燃煤电厂烟气三氧化硫控制冷凝法测试分析

王凤阳,钟 犁,吕海生,韩立鹏,江建忠,肖 平 (中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司,北京 102209)

摘 要:为评估燃煤电厂烟气三氧化硫测试方法及更加深入的了解燃煤电厂生产过程中三氧化硫的 迁移转化规律,采用控制冷凝-离子色谱法对某燃煤电厂生产过程中烟气三氧化硫的浓度进行了采 样与分析。研究结果发现:①控制冷凝法采样过程中的过滤装置和螺旋离心管对采样准确性有重要 影响,控制冷凝法采样过程中宜采用撞击除尘与过滤除尘相结合的方式;采样过程中冷凝温度控制宜 实现实时调整,精确控制;②控制冷凝-离子色谱法采样溶液中含有的卤素离子部分反映采样误差大 小,可以根据其浓度相对高低来调整冷凝温度以降低采样误差;③ SCR 能够强烈氧化烟气中的二氧 化硫生成三氧化硫,其浓度升高约3倍,空预器对三氧化硫的去除效率约为86%。

关键词:燃煤电厂;烟气;三氧化硫;控制冷凝法;测试分析;迁移转化

中图分类号:TQ426;X773 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)04-0058-05 Detection of SO₃ in flue gas of coal-fired power plants with Controlled Cooling Method

Wang Fengyang, Zhong Li, Lyu Haisheng, Han Lipeng, Jiang Jianzhong, Xiao Ping

(Huaneng Clean Energy Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract: In order to evaluate the detection methods of SO_3 in flue gas of coal-fired power plants and the mitigation of SO_3 , this research conducted the determination of SO_3 concentrations in a power plant with Controlled Cooling Method. It is found that: ① the filtering equipment and the spiral centrifuge tube have significant influences on the sampling accuracy. The impacting and filtering dust collecting methods should be combined for sampling, and the cooling temperature should be adjusted in real time and accurately; ② the concentrations of halogens in the solutions after sampling with Controlled Cooling Methods can reflect the sampling error in some degree, and the cooling temperature should be adjusted according to the concentrations of halogens; ③ the SO_2 can be strongly oxidized to SO_3 by SCR catalyst, and the concentration of SO_3 increases for 3 times through SCR. The removal efficiency of Air Preheater for SO_3 can reach 86%.

Key words: coal-fired power plant; flue gas; sulphur trioxide; controlled cooling method; detection; mitigation

0 引 言

作为一种新兴污染物,燃煤电厂的三氧化硫 污染问题日益受到关注。燃煤电厂烟囱排烟中三 氧化硫质量浓度达到 18 mg/m³,烟气会产生明显 肉眼可见的蓝色,影响排烟透明度^[1-2]。此外,由 于三氧化硫会提高烟气的酸露点,在烟气降温后, 发生凝结,形成硫酸,对生产设备和管道产生腐 蚀,特别是空气预热器和尾部烟道^[3-4]。阐明燃煤 电厂三氧化硫的生成机制及在生产过程中的迁移 转化规律对于高效、低成本的实现三氧化硫的排 放控制和削减对生产设备的负面影响至关重要。 烟气中三氧化硫的浓度检测是后续工作的基础。 目前,烟气中三氧化硫的测试方法主要以异丙醇

基金项目:中国华能集团科技资助项目(HNKJ16-H21)

收稿日期:2017-05-15;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.04.009

作者简介:王凤阳(1989—),男,陕西宝鸡人,工程师,博士,从事燃煤烟气污染控制技术研究工作。E-mail:huan72wang@foxmail.com

引用格式:王凤阳,钟犁,吕海生,等. 燃煤电厂烟气三氧化硫控制冷凝法测试分析[J]. 洁净煤技术,2017,23(4):58-62.

Wang Fengyang, Zhong Li, Lyu Haisheng, et al. Detection of SO₃ in flue gas of coal-fired power plants with Controlled Cooling Method[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(4):58-62.

