

石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统(FGD)石膏浆液品质控制综论

翟学军

(江苏射阳港发电有限责任公司, 江苏 射阳港 224300)

摘要: 本文阐述了石膏浆液的恶化机理和改善机理, 结合某电厂 660MW 机组 FGD 系统的实际运行分析, 对 FGD 系统在实际运行中石膏浆液品质好差进行判断和控制, 提前作出合理的运方调整, 防止石膏浆液“石灰石盲区”现象的发生。

关键词: 脱硫; 石膏浆液; 品质; 控制; 化学反应; 机理

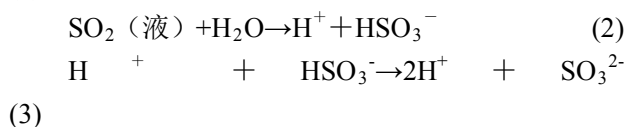
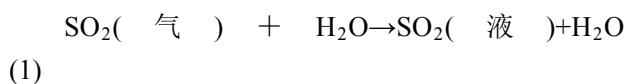
0 引言

石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统(FGD)主要是利用石膏浆液来脱除烟气中的 SO_2 。循环泵将吸收塔浆液池中的石膏浆液打入喷淋层, 形成与烟气相向而流的石膏浆液淋雾, 与烟气中 SO_2 接触反应后, 再回落到吸收塔浆液池中, 使石膏浆液在FGD系统中如此往复循环利用。由此可见, 石膏浆液就像人体的血液一样重要, 其品质的好坏, 直接影响FGD系统的性能。石膏浆液品质变差, 会导致脱硫系统结垢、堵塞、电耗增加等现象, 严重时会出现“石灰石盲区”现象, 从而使脱硫系统效率降低乃至设备损坏不能正常运行。

1 FGD 石膏浆液化学反应机理

1.1 SO_2 的吸收机理

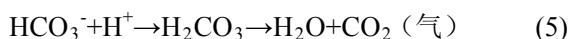
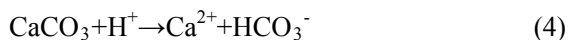
在脱硫系统吸收塔上部喷淋层, 烟气中的 SO_2 首先被浆液中的水吸收, 形成亚硫酸, 并部分电离, 产生 H^+ 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 等离子:



1.2 石灰石的溶解机理

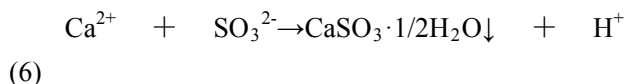
石膏浆液的pH值不仅影响 SO_2 的吸收和亚硫酸钙的氧化, 同时也会影响石灰石的溶解, 因此对石灰石在脱硫系统中的反应活性有重要的影响。

下面是石灰石溶解化学反应式:



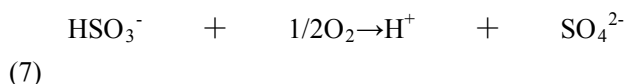
1.3 石膏结晶机理

第一步, 亚硫酸与吸收塔浆液中的 CaCO_3 细颗粒反应生成 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 细颗粒:



第二步, 通常在FGD工艺上会采用氧化风机向吸收塔石膏浆液中鼓入空气的方法, 加强氧化 HSO_3^- 离子, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 被鼓入的空气中的氧气所氧化, 最终生成石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

以保证下面反应正常进行:



但PH值越高, HSO_3^- 越不容易氧化, 造成浆液中形成大量的亚硫酸盐, 不易进一步氧化生成硫酸盐。同时, 石灰石在浆液中的浓度过高, 会产生大量来不及反应的过剩 CaCO_3 , 极易与浆液中的亚硫酸盐相互吸附, 阻碍它们的进一步反应。

2 石膏浆液在运行中的恶化机理和改善机理

根据上述化学反应机理, 可以从实际运行角度出发提出石膏浆液恶化机理:

