

Wet FGD pH Value Analysis and Control Methods Study

Weimin Zhou, Shuheng Sheng, Wei Xin, Fuxing Wang

Department of Thermal, SINOPEC Tianjin Branch Corporation, Tianjin
Email: zhouweimin.tjsh@sinopec.com

Received: Jan. 6th, 2015; accepted: Jan. 20th, 2015; published: Jan. 26th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

During limestone-gypsum wet FGD, pH value of the slurry is an important control parameter that affects the performance of the desulfurization system. By analyzing the pH value of the influencing factors, it can define the reasonable installation location of the pH value, based on the operating characteristics of discharge pump to optimize the operation mode and analyse the limestone slurry flow control ways. Selecting feedforward-feedback control system mode can ensure the slurry pH measurement accuracy and consistency and achieve desulfurization unit for long, continuous and efficient operation.

Keywords

Wet FGD, pH Value, Discharge Pump, Limestone Slurry Flow

湿法烟气脱硫pH值分析及控制方法研究

周伟民, 盛书衡, 忻 伟, 王富兴

中国石油化工股份有限公司天津分公司热电部, 天津
Email: zhouweimin.tjsh@sinopec.com

收稿日期: 2015年1月6日; 录用日期: 2015年1月20日; 发布日期: 2015年1月26日

摘要

在石灰石-石膏湿法烟气脱硫中，浆液pH值是影响脱硫系统性能的重要控制参数，本文通过对影响pH值的因素进行分析总结，确定pH计的合理安装位置，并根据排浆泵运行特点对其运行方式进行优化，同时对石灰石浆液流量控制方式进行分析，选择前馈-反馈控制系统方式，保证浆液pH值测量的准确性和一致性，达到脱硫装置长时间、连续和高效运行。

关键词

湿法脱硫，pH值，排浆泵，石灰石浆液流量

1. 引言

目前，烟气脱硫技术一般分为湿法、干法和半干法。石灰石-石膏湿法烟气脱硫以技术成熟、脱硫效率高、吸收剂廉价易得、煤种适应范围宽、对负荷变化的适应性强(适应30%~100%的负荷变化) [1]，并有较大幅度降低工程造价的可能性等显著优点成为世界上最成熟、应用最广泛的烟气脱硫工艺。该工艺脱硫效率可以达到95%以上，因此在我国大、中型火电机组上广泛采用。

脱硫效率的主要影响因素有吸收温度、脱硫剂品质、粒度、液气比(L/G)、钙硫比(Ca/S)、浆液pH值、烟气流速和温度、烟气中的氧含量、浆池的持液量、石膏过饱和度等。对于采用特定工艺的石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置，当其它影响因素在一定设计参数范围内，脱硫塔浆液pH值成为影响脱硫效率最重要的控制参数，只有选择合适的pH值，脱硫系统才能达到最佳的运行效果[2]。由于石灰石浆液进塔流量是影响浆液pH值的最重要因素。因此，控制石灰石浆液的流量，并根据脱硫塔浆液pH值实时调整石灰石的加入量，是脱硫系统长时间、连续和高效运行的重要保证。

本文结合天津石化热电部2×410 t/h煤粉炉增设烟气脱硫项目，对脱硫塔中石膏浆液的pH值进行分析，提出合理的调节石灰石浆液进塔流量的方式和pH计安装位置，并优化排浆泵运行方式，降低系统能耗，提高脱硫效率，保证脱硫系统适合锅炉负荷的变化，并达到节能和提效的目的。

2. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺

2.1. 工艺原理

石灰石-石膏湿法烟气脱硫是以石灰石浆液作为吸收剂，通过石灰石浆液在脱硫塔内对锅炉烟气进行洗涤，并发生反应，以除去烟气中的二氧化硫，反应生成的亚硫酸钙通过强制氧化生成石膏，净化后的烟气达标并排至大气。