吸收法和控制冷凝法为主[5-8]。异丙醇吸收法以 高浓度异丙醇溶液(80%)作为吸收液,烟气在去 除颗粒物之后通过吸收液,其中的三氧化硫被吸 收,而二氧化硫则不发生氧化吸收,能够通过吸收 液^[9]。通过后续测定异丙醇吸收液中的硫酸根离 子浓度,能够计算得到烟气中的三氧化硫浓度。 但在实际操作中,烟气中的少部分二氧化硫会溶 解于吸收液中,在被氧化成为三氧化硫后对测试 结果产生影响^[7,10]。消除这一误差的主要方式是 对采样过后的吸收液通过氮气等惰性气体吹扫去 除其中的二氧化硫^[7]。控制冷凝法则是依靠可控 温度下离心力的作用来实现三氧化硫的分离捕 集^[11]。烟气在过滤颗粒物后进入螺旋离心管,烟 气在作旋转运动的过程中,由于离心力作用,三氧 化硫被捕集在螺旋离心管的管壁上,同时该离心 管通过水浴加热,控制温度在65~80℃,保证低 于酸露点而高于水蒸气和其他酸性气体的露点。 采样结束后,使用高纯水清洗螺旋离心管,通过测 定高纯水中的硫酸根离子浓度计算烟气中三氧化 硫的浓度。控制冷凝法是当前燃煤电厂烟气三氧 化硫的主要测试方法。研究普遍认为,烟气中的 三氧化硫主要来自于2部分[12-15]:锅炉炉膛内 0.5%~2%的二氧化硫转化生成三氧化硫、选择 性催化还原装置(SCR)催化 0.3%~2% 的二氧化 硫生成三氧化硫。可见,三氧化硫的测试环境包 含整个燃煤电厂生产流程。然而,当前国内外对 于燃煤电厂实际生产过程中的三氧化硫测试结果 还较少[16-19],对于控制冷凝法在实际测试过程中 相关具体技术问题的认识还不够深入。因此,本 文采用控制冷凝法对某燃煤电厂生产过程中不同 烟气环境条件下的三氧化硫浓度进行了测试,分 析了控制冷凝法所面临的技术问题,并提出了解 决建议。

1 测试情况

1.1 测试方法与设备

采用控制冷凝法对燃煤电厂烟气三氧化硫进 行采样。控制冷凝法的原理如图1所示。烟气首 先经过一个过滤器去除其中的颗粒物,随后进入 到伴热烟枪中被引出烟道,伴热烟枪温度维持在 180℃,以避免烟气中的成分,特别是三氧化硫在 烟枪中发生凝结,影响到测量结果。此后,烟气进 入螺旋离心管,烟气中的三氧化硫被捕集。螺旋 离心管长度为 500 mm。螺旋离心管通过水浴加 热,温度维持在 65 ~ 75 ℃。在螺旋离心管之后, 测试装置布置有两个 3%浓度的 H₂O₂ 吸收瓶吸收 烟气中的酸性气体等杂质,一个硅胶瓶以去除气 体中的水分,最后通过流量计和泵排入大气。采 样流量为 10 L/min。



Fig. 1 Sampling sequence of Controlled Cooling Method

在采样结束后,停止水浴加热,排空热水,取下 螺旋离心管,从烟气流经的反方向使用高纯水进行 冲洗,重复3次。将冲洗得到的溶液统一收集至容 器中,定容后保存在4℃下。本研究中采用离子色 谱对溶液中的硫酸根离子浓度进行分析,计算烟气 中三氧化硫浓度。

