

DOI: 10.19666/j.rlfed.202411253

典型碱基吸收剂对燃煤烟气中 SO_3 的 脱除性能实验

李泽华¹, 周俊波², 郭彦君², 王睿东¹, 李晓宇¹,
张鑫³, 李新奥³, 卿梦霞³

(1. 国家电投集团内蒙古白音华煤电有限公司坑口发电分公司, 内蒙古 锡林郭勒盟 026000;

2. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054;

3. 长沙理工大学能源与动力工程学院, 湖南 长沙 410114)

[摘要] 燃煤烟气中 SO_3 的生成与排放严重威胁着电厂的安全经济运行与大气环境。为此研究了钠基、钙基与镁基吸收剂对 SO_3 脱除性能, 以及 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CaO 3 种碱基吸收剂在不同运行工况下的 SO_3 脱除性能变化。结果表明: 在 SO_2 与 SO_3 共存条件下, 吸收剂均会优先与烟气中的 SO_3 发生反应, 各种吸收剂对 SO_3 的脱除效果从高到低顺序为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{MgO} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaO}$; 在一定实验条件下, 当吸收剂与 SO_2 化学当量比达 2:1 后, 所有吸收剂对 SO_3 的脱除效率均可达 80% 以上; 对 NaHCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 3 种吸收剂进行煅烧预处理后, 其对 SO_3 的脱除率略有提高; 反应温度、化学当量比和 SO_3 初始质量浓度等参数的增加均有利于吸收剂对 SO_3 的脱除, 而在适当范围内提高 H_2O 体积分数有利于吸收剂对 SO_3 的脱除; 吸收剂显著过量时, 外扩散是影响化学反应速率的主要控制步骤, 而吸收剂类型对其影响较小。

[关键词] 燃煤烟气; SO_3 ; 碱基吸收剂; 脱除性能

[引用本文格式] 李泽华, 周俊波, 郭彦君, 等. 典型碱基吸收剂对燃煤烟气中 SO_3 的脱除性能实验[J]. 热力发电, 2025, 54(9): 154-163. LI Zehua, ZHOU Junbo, GUO Yanjun, et al. Experiment on removal performance of SO_3 from coal-fired flue gas using typical base-type absorbents[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(9): 154-163.

Experiment on removal performance of SO_3 from coal-fired flue gas using typical base-type absorbents

LI Zehua¹, ZHOU Junbo², GUO Yanjun², WANG Ruidong¹, LI Xiaoyu¹,
ZHANG Xin³, LI Xin'ao³, QING Mengxia³

(1. State Power Investment Corporation Inner Mongolia Baiyinhua Coal Power Co., Ltd. Kengkou Power Generation Branch, Xilingol League 026000, China;

2. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

3. College of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: The formation and emission of SO_3 in coal-fired flue gas pose serious threats to both the safe and economical operation of power plants and the atmospheric environment. To solve this problem, the SO_3 removal performance of sodium-based, calcium-based and magnesium-based absorbents is investigated, and the performance variations of Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaO under different operating conditions are studied. The results indicate that, under the coexistence of SO_2 and SO_3 , the absorbents would react with SO_3 in the flue gas preferentially, and the effectiveness of SO_3 removal by various absorbents ranked from highest to lowest is as follows: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{MgO} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaO}$. Under certain experimental conditions, the SO_3

收稿日期: 2024-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52106131, 52476102)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (52106131, 52476102)

第一作者简介: 李泽华 (1979), 男, 高级工程师, 主要研究方向为能源高效清洁利用, lzh109@163.com。

通信作者简介: 卿梦霞 (1993), 女, 博士, 硕士生导师, 主要研究方向为燃烧及污染物控制、生物质以及固废等资源的高效热利用与转化, qingmx@csust.edu.cn。

removal efficiencies of all the absorbents could reach higher than 80% when the chemical equivalent ratio of absorbent to SO₂ reached 2:1. Pre-calcination treatment for the absorbents enhanced their pore structures, facilitating SO₃ diffusion into the absorbent and improving the SO₃ absorption efficiency. Increasing reaction temperature, chemical equivalent ratio, and initial SO₃ mass concentration can promote the SO₃ removal. Additionally, a moderate increase in H₂O volume fraction aided SO₃ removal. When the absorbent is significantly excessive, external diffusion is the main controlling step affecting the chemical reaction rate, while the type of absorbent has a relatively minor impact on it.

