

The importance of chemical analysis in wet desulfurization systems

Jianjun Lu

Taiyuan No.1 Thermal Power Plant, Shanxi Electric Power Co., Ltd. of National Energy Group, Taiyuan, Shanxi, 030000, China

Abstract

In the operation of flue gas desulfurization (FGD) systems, chemical analysis is of great significance. During hot-state commissioning and normal operation, establishing a chemical analysis monitoring program and conducting relevant analyses are crucial for ensuring the system operates well. The objectives include calibrating online instruments to ensure data accuracy; assisting in daily process control and operation to maintain system stability; promptly identifying and analyzing disturbances and issues to reduce fault risks; evaluating and optimizing system performance to enhance desulfurization efficiency; establishing initial characteristic and performance data for subsequent comparative analysis; and monitoring wastewater and by-products to ensure compliance with environmental standards. Chemical

Keywords

wet desulphurization system; chemical analysis; importance

在湿法脱硫系统中化学分析的重要性

路建军

国家能源集团山西电力有限公司太原第一热电厂，中国·山西 太原 030000

摘 要

在湿法脱硫（FGD）系统运行中，化学分析意义重大。热态调试及正常运转时，建立化学分析监测程序并开展相关分析，是保障系统良好运行的关键。其目的涵盖校验在线仪表，确保数据精准；辅助日常工艺控制与运行，维持系统稳定；及时确定并分析干扰及问题，降低故障风险；评价与优化系统性能，提升脱硫效率；建立初始特性与性能数据，便于后续对比分析；监测废水和副产品，保证符合环保标准。化学分析为FGD系统稳定、高效、环保运行提供了有力支撑。

关键词

湿法脱硫系统；化学分析；重要性

1 FGD 化学分析可分为四类

1.1 运行和控制工艺系统的常规分析

这类分析的主要目的是校验在线运行仪表，为工艺控制和运行提供快速的反馈，例如吸收塔 PH 计，密度计，料位计，液位计等。如果使用了增强性能的添加剂，那么要增加添加剂的浓度。这类分析取决于工艺和参数的变动情况，一般一天或一周分析数次 [1]。

1.2 监测 FGD 系统性能的日常分析

这类分析监测吸收塔和其他辅助系统如石灰石浆液的制备，真空脱水机系统等。目的是确定他们是否符合设计性能以及当 fgd 系统性能发生变化或恶化时较早得到提示。例如：1 固相分析可以确定吸收剂的利用率和亚硫酸根离子的

氧化程度；2 液相分析可以确定石膏浆液的相对饱和度和几种重要可溶物潜在的结垢情况，3 可溶性离子如硫酸根离子，氯离子，镁离子钙离子的液相分析可以评价液相二氧化硫的吸收能力和潜在的腐蚀情况等 [2]。

监控 FGD 工艺辅助系统的分析例子包括石灰石粒径分布，脱水机给浆含固量，滤饼含固量等。准确的分析和分析频率取决于 FGD 系统，工艺变量和监测的目的，这类分析的最大特点是在整个 FGD 系统运行寿命里是例行分析，每天，2 次每周、一次。

1.3 评价 FGD 工艺性能、说明 FGD 系统工艺特性及进行 FGD 工艺性能优化的分析

这类分析是为了进一步地评价和说明 FGD 系统工艺特性、通常在 FGD 系统启动时和最初的性能测试阶段进行，它提供了基本的性能和工艺特征信息。这类分析可以帮助确定和解决工艺问题。对 FGD 工艺进行优化，包括吸收塔浆液，工艺水、石灰石、石膏副产品、脱硫废水等各种成分的分析 [3]。