1.2 测试燃煤电厂和测试点位

在某燃煤电厂机组上选取了4个不同的测试 点位对烟气中三氧化硫浓度进行了采样分析。 该机组装机容量为360 MW,主要生产流程为燃 煤锅炉、省煤器、SCR、空预器、静电除尘器、石灰 石-石膏湿法脱硫塔。为了考察不同烟气环境下 控制冷凝法的测试效果,选取 SCR 前、SCR 后、空 预器后和除尘器后4个测试点位。考虑到 SCR 前代表了锅炉出口烟气三氧化硫浓度,反映了锅 炉内三氧化硫生成情况, SCR 后代表了 SCR 对二 氧化硫的催化效果,空预器后和除尘器后则反映 了空预器和除尘器对三氧化硫的捕集效果。4 个 测试点位烟气温度逐渐降低(350~140℃),可 以考察测试方法对采样烟气温度的适应性。此 外.4 个采样点中.SCR 前烟气中含有高浓度的氮 氧化物,而SCR后、空预器后和除尘器后的烟气 中氮氧化物浓度较低,且含有少量的氨,能够反 映烟气成分变化对测试方法的影响。最后,前3 个测试点位(SCR 前后和空预器后)烟气中含有 高浓度的颗粒物,而除尘后则含有微量的颗粒 物,能够反映测试方法对含有不同颗粒物浓度的 烟气的适应性。

2 测试结果与讨论

2.1 三氧化硫采样过程讨论

1) 过滤装置

烟气中三氧化硫的采样和测定针对气态三氧化 硫进行。如果烟气中含有颗粒物,在螺旋离心管中 将与三氧化硫一起被捕集在管壁当中,经过高纯水 清洗之后,进入到最后的溶液中。对颗粒物来说,这 相当于高纯水浸出,颗粒物表面含有的硫酸根基团 将进入溶液当中,对测定结果造成影响。因此,在测 定中需要先去除烟气中的颗粒物。在之前的研究 中,通常采用加热过滤器,处于伴热烟枪之后^[8],在 去除颗粒物的同时尽量避免对三氧化硫测试的影 响。本文采用刚玉材质的过滤器,并处于整套系统 的最前端,此时过滤器的温度即为烟气温度,满足本 研究的需要。但过滤器表面积存的飞灰将对烟气中 的三氧化硫发生吸附,且吸附随着飞灰层厚度的增 加而不断增加。因此,为了将采样误差控制在较小 的范围内,当采用过滤装置时,采样时间应适当缩 短,在采样后对过滤器及时清理。可以考虑将原有 的过滤装置更换为撞击器+过滤器组合方式,通过 前置撞击式除尘装置能够在尽可能去除颗粒物的同 时最大限度的降低对三氧化硫的影响。考虑到此时 温度远高于酸露点,三氧化硫表现为气态,撞击式除 尘器对三氧化硫影响很小。随后再采用过滤式除尘 装置,由于颗粒物浓度减小,过滤器表面飞灰层厚度 亦很小,对于三氧化硫的吸附作用受到了削弱,有助 于减小采样误差。

2) 螺旋离心管

烟气在流入螺旋离心管后,烟气中的三氧化硫 在离心力的作用下被捕集在管壁上。为了保证捕集 效果,气体在螺旋离心管中应该有足够的流速,以产 生较大的离心力,使烟气中的三氧化硫与螺旋离心 管发生碰撞,同时螺旋离心管的长度应该保证烟气 有足够长的停留时间以控制捕集效果。本文螺旋离 心管的长度大于 500 mm,气体的流速控制在 10 L/min。此外,为了将烟气温度控制在烟气酸露点 以下,且在烟气中水蒸气、酸性气体的露点之上,使 得三氧化硫与烟气发生分离,测试方法要求螺旋离 心管须通过水浴加热至 65~75℃。考虑到测试点 位不同,基本的测试环境亦不同,特别是烟气温度差 异较大。当烟气温度较高时,螺旋离心管温度上升, 此时,需要调节水浴温度以避免螺旋离心管温度过 高,当烟气温度较低时,螺旋离心管温度下降,此时 需要提高水浴温度。因此,在测试过程中,需要实际 测定螺旋离心管温度,以便控制在合理的范围内,这 可以通过调节水浴温度或者水浴流量来实现。

此外,由于控制冷凝法是依靠降温使得三氧化 硫形成硫酸雾被捕集,因此,在测试之前,螺旋离心 管必须经过彻底干燥,否则其管壁上存在的液态水 滴会对烟气中的酸性成分,特别是二氧化硫产生吸 收。被吸收的二氧化硫在后续过程中发生氧化,生 成硫酸根离子,将使测试结果产生误差。