2.1 SO_2 (液)浓度

从方程式(1)、(2)、(3)可以看出, SO_2 (液)浓度越高, H^+ 浓度越高, pH值越低; pH值越低越不利于 SO_2 吸收, 一般pH值低于 4.0, SO_2 几乎不被浆液吸收, 而且会加剧设备的腐蚀。

2.2 浆液的 pH 值

从方程式(4)可以看出, 石灰石浆液 H^+ 扩散驱动

力与浆液的pH值成比例关系，pH值越低， H^+ 浓度越高，液相阻力越低，越有利于石灰的溶解（很多学者也建立了石灰石溶解的数学模型，如 H^+ 拿云传质控制模型和传质/表面反应共同控制模型，计算结果能很好地与以上理论吻合），反之亦然。一般当 $pH > 5.9$ 时，石灰石中的 Ca^{2+} 溶出速度减慢。

2.3 H^+ 浓度

从方程式(7)可以看出， H^+ 浓度越高， HSO_3^- 氧化反应就越慢。一般认为pH值达到5.5以上， HSO_3^- 离子很不容易被氧化。当 HSO_3^- 氧化反应慢， SO_4^{2-} 则生成速度也慢，浆液中 $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$ 和 $CaCO_3$ 含量就会增加，易发生结垢、堵塞现象，石膏形成速度也变慢。反之亦然。

2.4 温度、压力

石膏浆液中所有离子化学反应过程，会受到温度、压力等条件所影响，脱硫系统在实际运行中由于温度、压力波动不大，故在本文中不作讨论。但受物理机理的影响不可忽视，如相对运行、接触程度等，在FGD脱硫系统实际运行中起到很大的决定作用，主要表现在以下几方面：

(1) 当运行中 $CaCO_3$ 颗粒大量过剩，过剩 $CaCO_3$ 颗粒与亚硫酸盐相互吸附，就会阻碍亚硫酸盐的进一步氧化，最终造成石膏不能结晶，实际运行中最初反应为脱水效果不好。

(2) 烟尘和石膏浆液中其他盐类和杂质，也会阻碍石膏浆液中离子之间的充分反应。在实际运行中，控制烟尘含量和石膏浆液的杂质含量，也是非常必要的。

(3) 石膏浆液中的各种成份如果不能充分接触，化学反应也会受到影响。如吸收塔搅拌机不能正常工作、石膏浆液池底有沉积等。

2.5 石膏浆液改善机理

根据上述石膏浆液品质恶化机理分析，可以从实际运行角度出发，提出石膏浆液改善机理：

(1) 由恶化机理2.1、2.2知，可以通过降低pH值（一般降至4.1），并根据浆液的具体情况保持相应时间，浆液中产生大量 H^+ 离子，以使过剩 $CaCO_3$ 充分反应。

(2) 由恶化机理2.3知，在低pH值条件下（一般在4.2以下），可加大氧量，以促进亚硫酸根离子充分氧化，进而形成硫酸根离子。

(3) 进一步减少过剩 $CaCO_3$ ，增加石灰石粉

的细度，以使进入浆液的石灰石能够充分溶解和反应。

(4) 控制原烟气烟尘含量和石膏浆液中的杂质含量。

3 FGD 脱硫系统运行中石膏浆液品质好差的判断

脱硫系统(FGD)运行时吸收塔浆液pH值控制在5.2~5.6，以确保 $CaCO_3$ 石灰石的溶解平衡和 SO_2 的吸收平衡，并按照脱硫效率90%~95%的要求设计，吸收塔系统的钙硫比保持在1.03左右，这是一个十分理想的性能指标。从理论上来说，浆液中的硫主要是以 HSO_3^- 或 SO_3^{2-} 的形态存在，而未与石灰石反应的 H_2SO_3 或 SO_2 数量极低，可以认为 SO_2 的吸收和石灰石的溶解达到了动态平衡， $CaCO_3$ 的溶解速率等于 SO_2 的吸收速率。但在实际运行中，脱硫的化学反应过程是一个动态过程，石膏浆液的品质也不能始终保持稳定，影响因素很多，如：机组负荷的变动、原烟气含硫量变化、石灰石品质的变化、设备故障等。如何准确地判断与分析石膏浆液品质好与差，应紧密结合以上恶化和改善机理，并在实际运行中进行参数对比，以能够及时地调控石膏浆液品质，保证系统稳定运行。