【作者简介】路建军（1975-），男，中国山西太原人，本科，工程师，从事除灰脱硫运行优化研究。

1.4 监测废水和副产品是否符合环保要求, 分析频率可能是每天、每季度或每年

在FGD系统运行中对吸收剂、各种浆液及石膏成分等进行必要的分析是十分重要的工作, 它可以帮助运行人员及时判断FGD系统的运行状态是否正常, 找出许多问题如脱硫率下降, 管道堵塞, 管道磨损等原因, 并及时正确地调整各个运行参数, 从而使FGD系统在较优的状态下运行, 达到设计要求。另外, 对石灰石旋流器和石膏旋流器的底流、溢流的含固量做大量分析以校验仪表及调整运行参数。

2 化学分析的作用

在使用FGD系统的早期, 化学功能和机械功能经常被分离开, 甚至到现在, fgd的化学分析是由实验室人员定期检验pH值和取样分析, 很少有人会结合脱硫系统运行现状对化学分析结果详细分析, 从而对系统进行针对性的操作[4]。FGD系统的管理人员及运行和检修人员把注意力大部分集中在机械问题上, 如清理堵塞的喷嘴、管线及塔壁的结垢, 除雾器堵塞, 更换、修补腐蚀的箱罐的防腐涂层, 泄露的浆液管线。殊不知, 化学分析是解决许多严重机械问题的根本, 许多严重的机械问题都可以通过化学分析的结果来进行预防, 通过调整FGD运行参数, 可以解决吸收塔和除雾器结垢、石灰石吸收剂利用率低; 脱硫效率低及系统的腐蚀问题。可提高FGD系统可靠性和安全性, 并节省运行和检修费用

2023年11月, 榆次电厂1号炉脱硫系统石膏浆液密度异常升高, pH值下降到4.5, 一开始怀疑石膏旋流器出力不够, 加装一台石膏旋流器, 密度也降不下来, 又更换口径更小的旋流子, 效果也不明显, 通过抛浆后密度降下来, 过两天密度又升高。最高达到 1204kg/m^3 , 通过对吸收塔浆液化验, 发现氯离子达到 20000mg/l , 溶液中的 Cl^- 离子具有排斥 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 根离子的作用, 从而影响 SO_2 的溶解(物理吸收)和反应(化学吸收)的进行, 这样在整个 SO_2 的吸收过程中产生“瓶颈”, 从而影响脱硫效率。

2.1 氯对FGD系统的影响

①能引起金属的孔蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀及选择性腐蚀。特别当其浓度富集到一定程度后, 会严重影响系统的运行经济性、可靠性和使用寿命。

②抑制吸收塔内物理和化学反应过程, 改变吸收浆液的pH值(水解作用), 影响 SO_2 吸收的传质过程, 降低 SO_2 的去除率。

③脱硫剂的消耗量随氯化物浓度的增高而增大, 同时, 氯化物抑制吸收剂的溶解。

④氯化物会引起后续石膏脱水困难, 导致成品石膏中含水量增大(一般要求石膏含水量 $<10\%$)。

⑤吸收浆液中氯化物浓度增高, 引起石膏中剩余的脱硫剂 CaCO_3 , 量增大一般要求石膏中过剩 CaCO_3 含量不大

于3%

2.2 吸收塔密度大的原因

一是由于系统采用过滤水制浆, 由于脱水机脱水后的过滤水又打回湿式球磨机制浆, 这样溶液中的可溶物又随石灰浆液回到吸收塔中, 造成吸收塔浆液中可溶物富集, 从而使吸收塔密度间接升高。

二是通过对石灰石采样分析, 发现镁离子超标严重, 同时石料中黄土含量比较大, 由于镁盐极易溶于水。

三是脱硫废水系统由于药品不合适, 停运半个月, 造成废水没有外排。

四是炉除尘器效果不好, 有大量粉尘进入吸收塔, 使吸收塔浆液中, 不溶物增加, 同时灰尘中的三氧化二铝会在酸性溶液中溶解, 生成铝离子, 和浆液中的氟离子发生化学反应, 判断浆液中是否有铝离子的快速方法可以取少量吸收塔浆液澄清液, 加入适量氢氧化钠溶液, 有絮状沉淀出现, 再加入过量氢氧化钠溶液, 沉淀消失, 这时沉淀又溶解, 可以判断溶液中有铝离子, 同时和除尘运行加强沟通, 当电除尘参数不正常时, 加强沟通, 及时调整运行参数