2.2 离子色谱法分析结果

本文使用离子色谱法对控制冷凝法采样得到的 样品进行分析。图 2 以 SCR 入口处的采样溶液分 析结果为例展示了测试过程中的离子色谱分析谱 图。可见,在本研究实验条件下,高纯水清洗液中包 含的离子成分主要有氟离子、氯离子和硫酸根离子 3种。控制冷凝法的基本原理是通过控制采样温度 在烟气酸露点以下,使得烟气中的三氧化硫发生凝 结,形成硫酸雾,由于离心力的作用被捕集在螺旋离 心管的管壁。当采样温度控制较高时,三氧化硫无 法凝结捕集,而当采样温度较低时,除了三氧化硫凝 结形成硫酸雾以外,烟气中的水蒸气和酸性气体也 会发生凝结,形成雾滴,被螺旋离心管管壁捕集,雾 滴会使烟气中的二氧化硫发生溶解,形成亚硫酸溶 液,然后在氧气存在的情况下发生氧化,生成硫酸 根,对三氧化硫的测试结果造成影响。考虑到烟气 中 HF、HCl 等酸性气体在水中的溶解度远大 于 SO₂,因此,如果采样过程中水蒸气发生凝结,产 生雾滴,那么 HF、HCl 等酸性气体将被大量捕集,最 终得到的采样溶液中将含有较高浓度的氟离子和氯 离子。这说明,采样得到的清洗溶液中的氟离子、氯 离子等酸性气体的离子浓度能够在一定程度上作为 采样控制温度是否合适的标志,也从一个方面反映



了测试误差的大小。

但是,由于烟气环境复杂多变,酸性气体的含量 也不尽相同,使得烟气中水蒸气和酸性气体的凝结 温度和三氧化硫的凝结温度有可能发生接近,甚至 重叠,造成采样温度的准确控制困难,采样清洗溶液 中不可避免的会含有一些酸性气体离子。在这种情 况下,控制冷凝法的测定准确性会受到影响。此外, 由于并不能保证烟气中的卤素离子全部被捕集,因 此,这里测定的氟离子、氯离子等浓度并不能作为烟 气中 HF、HCI 浓度的计算依据。

2.3 燃煤电厂烟气三氧化硫迁移转化

测试得到的燃煤电厂4个不同采样点位烟气 三氧化硫浓度如图3所示。



Fig. 3 Detection results of SO_3 in the coal-fired power plant

SCR 前、SCR 后、空预器后和除尘器后烟气中 三氧化硫的浓度分别为 0.94、3.79、0.52 和。 0.56 mg/m³。可以看到, SCR 对于烟气中的三氧 化硫浓度影响很大。烟气中的二氧化硫在通 过 SCR 催化剂床层时,部分二氧化硫被催化氧化 成为三氧化硫,烟气中的三氧化硫浓度提高了大 约3倍。SCR催化剂中的钒元素对烟气中的二氧 化硫氧化起主要作用,钒元素含量越高,转化温度 越高,转化效率越高^[20]。因此,开发对二氧化硫低 催化氧化效率的 SCR 催化剂是实现三氧化硫控制 的重要途径。烟气在经过空预器时,约86%的三 氧化硫被去除。在空预器中,烟气温度不断下降, 气态三氧化硫发生冷凝,形成硫酸雾,且由于此时 烟气中含有大量的飞灰,在颗粒物参与的情况下, 三氧化硫形成的硫酸雾可能被颗粒物吸附,从而 提高了三氧化硫的冷凝效率。但是,被去除的三 氧化硫会黏附在空预器表面,一方面提高了飞灰 的黏附性,造成空预器表面积灰变得严重,影响传 热效率,另一方面,硫酸会对空预器表面产生腐 蚀,影响空预器的使用寿命。本文静电除尘器前