其工艺原理的实质，首先是 SO_2 溶解于水发生一系列电离，建立 SO_2 - HSO_3^- - SO_3^{2-} - H^+ 之间的平衡。随着石灰石浆液的加入，这一平衡被打破，不但中和了 H^+ ，还为生成石膏提供了 Ca^{2+} 。在适宜条件下，石膏不断析出，石灰石继续溶解， SO_2 连续不断的被吸收，烟气得以净化[3]。

2.2. 项目概况

中石化天津分公司热电部有2台410 t/h煤粉锅炉，单台锅炉出口烟气量为469,915 Nm^3/h ，烟气中二氧化硫含量为1142 mg/Nm^3 ，不满足天津市《锅炉大气污染物排放标准》的排放要求，因此增设两套石灰石-石膏湿法脱硫装置。锅炉烟气经过脱硫后，烟气中二氧化硫设计含量小于100 mg/Nm^3 ，实际运行

小于 71 mg/Nm^3 ，满足环保要求。

本工程采用航天部第十一研究院与燕化公司共同研发、具有自主知识产权并已获得国家专利的 AFGD 气动脱硫技术，以石灰石粉料(细度 325 目，通过率 95%)作为脱硫剂，副产品石膏经过脱水后含水率小于 10%。由于脱硫塔采用了独特的气动脱硫单元，液气比大大降低($L/G = 6$)，并降低了脱硫剂石灰石的消耗(钙硫比 $\text{Ca/S} = 1.03$)。脱硫塔进口烟气温度为 130°C ，烟气中氧含量为 5.46%，经过脱硫浆液的洗涤，并根据系统水平衡，石膏浆液的运行温度为 49°C 。

3. pH 值控制范围分析

脱硫塔浆液吸收二氧化硫是物理化学反应，根据反应机理，吸收浆液 pH 值越高，传质系数越大， SO_2 的反应速率越大， SO_2 吸收的越充分，但过高的 pH 值会使石灰石颗粒表面的 CaCO_3 和 CaSO_3 结晶，降低脱硫剂的表面活性，由此降低的 CaCO_3 的利用率。同时化学反应产生的 CaSO_3 在脱硫塔储浆段的溶解度很低，容易达到过饱和状态而发生结垢现象，堵塞脱硫塔及其它附属设备，影响整个脱硫系统的经济运行[4]。不同浆液 pH 值，脱硫塔浆液的 HSO_3^- 和 SO_3^{2-} 离子所占的体积分数不同，它们的关系如图 1。

由图 1 可以看出，当 pH 值处于 4.8~5.6 之间时， HSO_3^- 的体积分数很高，说明脱硫产物主要是亚硫酸氢钙，其溶解度远大于亚硫酸钙的溶解度，从而降低了过饱和结垢的程度，pH 值在该区间内，有利于整个脱硫系统的正常运行。

确定脱硫塔浆液 pH 值时，还需考虑石灰石溶解的最高 pH 值和 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 系统中主要化学反应过程以及 25°C 下与其有关的常数[5]。综合分析 pH 值的有利运行区间和 CaCO_3 的溶解度 pH 值，认为该脱硫系统的操作 pH 值应控制在 4.8~5.48 之间有利于 SO_2 的吸收和 CaCO_3 的溶解。

烟气和石膏浆液的平衡温度对实际运行中 pH 值的选择有一定的影响，由于上述的理论 pH 值是在 25°C 下确定的，本工程实际运行温度为 49°C ，由于温度的升高，吸收液面上 SO_2 的平衡压力升高，不利于气液的传质，造成脱硫效率降低，因此实际运行中 pH 值控制在 5.4~5.8 之间。

4. pH 值控制方法

pH 值的合理控制对脱硫效率具有重要作用，其影响整个脱硫系统运行的经济性和安全性。一般情况下，石灰石 - 石膏湿法脱硫系统中安装 1 台 pH 计。从上文可知，应该将脱硫塔浆液 pH 值控制在 5.4~5.8 之间，通过测量值与设定值的比较来控制石灰石浆液的加入量，因此，pH 值的测量精确度至关重要。