铝离子和F离子对FGD系统可能发生的最大影响是“氟化铝致盲”现象, 即电除尘后飞灰、石灰石粉及工艺水中的氟和铝含量较高时, 会在吸收塔浆池内发生复杂的反应, 生成氟化铝整合物 AlF_n (n一般在2~4摩尔/L之间)。该络合物吸附在石灰石颗粒表面, 极大地阻碍石灰石的溶解和反应, 使其化学活性严重降低, 导致石灰石调节pH值的能力下降, 脱硫率降低, 石膏中的残余 CaCO_3 , 含量增加, 石膏晶体颗粒粒径变小, 并随着液相中F和 Al^{3+} 离子浓度的增加, 负面影响加剧。它们单独存在时对石灰石的活性影响不大, 但当它们共存时, 较小浓度下活性就急剧下降, 因此运行中应尽量降低飞灰含量/适当增大废水排放[5]。

由化学平衡方程计算和实验室的结果表明, 当吸收液的pH值控制在5.0以内, 液相中 AlF_3 是主要的成分, 其次是 AlF 和 AlF_2 , 游离状态存在的F和Al几乎为零, 此时没有固态 CaF_2 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 产生; 当pH值高于5.0时, 液相中 AlF 、和 AlF' 等急剧下降几乎全部为固态 CaF_2 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 因此, 湿法FGD系统可通过提高吸收液pH值来分解 AlF_n , 从而消除其对FGD操作带来的不利影响。

2.3 解决办法

一用透明的量筒取500ML石膏浆液, 静置半小时, 如果浆液快速沉淀, 看有无分层, 如果有分层说明浆液品质高, 脱水效果好, 抽取100ml量筒中的澄清液, 用蒸发的方法取得溶液中的可溶物。

通过测试可以得出吸收塔密度虚高的根本原因是一脱硫废水系统停运一段时间浆液中的可溶物富集造成的, 可溶物主要包括氯化钙及硫酸镁等, 这两种盐极易溶于水, 石料中氧化镁含量高。严把石料质量关, 使石料中氧化钙含量大于90%, 氧化镁含量在脱硫废水系统投运后一段时间后,

吸收塔浆液密度逐渐恢复正常。通过这个教训,在以后得脱硫系统运行中可以有两种应急办法处理 1 由于电厂的过滤水箱来水包括滤布滤饼冲洗水,废水旋流器底流,及脱水机过滤水,溶液中固体含量高,不能直接外排,可以通过从真空皮带机汽水分离器出口管处加装旁路(带阀门),把过滤水不经过过滤水箱直接外排(此处的过滤水中固体含量低),同时用工艺水代替过滤水制浆,这样就可以把系统中的可溶物排出系统。二可以把三分之一的吸收塔浆液用石膏排出泵临时打到事故浆液箱,在事故浆液箱 5 到 5.5 米处安装外排口,当浆液置换到事故浆液箱后,停止搅拌器运行,使浆液进行沉淀,上清液通过外排口排出,然后再补充外排废水相同量的工艺水,通过事故返回泵打回吸收塔。

3 当前湿法脱硫系统中化学分析存在的问题

3.1 分析方法与设备局限性

部分企业采用的化学分析方法较为传统,操作繁琐,分析周期长,无法满足实时监测的需求。例如,一些企业仍使用滴定法测定浆液中碳酸钙含量,该方法耗时长,且受人为操作因素影响较大,分析结果准确性和重复性较差。同时,部分化学分析设备老化、精度不足,难以精确检测微量成分,影响数据的可靠性。