3.1 通过 pH 值与脱硫效率的对应关系来判断

在石膏浆液品质良好的状态下，pH值与脱硫效率有很好的对应关系。如图1。当pH值升高时，脱硫效率亦同步升高，反之，亦然。

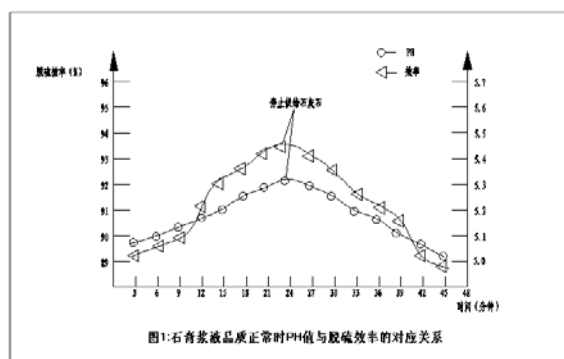


图1 石膏浆液正常运行时 pH 值与脱硫效率的对应关系

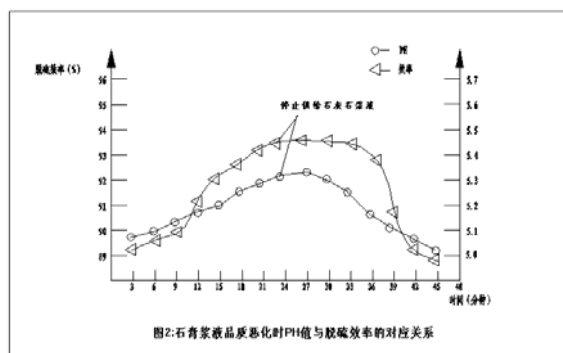


图2 石膏浆液品质恶化时 pH 值与脱硫效率的对应关系

图2是与图1相似工况下的 pH 值与脱硫效率的对应关系图。从图中可以看出,当停止向吸收塔浆液池中供给石灰石浆液后,pH 值不像图1中那样很快下降,且脱硫效率也没有立即下降,维持原效率值较长时间。第45分钟时,pH 值降至5.1,恢复向吸收塔浆液池供给同样量的石灰石浆液,pH 值、脱硫效率较前期均上升缓慢。

出现上述情况后,我们认为此时石膏浆液活性已经开始变差,应及时分析存在的原因,调控石膏浆液品质,否则,石膏浆液品质会进一步恶化。

一般情况下,造成石膏浆液此种现象的主要原因有:第一,前期运行时间内石灰石供给量偏大,造成石膏浆液内碳酸盐含量升高,就会像2.1所述的恶化机理而造成石膏浆液品质变化;第二,石膏浆液中杂质较多,阻碍有益离子的正常接触反应;第三,pH值一直运行在较高水平(一般指5.8以上),此时供给大量的石灰石浆液,虽短时间内pH会升高,但 HSO_3^- 离子却不容易被氧化, SO_4^{2-} 则生成速度也会减慢,最终会打破整个 SO_2 的吸收反应的整体平衡,脱硫效率下降;第四,其他的运行参数原因,如原烟气 SO_2 含量偏高、烟气量偏大等。

3.2 从石灰石浆液的供给量与 pH 值的变化关系来判断

正常情况下,在脱硫系统外部数据变动不大时(如机组负荷、原烟气 SO_2 含量等),增加石灰石供浆量,pH值应相应升高,减少石灰石供浆量,pH值应相应降低。当外数据不变,石灰石供浆量不变时,pH值也不应有大的波动。但如果石膏浆液品质发生变化后,以上正常情况会发生改变。如图3是两组实际运行的数据,曲线1曲线2是在相同条件、相同石灰石供浆量的情况下,pH值上升速度和幅度都不一样,当发生曲线2的情况,可以认为石膏浆