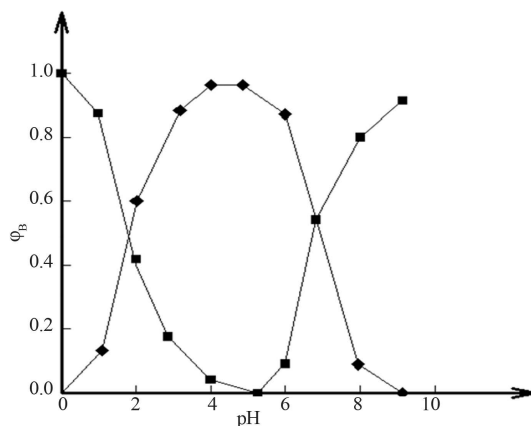


Figure 1. The relationship between the volume fraction of ions and pH in solution

图 1. 溶液中离子体积分数与 pH 值的关系

4.1. pH 计的安装位置及安装效果对比

石灰石-石膏湿法烟气脱硫中，通常选择电化学原理的一体化电极 pH 计。在工程实践中将该仪表安装在旁路管道上，两端有切断阀并带有冲洗水管路，在 pH 计测量值出现波动时，可先进行水冲洗来确定管路是否堵塞，水冲洗后，pH 计仍不能进行正常工作时，关闭进、出口阀门，对仪表进行修复或更换，此时脱硫系统仍能正常运行。

pH 计通常的安装位置见图 2。

位置①是将 pH 计安装在石膏排浆泵的出口位置，与浆液密度计串接。当石膏密度未达到设定值时，浆液返回脱硫塔，当石膏密度达到设定值时，关闭返回脱硫塔管路，浆液进入石膏脱水系统。

位置②是将 pH 计安装在脱硫塔本体上，为防止浆液堵塞管道，pH 计管道与塔体之间角度大于 45°，当浆液密度达到设定值时，浆液送至石膏脱水系统。

位置③是将 pH 计安装在循环泵出口管道上，并与密度计串接，严格控制循环浆液的 pH 值，当石膏浆液密度未达到设定值时，石膏排浆泵不运行，当密度达到设定值时，开启排浆泵，石膏进入脱水系统。

对三个 pH 计安装位置的比较，位置②和③在脱硫塔内石膏浆液的密度未达到设定密度值时，排浆泵不需要运行，排浆泵的运行能耗降低了 2/3，但由于受到塔内石膏浆液的流动性及石灰石浆液的加入位置的影响，pH 值测量的准确性和一致性受到较大的影响，不利于脱硫系统的连续运行，而在位置①中，石膏浆液始终处于流动状态，不但有利于对塔内石膏浆液 pH 变化的实时监测，而且克服了因脱硫塔浆液池的大容量造成的 pH 值测量的非线性和迟滞性等问题，因此采用位置①作为 pH 计的安装位置，才能保证 pH 计测量值的准确性。