Key words: coal-fired flue gas; SO₃; base absorbents; removal performance

国内燃煤电厂烟气中的 NO_x、SO₂ 与颗粒物等常规污染物已实现超低排放, 但伴随燃烧与选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 脱硝过程衍生的污染物 SO₃ 尚未得到有效关注, 且其危害日益凸显, 是未来燃煤烟气污染物控制的重要方向之一^[1]。针对燃煤电厂烟气中 SO₃ 含量升高所带来的一系列问题, 寻找一种有效脱除 SO₃ 的方法显得尤为重要。

燃煤电厂现有的 SO₃ 脱除方法主要分为炉内控制技术与烟气中 SO₃ 脱除技术^[2-3]。炉内控制技术可通过改变燃烧条件控制 SO₃ 生成量, 或向炉内喷入钙基或镁基吸收剂以脱除炉内生成的 SO₃^[2]。目前, 此方法能将炉内生成的 SO₃ 在 SCR 装置之前脱除, 并使 SCR 脱硝系统处于低 SO₃ 含量工况下运行, 降低机组低负荷运行对脱硝系统的危害, 但脱硝过程中催化剂表面也存在 SO₂ 向 SO₃ 的催化氧化反应, 炉膛内高温喷射的碱基吸收剂难以作用于脱硝系统的尾部烟道内, 该方法难以控制此过程生成的 SO₃^[4]。烟气中 SO₃ 脱除技术包括低低温电除尘技术、湿法脱硫技术、湿式电除尘技术等物理脱除方法及碱基吸收剂喷射技术等化学脱除方法^[5-6]。其中, 物理脱除方法效果较好, 但无法解决 SO₃ 对脱硝除尘等设备的危害, 并会带来如何处理脱硫废水等后续问题, 且需较大占地面积与投资成本^[5]。碱基吸收剂喷射技术能在有效脱除 SO₃ 的同时减少其对锅炉尾部设备的腐蚀, 但该方法目前仍存在吸收剂利用率低、SO₃ 脱除效率不高等问题。

相对而言, 在现有的 SO₃ 控制技术中, 碱基喷射技术对已建成的燃煤电厂锅炉设备改动最小, 具有较高的可行性^[7]。但燃煤锅炉尾部烟道中不同位置的烟气温度变化显著, 且烟气组分复杂, 不同条件下碱基吸收剂对 SO₃ 的脱除性能存在较大差异^[8-10]。尽管前期已开展相关研究, 但相关实验数据仍难以完全支撑该技术在工程中的实际应用, 吸收剂用量、反应温度、反应速率等关键参数需进一步探究, 开展相关参数优化研究对该技术的发展与应用具有重要意义。

本文基于固定床反应实验系统, 研究了 6 种典型碱基吸收剂 (NaHCO₃、Na₂CO₃、Ca(OH)₂、CaO、Mg(OH)₂ 和 MgO) 的 SO₃ 脱除性能, 主要探究反应温度、化学当量比、反应时间、H₂O 体积分数和 SO₃ 初始质量浓度等因素对 SO₃ 脱除性能的影响, 旨在探明锅炉不同运行工况下碱基吸收剂的 SO₃ 吸收性能, 并基于实验结果深入研究了典型吸收剂对 SO₃ 吸收过程中的速率控制步骤, 以期为燃煤电厂 SO₃ 脱除工程实际应用提供参考。

1 实验方法

1.1 样品来源

实验所用碱基吸收剂样品 (NaHCO₃、Na₂CO₃、Ca(OH)₂、CaO、Mg(OH)₂、MgO) 均购买于国药集团, 纯度均为实验室分析纯化学试剂 (AR)。