液品质变差了。

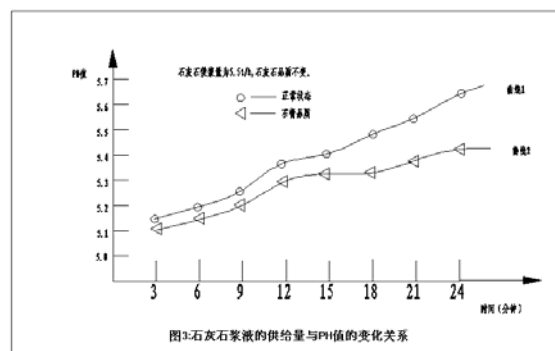
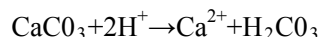
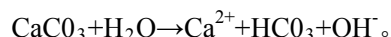


图3 石灰石浆液的供给量与 pH 值的变化关系

石灰石供给量增大,而pH值上升缓慢,其主要原因是石灰石溶解过程中产生的 H_2CO_3 发生电离而产生 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$,使石灰石在低pH值下发生反应。方程式为:



而不是石灰石溶解平衡时的化学反应:



石灰石供给量增大并没有提高 pH 值,也未能提高浆液中的硫酸钙含量,结果是阻碍了石灰石的溶解。

在实际运行中,没有现成的两条曲线同时让运行人员对比,pH值上升速率应该保持多少为正常,这与脱硫系统的石灰石品质、系统设计、测点位置等客观因素有关,不同类型、不同容量的脱硫系统也不尽相同,因此,运行人员应在平时运行中不断积累经验,在运行调整中进行对比分析。

3.3 从烟尘含量对石膏浆液 pH 值的影响来判断

国内燃煤资源越来越紧张,价格不断上涨,火电厂对煤炭品种的选择余地越来越小,有些煤质偏离锅炉设计煤种,指标差别较大。当燃煤中灰份含量较大时,为了保证脱硫系统的投运率,有些电厂不得不将脱硫系统烟尘含量(一般不超过 $300\text{mg}/\text{Nm}^3$)保护退出(只设报警)。运行中,当脱硫系统原烟气烟尘量较大时,运行一段时间后,石灰石供浆量提高再多,pH值升到某一数值后不再变化,如图4。

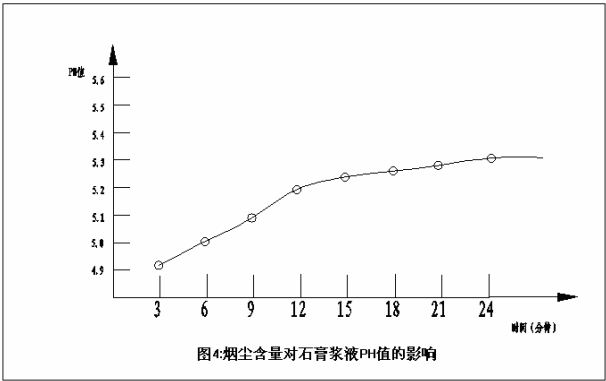


图 4 烟尘含量对石膏浆液 pH 值的影响

根据相关文献资料记载，这种现象主要是由于电除尘后粉尘含量高或重金属成份高，在吸收塔浆液内形成一个稳定的化合物 $ALFn$ (其中 n 一般为 $2\sim 4$)，附着在石灰石颗粒表面，影响石灰石颗粒的溶解和反应，导致石灰石供浆对 pH 值的调节无效，这是石膏浆液产生氟化铝致盲的前兆。一般这种情况下 pH 值很难达到 5.0，可以明确判断石膏浆液品质变差。此时，脱硫效率虽然不会明显受到影响，但实际运行中如果不注意，为了提高 pH 值而大量提高石灰石浆液的供给量，会造成石膏浆液中碳酸盐含量大幅增加，出现亚硫酸盐含量超标。