3.2 人员专业素质不足

化学分析工作需要专业的技术人员操作,但目前部分企业从事化学分析的人员专业知识欠缺,对分析方法和设备的操作不熟练,容易出现操作失误,导致分析结果偏差。此外,一些人员缺乏对化学分析数据的综合分析能力,无法从数据中准确判断系统运行状况,不能为系统优化提供有效建议。

3.3 数据管理与应用不充分

企业虽然进行了大量的化学分析工作,但对分析数据的管理和应用不够重视。数据记录不规范、存储分散,缺乏有效的数据整合和分析平台,导致数据利用率低。无法通过对历史数据的分析总结系统运行规律,难以实现对系统的预测性维护和优化调控。

4 优化湿法脱硫系统中化学分析的策略

4.1 改进分析方法与设备

传统化学分析方法与陈旧设备已难以满足湿法脱硫系统高效运行需求,改进分析方法与设备迫在眉睫。在分析方法上,应积极引入先进的仪器分析技术,替代耗时且误差大的传统化学分析法。例如,用离子色谱法替代滴定法测定脱

硫废水中的阴离子浓度,不仅分析速度大幅提升,还能同时测定多种离子,显著提高分析效率与准确性;采用 X 射线荧光光谱法(XRF)快速测定石灰石粉中碳酸钙及杂质含量,可在短时间内获取全面成分信息,为原料品质把控提供即时数据支持;设备方面,大力推广在线分析仪器的应用。在吸收塔系统安装在线 pH 计、氧化还原电位(ORP)仪,实时监测浆液酸碱度与氧化还原状态,及时调整运行参数;配置激光粒度分析仪,在线监测石灰石粉和石膏晶体的粒度分布,优化浆液制备与石膏脱水工艺。此外,引入傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、质谱仪等高端分析设备,实现对痕量物质和复杂成分的精准检测,助力深入研究脱硫过程中的化学反应机理。同时,建立设备定期维护与校准机制,利用物联网技术对设备运行状态进行远程监控,确保分析设备稳定可靠运行,为湿法脱硫系统的精准调控与优化运行筑牢技术根基。

4.2 加强人员培训与管理

加强对化学分析人员的专业培训,定期组织理论知识和实操技能培训,提高人员的专业素质和操作水平。培训内容包括化学分析原理、仪器操作、数据处理等方面。建立完善的考核机制,对分析人员进行定期考核,确保其能够熟练掌握分析技能,准确完成分析工作。同时,鼓励员工参加行业交流活动,学习先进的分析技术和经验。

4.3 完善数据管理与应用体系

建立化学分析数据管理平台,对数据进行集中存储、管理和分析。规范数据记录格式,确保数据的完整性和准确性。利用大数据分析技术,对历史数据进行深度挖掘,分析系统运行规律,建立数学模型,实现对系统运行状态的预测和优化。例如,通过分析不同工况下的化学分析数据,建立脱硫效率与各参数之间的关系模型,为系统运行参数的调整提供科学依据。

参考文献

- [1] 水玉蝶.燃煤电厂湿法脱硫系统中痕量元素的迁移分布规律及环境效应[D].安徽:中国科学技术大学,2023.
- [2] 李乃霞,韩飞,刘翠甜.钙基脱硫灰在石灰石-石膏湿法脱硫系统中的应用[J].烧结球团,2024,49(1):113-118.
- [3] 徐贤.燃煤电厂湿法脱硫系统在线离线协同运行优化研究[D].华北电力大学,华北电力大学(保定),2022.
- [4] 张锦航,乔宗良,司凤琪,等.火电厂湿法烟气脱硫系统特性分析及故障仿真[J].发电设备,2022,36(5):322-327.
- [5] 杨志忠,吕丽丹,孔晓玲,等.高硫煤烟气湿法脱硫氧化空气风机设计技术经济分析[J].东方电气评论,2023,37(2):61-66.