在选用位置①作为 pH 计布置方式时，需要优化排浆泵的运行方式来降低系统能耗，并减少该布置位置对系统的不利影响。

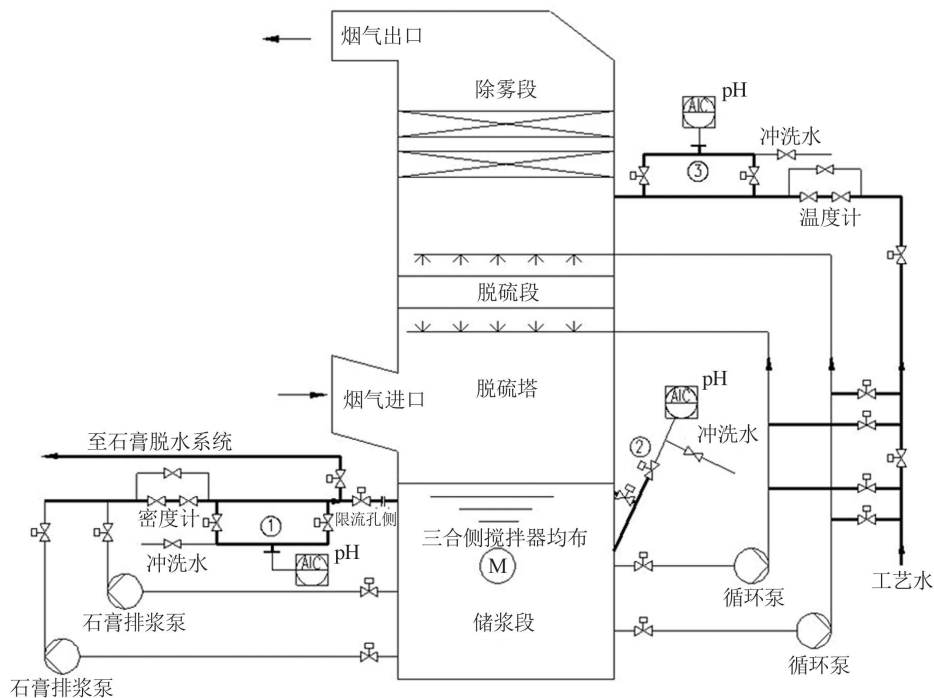


Figure 2. The installation location map of PH meter in desulfurization system (①、② and ③ represent different installation location)

图 2. 脱硫系统 pH 计安装位置图(①、②、③表示不同的安装位置)

4.2. 排浆泵运行方式分析及优化

1) 排浆泵运行方式的分析

排浆泵选型为在脱硫系统 BMCR 运行工况下确定的, 一般选择工频电机。对于安装在位置①的 pH 计布置形式, 最大的问题就是由于排浆泵连续运行造成的能耗增加以及在返塔管路运行时, 排浆泵电机超功率运行对电机的不利影响, 因此需要在泵的出口返塔管路上安装节流孔板来增加管路阻力。在脱硫装置中, 浆液对管路的冲刷、腐蚀较严重, 需采用陶瓷孔板, 才能保证长时间、连续的运行。

2) 排浆泵运行方式优化

改变离心泵特性曲线的方式包括: 出口阀调节, 旁路调节, 转数调节, 切割叶轮外径等方式, 根据脱硫装置中石膏浆液的特性和排浆泵的运行方式, 采用变频调速的方式不但降低脱硫系统的能耗, 而且完全满足 pH 计对脱硫浆液流动性的要求。

在排浆至石膏后处理系统时, 排浆泵采用工频运行, 同时可以根据脱硫系统的负荷对流量进行调整。在浆液返回脱硫塔时, 由于系统管路阻力大大降低, 根据整个管路系统压降的最高要求, 将排浆泵的流量调整至合理的范围, 不但完全保证 pH 值测量的准确性, 而且降低了排浆泵的运行能耗。

在本工程中, 根据石膏浆液生成量及系统物料平衡, 排浆泵的参数(流量 $30 \text{ m}^3/\text{h}$, 扬程 50 m , 功率 22 kW)采用工频电机, 在泵不外排浆液的工况下, 浆液返塔管路上孔板磨损严重, 并造成电机超功率运行而发生损毁。改为变频电机后, 排浆泵出口需要的扬程为 15 m , 根据功率、扬程和转速之间的关系, 此时泵的运行功率仅为电机轴功率的 30% , 而且管路上可以不用孔板, 进一步保证装置的长时间连续运行。

4.3. 石灰石浆液入塔流量控制方法

4.3.1. 浆液流量控制方式

脱硫塔浆液 pH 值作为脱硫系统主控制回路, 需要严格控制在一定的范围之内, 而石灰石浆液加入量作为副控制回路, 由石膏浆液流量设定值(为主回路的输出值)和测量值之间的控制。根据离心泵出口流量调节方式, 可采用调节阀调节和供浆泵变频调节方式。

