控制信号, 调整浆液供给量^[10], 因脱硫剂投放量的不同, 脱硫浆液的含固量及 mg^{2+} 含量会随之发生相应变化, 为减少实验误差, 笔者建议在取样过程中 (取样时间约为 30 ~ 40 min) 对脱硫浆液要进行间隔 10 min 的连续取样, 每次取样体积控制在 100 mL 左右, 最终倒入 1 L 的烧杯中充分搅拌, 按照图 3 所示流程进行浆液含固量

分析样的制作。

3.2 分析方法的修正讨论

脱硫浆液中的镁离子含量很高,质量浓度约在 7 000 ~ 10 000 mg/L 之间,此时为了降低实验误差,应将移取的 25 mL 上清液进行多次稀释,并保证每次移取的体积不小于 10 mL,一般稀释倍率约在 400 ~ 500 倍,然后进行浆液 mg^{2+} 含量分析样的制作。

进行钙、镁离子滴定时,指示剂的加入时间需要严格控制。络合产物相对具有一定的不稳定性,建议滴定前才可将相应指示剂加入,且滴定过程中尤其前期滴定一定要迅速,减少总的滴定时间,以免因为络合物分解,滴定终点偏移引起实验误差。

浆液含固量项目分析时,称量容器建议采用广口塑料杯及 25 mL 吸液管,尽量不使用具有瓶颈结构的玻璃容器或其他细口类容器,以免造成浆液中固体物滞留在容器中,同时尽量避免使用大肚移液管,否则延长吸取时间,悬浊液分层,带来实验误差。

由于湿式静电装置出口净烟气携带的浆液量很少,宜将测量出口分析样时采用的 EDTA 的浓度稀释 10 倍即降为 0.001 mol/L,若仍按照 GB/T 15452-95 的 EDTA 浓度值 0.01 mol/L 进行滴定,滴定体积一般为零点几 mL,有时甚至小于 0.1 mL,一滴滴定液会对最终浆液液滴含量产生 25% 以上的偏差,且因消耗标准滴定液体积数较小,读取体积数时因视觉误差使得测量数据与真实值之间产生大幅偏差。

4 结 论

(1)修正取样分析方法适用于净烟气浆液液滴含量高于 $1.1 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 时的测试分析。

(2)加设冷凝系统的修正取样方式和降低滴定

液浓度的分析方法,与国标取样分析方法相比,同一工况下净烟气的浆液液滴含量分别为 $12.87 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 和 $10.16 \text{ mg}/\text{Nm}^3$,相对误差率为 26.67%。

(3)脱硫浆液含固量和镁离子含量 24 h 内波动变化明显,需对浆液进行等间隔取样混和分析。

(4)修正取样分析方法理论可行,操作严谨,为环境监测专业提供一套很有实际应用价值的方法。

参 考 文 献

- [1] 郭瑞堂,高翔,王君. 液柱塔内流场和 SO_2 吸收的 CFD 模拟与优化. 浙江大学学报(工学版),2007,41(3): 494-499
- [2] 韩玉霞,王乃光,李鑫. 有机酸添加剂强化石灰石湿法烟气脱硫过程的实验研究. 动力工程,2007,27(2): 278-281
- [3] 樊雄伟. 用烟尘测试法测定除雾器出口烟气中浆液滴含量. 广西电力,2009,(4):53-55
- [4] 钟毅,高翔,霍旺,等. 湿法烟气脱硫系统气-气换热器的结垢分析. 动力工程,2008,28(2):275-278
- [5] 李森,周屈兰,徐通模,等. 镁离子法测定除雾器出口烟气携带液滴量方法. 热能动力工程,2005,20(4):381-383
- [6] 汤龙华. 湿法烟气脱硫装置中除雾器的性能试验方法. 广东电力,2006,19(2):41-43
- [7] 闫维明. 湿法脱硫中吸收塔浆液固体成分与石膏脱水的关系探讨. 热力发电,2009,38(1):99-100
- [8] 胡宏兴,蒋善行,缪昕芳. 燃煤电厂烟气脱硫浆液管道的设计. 能源工程,2009,(5):30-35
- [9] 段建中,范玉明. 湿式石灰石法脱硫效率与吸收剂浆液 pH 值关系的试验研究. 热力发电,2009,38(6):38-40
- [10] 李文革,邹包产,陈振山. 湿法脱硫系统浆液流量控制. 华北电力技术,2009,(2):26-28