3.4 从脱硫系统运行中各项化验数据来判断

(1) 化验石膏相关数据，见表 1。

表 1 石膏化验相关数据

化验日期	检验项目				
	含水量	硫酸盐	Cl ⁻	亚硫酸盐	碳酸盐
	%	%	%	%	%
标准值	≤10	≥90	≤0.01	≤0.35	≤3
2013-3-1	9.42	88.69	0.017	0.51	0.47
2013-3-3	7.97	90.19	0.011	0.30	0.39
2013-3-4	6.98	89.99	0.006	0.31	0.35
2013-3-8	11.84	89.73	0.010	0.23	0.51
2013-3-15	9.40	90.09	0.006	0.43	0.50
2013-3-22	6.43	89.40	0.003	0.48	0.44

以上石膏化验数据中，须特别注意亚硫酸盐含量。当亚硫酸盐含量大于标准值，或有增大趋势时，说明石膏浆液因某种原因，对亚硫酸盐氧化生成硫酸盐的过程起到了阻碍作用，应增加化验分析的次数，加强对比，注意在运行中进行调整，防止石膏浆液品质进一步恶化。

(2) 通过石膏浆液中的 Cl^- 含量来判断。石膏浆液中的 Cl^- 、 F^- 等主要来源为煤炭燃烧后析出和工艺水、石灰石带入系统内部。 Cl^- 含量增加，会与石膏浆液中的其他碱性离子反应生成难溶解的固体杂

质，阻碍石膏浆液中离子间的正常化学反应。在运行中很难从运行参数中看出，需要通过石膏浆液的化验报告看出。

(3) 通过石膏的颜色来判断。运行中可以通过眼睛来观察石膏的品质，如石膏颜色变深、石膏中有肉眼可见细小的杂质等，这说明石膏浆液的品质有所下降。

(4) 通过废水化验指标来判断，见表 2。

废水中含有很多的粉尘及脱硫产物形成的细小悬浮物，大部分可直接沉淀；脱硫剂和燃煤中的重金属元素（如汞、铜、铅、镍、锌等）以及砷、氟等非金属元素，在吸收塔洗涤的过程中进入 FGD 浆液内富集，废水中 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、铝、铁等含量也较高。所有这些成份，均对石膏浆液品质有较大影响，特别是含量很高的 Cl^- ，影响最为明显。废水中富含氯离子，如果不定期排放，氯离子会与浆液中溶解的钙离子反应生成氯化钙 ($CaCl_2$)，阻碍亚硫酸根离子与钙离子中和反应，一方面降低了脱硫效率，一方面浪费了脱硫剂，进而降低了石膏的品质，运行中应加强对废水化验指标分析。

表 2 废水化验指标

化验日期	检验项目		
	pH	Cl ⁻	固体含量
	25℃	mg/l	%
2013-1-4	8.11	103.1	0.02
2013-1-11	8.08	102.5	0.02
2013-1-18	8.12	99.8	0.02
2013-2-1	7.06	845.0	0.86
2013-2-23	7.93	161.0	0.02
2013-3-1	7.80	258.0	0.14
2013-3-8	7.32	204.8	0.13
2013-3-15	7.20	612.0	0.59
2013-3-22	7.07	360	0.64
2013-3-29	6.98	868.1	0.72
2013-4-6	6.92	934.1	0.80
2013-4-13	7.07	956.1	0.94

3.5 从吸收塔除雾器、GGH 差压以及喷淋层、喷嘴积垢情况判断

运行中若经常出现或定期出现吸收塔除雾器、GGH 换热器差压大的情况，说明石膏浆品质液变差，应适时调整运行参数。FGD 系统调停或大、小修中，若发现设备内部如喷淋层、喷嘴、除雾器有积垢现象，更应在今后的 FGD 运行调整上，对一些参数加以控制。