4.3.2. 控制方式比较

调节阀控制入塔石灰石浆液流量的方案是采用串级前馈-反馈控制系统[6], 该调节方式能有效的克服石灰浆液流量、浓度等内扰因素的影响, 但克服烟气量、二氧化硫浓度等外扰能力较差, 尤其是烟气的扰动。而且调节阀对整个过程控制系统的质量有较大影响, 必须选择适合石灰石浆液的、具有耐磨和耐腐蚀的阀门, 阀门动作死区不宜过大, 同时阀门流量曲线能够较好的满足调节要求。

采用变频调节是通过控制烟气和石灰石流量的比值来调整脱硫塔浆液的 pH 值。根据变频调节中泵的出口流量、压力与转速之间的关系, 当系统进口烟气中二氧化硫含量发生变化, 尤其是二氧化硫含量远小于设计值时, 压力降低较快, 不满足系统的使用要求; 而当变频泵变速过大时会造成泵的效率大大降低, 超出泵的比例定律范围, 对控制脱硫塔浆液 pH 值稳定性造成不利影响。当石灰石浆液流量降低时, 石灰石浆液在管路中流速降低, 无法达到流速要求, 造成石灰石浆液中固体颗粒的沉积, 堵塞管道。

对以上两种控制方案进行比较, 由于石灰石排浆泵变频调节对脱硫系统负荷适应性差, 且会发生管路堵塞等问题, 不建议采用。而采用调节阀调节时, 只要选择合适的调节阀形式和石灰石浆液管道系统安装方式, 将影响调节阀控制的参数作为调节阀开度的前馈信号置于其控制系统中, 降低烟气量和烟气中二氧化硫含量对调节阀控制的影响, 此方案能够稳定运行。

4.3.3. 供浆控制方案及管路设计

1) 控制方式概述

在石灰石浆液入塔管道上安装调节阀组，阀组之前设置流量计，石灰石粉料与装置回用水在制浆罐中充分混合，浆液浓度未达到设定值时，石灰石浆液通过返回管路回流至制浆罐，当浆液密度符合要求时，通过调节阀组送至脱硫塔循环泵入口管道，随石灰石浆液送至脱硫塔喷淋层，由浆液喷嘴喷出与烟气混合，并在脱硫塔脱硫段发生反应，除去烟气中的二氧化硫(图 3)。

石灰石浆液控制阀采用串级前馈-反馈控制系统，即脱硫塔石膏浆液 pH 值作为主控制回路，控制石灰石浆液调节阀的开度，从而使脱硫塔内石膏浆液 pH 值等于设定值。浆液 pH 值控制在一定的范围之内，为及时反映脱硫效果，将脱硫塔出口烟气 SO₂ 浓度信号送至副调节器，作为一个前馈信号，及时修正 pH 值控制参数。

2) 调节阀形式选择

根据系统水平衡，在石灰石-石膏烟气脱硫系统中，石灰石浆液由废水制备，石灰石粉料及所含杂质硬度较高，选用的调节阀应具有耐磨、耐腐蚀性。通常选用阀体为双相钢材质，阀门的过流部件采用陶瓷或衬陶瓷材质。

不同的调节阀结构有其固有的流量特征，阀门的有效流通面积随阀门开度的变化而变化。在脱硫系统中，随锅炉负荷及燃料变化，石灰石浆液的会有较大范围的变化，为补充由于阀门压降随流量变化的要求，选择等百分比特性阀门。