后的三氧化硫浓度并未发生明显变化,这可能是 由于三氧化硫浓度较低造成的。

3 结 论

 1)采样过程中的过滤装置和螺旋离心管对采 样准确性有重要影响,控制冷凝采样过程中宜采用 撞击除尘与过滤除尘相结合的方式,冷凝温度控制 宜实现实时调整,精确控制。

2)控制冷凝-离子色谱法采样溶液中含有的卤 素离子部分反映采样误差大小,可以根据其浓度相 对高低来调整冷凝温度以降低采样误差。

3) SCR 能够强烈氧化烟气中的二氧化硫生成 三氧化硫,其浓度升高约3倍,空预器对三氧化硫的 去除效率约为86%。目前控制冷凝法采样过程的 误差仍较大,有待进一步改进。

参考文献(References):

] 胡冬,王海刚,郭婷婷,等. 燃煤电厂烟气 SO₃ 控制技术的研究 及进展[J],科学技术与工程,2015,15(35):92-99.

Hu Dong, Wang Haigang, Guo Tingting, et al. Research and development of mitigating technology of so_3 in flue gas from coal power plants [J]. Science Technology and Engineering, 2015, 15(35): 92–99.

2] 蒋海涛,蔡兴飞,付玉玲,等. 燃煤电厂 SO₃ 形成、危害及控制 技术[J]. 发电设备,2013,27(5):366-368.

Jiang Haitao, Cai Xingfei, Fu Yuling, et al. Formation, harms and control technology of SO₃ from coal-fired power plants [J]. Power Equipment, 2013, 27(5): 366-368.

- [3] 罗汉成,潘卫国,丁红蕾,等. 燃煤锅炉烟气中 SO₃ 的产生机理及其控制技术[J]. 锅炉技术,2015,46(6):69-72.
 Luo Hancheng, Pan Weiguo, Ding Honglei, et al. The formation mechanism of SO₃ from coal-fired boiler flue gasand its control technology[J]. Boiler Technology,2015,46(6):69-72.
- [4] Cao Yan, Zhou Hongcang, Jiang Wu, et al. Studies of the fate of sulfur trioxide in coal-fired utility boilers based on modified selected condensation methods [J]. Environmental Science & Technology, 2010,44(9):3429.
- [5] 刘含笑,姚字平,郦建国,等. 燃煤电厂烟气中 SO₃ 生成、治理及测试技术研究[J]. 中国电力,2015,48(9):152-156.
 Liu Hanxiao, Yao Yuping, Li Jianguo, et al. Study on SO₃ Generation, control and testing technology for coal-fired power plants[J].
 Electric Power,2015,48(9):152-156.
- [6] 邵媛,徐劲松. 燃煤烟气 SO₃ 检测及控制技术探讨[J]. 东北电 力技术,2016,37(4):49-52.
 Shao Yuan, Xu Jinsong. Discussion on SO₃ detection and control technology in flue gas[J]. Northeast Electric Power Technology, 2016,37(4):49-52.
- [7] 赵瑞,刘毅,李延兵,等. 浅谈燃煤电站 SO3 检测方法及脱除策

略[J]. 神华科技,2015(5):62-66.

Zhao Rui, Liu Yi, Li Yanbing, et al. Review on the SO_3 detection method and removal strategy in coal-fired power plants [J]. Northwest Coal, 2015(5):62-66.

[8] 刘洋,范振兴,李紫龙. 燃煤电厂烟气中 SO₃ 的测试分析[J].
 中国资源综合利用,2016,34(4):49-51.

Liu Yang, Fan Zhenxing, Li Zilong. The detection and analysis of SO₃ content in coal-fired flue gas[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2016, 34(4); 49-51.

- [9] EPA Method 8, Determination of sulfuric acid mist and sulfur dioxide emissions from stationary sources [S].
- [10] Jaworowski R J, Mack S S. Evaluation of methods for measurement of SO₃/H₂SO₄ in flue gas[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1979, 29(1):43-46.
- [11] 肖雨亭,贾曼,徐莉,等.烟气中三氧化硫及硫酸雾滴的分析 方法[J].环境科技,2012,25(5):43-48.

Xiao Yuting, Jia Man, Xu Li, et al. The analytic method of sulfur trioxide and sulfuric acid mist in flue gas[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 25(5):43-48.

[12] 华卉. 燃煤烟气中 SO₃ 的生成及存在形态[J]. 山东化工, 2016,45(3):138-139.