4 FGD 脱硫系统实际运行中石膏浆液品质的控制

以上几种情况在脱硫系统运行中较为常见,对石膏浆液品质的影响较为缓慢,也很隐蔽,但对系统稳定运行的危害较大。运行中必须及时调控,以避免上述情况的发生。

4.1 pH 值采取高低值间断运行方式。

火电厂脱硫运行规程一般规定石膏浆液的pH值为5.0~5.8之间,在运行中须根据机组负荷、原烟气SO₂含量等来控制。当机组负荷高、原烟气SO₂含量也高时,此时石灰石供浆量会增加,pH值会运行在高值,才能满足SO₂排放指标的要求。正常运行工况下,因脱硫系统外部参数的小幅变化,也会影响石膏浆液内部各种离子浓度的变化,特别是在机组负荷增加速度较快时,短时间内大幅度供给石灰石浆液,CaCO₃来不及溶解,Ca²⁺来不及被吸收,在石膏浆液中会残留CaCO₃细颗粒,HSO₃⁻、SO₃²⁻的含量也会增加,长时间运行必然造成石膏浆液内化学反应不平衡。

在实际运行中,pH值可以采取高、低间断运行方式。当机组负荷较高、原烟气SO₂含量较高,可以提高pH值,运行一段时间后,如果SO₂排放指标允许,应降低pH值至规程允许的低值运行。这样的运行方式,可以有效地减少石膏浆液中的CaCO₃、HSO₃⁻、SO₃²⁻的含量,使石膏浆液内部的离子间在化学平衡不被有效打破前,保持一种动态的化学反应平衡,对石膏浆液品质是有力的保证。根据运行实践,一般每次pH值在5.1~5.2之间连续运行30分钟,即能有效降低石膏浆液中CaCO₃、HSO₃⁻、SO₃²⁻的含量,石膏浆液中的各化学反应过程趋于良好状态。如果运行工况许可,SO₃²⁻氧化和石膏结晶的最佳pH值在4.5~4.7,此环境下只要鼓入足够的空气,HSO₃⁻、SO₃²⁻几乎可以全部氧化,保证石膏的结晶。

当机组负荷变动较大时,应立即切除供浆自动,采取手动控制石灰石浆液供给量,但也不能瞬间大幅度提高供给量。这要求在运行中,每次机组负荷、锅炉燃煤大幅度变动时,值长应提前通知脱硫运行人员,运行人员提前做出调控,这样能避免因石灰石供给量大幅变化而造成石膏浆液品质变化。

4.2 保证石膏浆液中的含氧量

增开氧化风机,补充石膏浆液内的氧量,是改

善石膏浆液品质的有效手段。石膏浆液内的化学反应是一个动态平衡过程,强制氧化亚硫酸盐,是结晶生成硫酸盐的必要条件。运行中应适时增开氧化风机来提高石膏浆液内的含氧量。根据运行经验,可以从以下几方面判断:

(1) 比较脱硫系统进出口烟气氧量

当脱硫系统正常运行时,一般情况下净烟气有效氧量(是指减去脱硫系统漏风产生的氧量)比原烟气氧量高0.2%~0.4%为最适合氧量。当净烟气氧量等于或小于原烟气氧量时,应及时增开一台氧化风机,以保证石膏浆液中有足够的氧量。

脱硫系统漏风率虽无需在线实测,但在运行中因系统漏风而造成的烟气氧量的增加值应有据可依。不同的烟气压力、不同的主机运行工况都会造成不一样的烟气漏风率,运行中要不断积累掌握。

(2) 石膏的颜色

石膏浆液中氧量不足时,亚硫酸盐被强制氧化的过程就会减弱,浆液中亚硫酸盐含量超标。当亚硫酸盐含量超过一定数值后,脱出的石膏颜色就会比正常石膏颜色深,呈淡灰色或深灰色。此时,应立即增开氧化风机。

以颜色来判断石膏浆液中亚硫酸盐含量超标,还应排除其他两个原因,一是脱硫剂石灰石本来的颜色是否是清灰色;二是原烟气烟尘含量是否超标。因为这两点也会造成石膏颜色加深。

(3) 脱水效果

亚硫酸盐的水溶性很好,较石膏晶体来说,脱水性能不强。当石膏浆液中亚硫酸盐含量严重超标时,会导致脱水系统不能正常脱水,脱出的“石膏”为半固体状,俗称“稀泥”。此时,应立即增开氧化风机,否则会对脱硫系统中其他设备造成严重危害,如结垢、堵塞、电耗增加等。