调节阀的口径需能通过最大的流量要求，同时最小开度不低于 15%，在设计流量下的相对开度为 70%，此时的阀门动态性能和调节品质最好。

3) 调节阀管路设计

为防止在脱硫装置备用情况下，石灰石浆液停留在管道中堵塞管路，将调节阀靠近脱硫塔布置，安装高度高于塔的正常液位高度 1 米，保证石灰石浆液不在管道中沉积。

石灰石浆液设有返回供浆罐管路，在装置热备用或石灰石浓度不满足要求的情况下，浆液始终处于

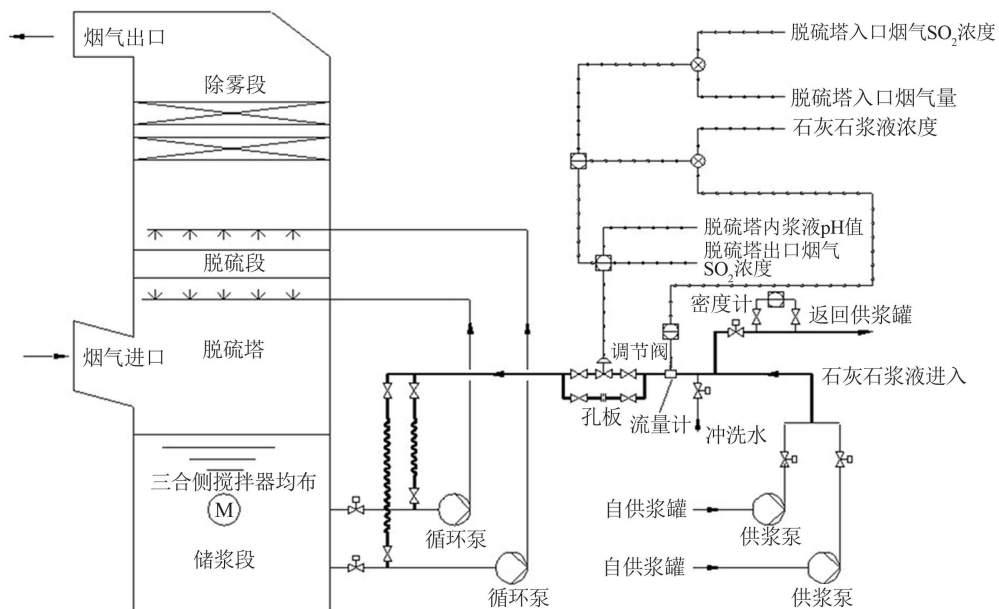


Figure 3. The control system of limestone slurry
图 3. 石灰石浆液控制系统

回流状态，为防止该管路堵塞，返回分支管路应靠近调节阀组。在确定回流管路的管径时，需严格计算管道阻力并保证浆液的流速。回流管路的阻力不能过大或过小，应在调节阀开度范围之内，其阻力与主管路阻力降相当。

5. 结论

脱硫塔浆液 pH 值是石灰石-石膏烟气脱硫装置最重要的控制参数，通过理论分析并结合实际工况，本工程中浆液 pH 值控制在 5.4~5.8 范围之内，可以保证系统长时间、连续稳定运行。通过合理布置 pH 计的安装位置并严格控制石灰石浆液入塔流量，可以将浆液 pH 值控制在一定范围之内，保证脱硫装置高效、长时间、经济运行。

1) 将 pH 计布置在排浆泵出口管路，可以增加通过 pH 计石膏浆液的流动性，克服脱硫塔浆液池的大容量造成的测量值的迟滞性、惯性和参数时变的非线性变化，是准确测量脱硫塔内浆液 pH 值的可靠保证；

2) 排浆泵采用变频电机可以大大降低泵的运行能耗，延长设备和管路的运行时间；

3) 采用调节阀调节方式和串级前馈-反馈控制系统，可以很好的降低系统的内扰和外扰的影响；

4) 选用合适的调节阀型式，优化阀门的安装方式可以保证石灰石浆液流量的准确的控制。

参考文献 (References)

- [1] 刘煜 (2005) 烟气脱硫系统的优化设计. *江苏机电工程*, **24**, 64-66.
- [2] 丁宁, 杨玉林, 王关晴等 (2009) 湿法烟气脱硫中脱硫效率影响因素及调节方法研究. *能源工程*, **2**, 39-41.
- [3] 杨颺 (2004) 二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程. 冶金工业出版社, 北京.
- [4] 钟秦 (2002) 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例. 北京化学工业出版社, 北京.
- [5] 孔华 (2001) 石灰石湿法烟气脱硫技术的实验和研究理论. 浙江大学机械与能源学院, 杭州.
- [6] 阎维平, 刘忠, 王春波 (2005) 电站燃煤锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置运行与控制. 中国电力出版社, 北京.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