Hua Hui. Formation and speciation of SO_3 from coal-fired power plants[J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(3):138-139.

- [13] Srivastava R K, Miller C A, Erickson C, et al. Emissions of sulfur trioxide from coal-fired power plants [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2004, 54(6):750.
- [14] Levy E K. Modeling of SO₃ formation process in coal-fired boilers[J]. Power, 2007, 25(1):58-59.
- [15] Peterson J, Jones A. SO₃ mitigation guide [R]. California, USA: Electric Power Research Institute, 1994;1-194.
- [16] 帅伟,李立,崔志敏,等.基于实测的超低排放燃煤电厂主要

(上接第57页)

- [18] Liu H, Wang C, Sun X, et al. Volatilization of arsenic in coal during isothermal oxy-fuel combustion [J]. 2015, 66 (12): 5079-5087.
- [19] Vostrikov A A, Dubov D Y, And S A P, et al. Combustion of coal particles in H₂O/O₂ supercritical fluid [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(13):4710-4716.
- [20] Jasieńko Hałat M, Kędzior K. Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide [J]. Carbon, 2005, 43 (5):944-953.
- [21] Martín-Gullón I, Asensio M, Font R, et al. Steam-activated carbons from a bituminous coal in a continuous multistage fluidized bed pilot plant[J]. Carbon, 1996, 34(12):1515-1520.

大气污染物排放特征与减排效益分析[J].中国电力,2015, 48(11):131-137.

Shuai Wei, Li li, Cui Zhimin, et al. Analysis of primary air pollutant emission characteristics and reduction efficiency for ultra-low emission coal-fired power plants based on actual measurement [J]. Electric Power, 2015, 48(11):131-137.

- [17] 陈瑶姬,孟炜,胡达清. 燃煤电厂烟气超低排放技术对三氧化
 硫脱除影响的研究[J]. 上海节能,2015(12):657-660.
 Chen Yaoji, Meng Wei, Hu Daqing. Research on coal-fired power plant flue gas ultra low emission technology influence on sulfur trioxide removal[J]. Shanghai Energy Conservation,2015(12):
- 657-660. [18] 滕农,张运宇,魏晗,等.石灰石/石膏湿法 FGD 装置除尘效率 和 SO₃ 脱除率探讨[J].电力科技与环保,2008,24(4):27-28.

Teng Nong, Zhang Yunyu, Wei Han, et al. Discussion on ash removal efficiency and sulfur trioxide removal efficiency of WFGD system[J]. Electric Power Environmental Protection, 2008, 24 (4):27-28.

9] 兰新生,苏长华,周易谦.石灰石/石膏湿法脱硫系统净烟气中 SO₃(硫酸雾)来源的讨论[J].电力科技与环保,2006,22 (6):34~36.

Lan Xinsheng, Su Changhua, Zhou Yiqian. Discussion on the source of Suifur trioxide (sulfuric acid mist) in flue gas streams after WFGD system [J]. Electric Power Environmental Protection, 2006, 22(6): 34-36.

[20] 王宏亮,薛建明,许月阳,等. 燃煤电站锅炉烟气中 SO₃ 的生成及控制[J]. 电力科技与环保,2014,30(5):17-20.

Wang Hongliang, Xue Jianming, Xu Yueyang, et al. Formation and control of SO_3 from coal-fired power plants [J]. Electric Power Environmental Protection, 2014, 30(5):17-20.

- ____
 - [22] Seames W S. An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 81(2):109-125.
 - [23] Seames W S, Wendt J O L. Partitioning of arsenic, selenium, and cadmium during the combustion of Pittsburgh and Illinois #6 coals in a self-sustained combustor[J]. Fuel Processing Technology, 2000,63(2/3):179-196.
 - [24] Mahuli S, Agnihotri R, Chauk S, et al. Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime[J]. Environ. Sci. Technol. ,1997,31(11): 3226-3231.
 - [25] 赵永椿. 煤燃烧矿物组合演化及其与重金属相互作用机制的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2008.
 Zhao Yongchun. Partition mechanism and interaction of minerals and trace elements during coal combustion [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology,2008.