4.3 降低石膏浆液中的含尘量

FGD系统进口原烟气烟尘含量偏大(一般指大于200mg/Nm³)且长时间运行时,应该采取相应的运行调整来预防石膏浆液品质的恶化。

烟尘在石膏浆液中是难溶固体,很难与浆液中其他的分子、离子反应,大部分悬浮在石膏浆液上部。通过吸收塔浆液池上部的溢流口溢流,是排出烟尘最佳途径。吸收塔搅拌机必须连续正常运行,不使烟尘在浆液池底部沉淀板积。当烟尘含量特别大时,应打破原FGD系统的水平衡,可根据吸收塔

浆液的液位情况,快速补充工艺水,使浆液达到溢流液位。此时应注意两点,一是不能在高液位长时间连续溢流,防止烟气带水严重,造成后部烟道及仪器(如SO₂在线分析仪)设备等腐蚀损坏;二是补充的水量,应该根据石膏浆液的密度来控制,不能因密度过低而影响脱硫效率。

4.4 正常投运废水系统

废水,顾名思义,就是不能再用的水。在脱硫系统中,经过石膏浆液一级分离后的水经过高效旋流器再分离后,水内含有大量的氯酸盐、氟化铝等固体杂质,以及烟气、石灰石带入系统内的难溶性杂质,此时的水是不能再作为滤液水的一部分打入吸收塔浆液池中的,否则,脱硫系统长期运行,石膏浆液品质必然变差。

所以,在脱水系统运行时,废水系统一定要正常投入运行。运行中可以根据废水的化验报告来调整废水排出量。

4.5 用清洁的工艺水补充稀释

当石膏浆液品质综合变差,运行中又不能大量转换浆液时,且吸收塔溢流堵塞、废水系统不能正常投运时,可以采取非正常手段来改善石膏浆液品质,但不影响系统安全运行。如:除雾器补水、滤液水系统补水。

4.6 修后报告对运行的指导作用不可忽略

FGD 系统运行中,运行控制参数都在规程要求范围内,运行中也未发现异常情况,但仍会在 FGD 系统调停或大、小修期间,发现设备内部积垢、堵塞现象。所以,在每次设备内部检查、检修时,要对塔内设备“原貌”进行写真,并写出具体的分析报告,以指导运行调整。如:当发现喷淋层管道、人

孔处有积垢、喷咀有堵塞现象时,在以后的运行中,应尽量降低石膏浆液的 pH 值;当发现吸收塔除雾器、GGH 差压大,经常需要调整水冲洗方式时,也应对 FGD 系统的运行参数加以控制,特别是 pH 值、浆液密度等。

5 结束语

石膏浆液品质受许多综合因素影响,除做好正常的运行分析调整外,还应保证 FGD 脱硫系统良好的外部环境。首先,必须选择掺配合适的煤种,含硫量、灰份等指标应控制在 FGD 脱硫系统设计极限内。其次,加强电气除尘器的检修维护,确保除尘效率。第三,定期做好在线仪表的检定、比对试验工作,减小控制误差。第四,做好设备备品备件的管理工作,不断提高设备健康水平。

参考文献:

- [1] 邵炜,陈颖,金东春. 600 MW 机组湿法脱硫石灰石盲区现象分析及对策[J]. 浙江电力, 2007, 26 (3):57 - 59.
- [2] 曾庭华,杨华,廖永进,等.湿法烟气脱硫系统的调试、试验及运行[M].北京:中国电力出版社,2008.
- [3] 周至祥,段建中,薛建明.湿法烟气脱硫工艺技术全程控制指导手册[M]. 北京:中国电力出版社,2009.
- [4] 林朝扶,陈显辉.石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统运行优化分析[J]. 广西电力 2007,30(4) 6.

作者简介:

翟学军(1970-),男,江苏盐城人,工程师,脱硫首席专家,从事发电厂脱硫运行管理, E-mail : dog2255@163.com。