1.2 SO₃ 脱除反应实验系统

采用碱基吸收剂的 SO₃ 脱除反应实验系统如图 1 所示。

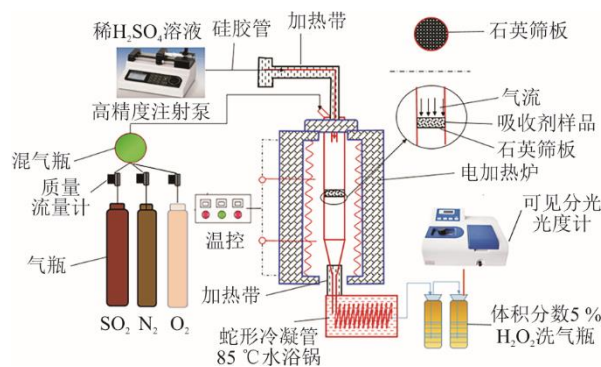


图 1 SO₃ 脱除反应实验系统

Fig.1 Schematic diagram of the SO₃ removal reaction experimental system

该实验装置由供气系统、反应系统与尾气处理系统组成。其中, 供气系统向反应系统提供质量浓度 1 000 mg/m³ SO₂、体积分数 3% O₂, N₂ 作为平衡气。实验中混合气体总流速为 1 L/min, 各气体质量流量计控制体积分数。SO₃ 气体通过加热稀 H₂SO₄ 的方式产生, 使用高精度注射泵向高温加热带处注

射配制好的稀 H_2SO_4 溶液, 高温加热带温度设置为 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 在此温度下稀 H_2SO_4 会热分解成 SO_3 和 H_2O 气体。

SCR 脱硝装置与空气预热器(空预器)间烟气温度通常在 $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, 本文主要研究 SCR 装置与空预器间碱基吸收剂对 SO_3 的脱除性能^[9]。实验中尾气处理系统由蛇形冷凝管和 2 个洗气瓶组成。实验过程中冷凝管置于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴加热锅中, 并将冷凝管主体部分完全浸没在水浴锅水面以下, 使烟气中的 SO_3 能够完全冷凝。装有体积分数 5% H_2O_2 溶液的洗气瓶用来吸收尾气中的 SO_2 , 以防止其对外界环境造成污染。通入 SO_3 后开始计时采样, 以 10 min/次进行采样, 每个样品工况进行一次实验周期, 实验周期为 60 min。每次气体收集完成后, 收集冷凝管与洗气瓶中的 SO_3 , 用去离子水对其进行定容, 采用分光光度计测定定容后溶液 SO_4^{2-} 质量浓度, 求得 SO_3 物质的量 n 。实验工况见表 1。

表 1 实验工况
Tab.1 Experimental operating conditions

吸收剂	温度/ $^\circ\text{C}$	SO_2 质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	SO_3 质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	O_2 体 积分 数/%	H_2O 体 积分 数/%	粒径/ μm	
NaHCO							
Na_2CO_3	280、				5、		
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	320、	2 860	143、	3	10、	180~	
CaO	350、				20、		255
Mg(OH)	400				30、		
MgO							

SO_3 的脱除率 η 计算公式为:

$$\eta = \frac{(n_0 - n)}{n_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为 SO_3 的脱除率, %; n_0 为实验系统中通入 SO_3 总物质的量, mol; n 为与吸收剂反应后收集到的尾部烟气中 SO_3 物质的量, mol。

由于实际烟气工况条件下存在 SO_2 和 SO_3 , SO_2 与 SO_3 之间会竞争与吸收剂反应, 本研究中同时也关注了吸收剂对 SO_2 的脱除率, 通过式(2)定义:

$$h_2 = (1 - m/m_0) \times 100\% \quad (2)$$

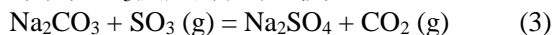
式中: η_2 为 SO_2 的脱除率, %; m_0 为初始通入 SO_2 的物质的量, mol; m 为与吸收剂反应后洗气瓶中收集到的 SO_2 的物质的量, mol。

2 结果与讨论

2.1 不同类型吸收剂对 SO_3 脱除性能影响

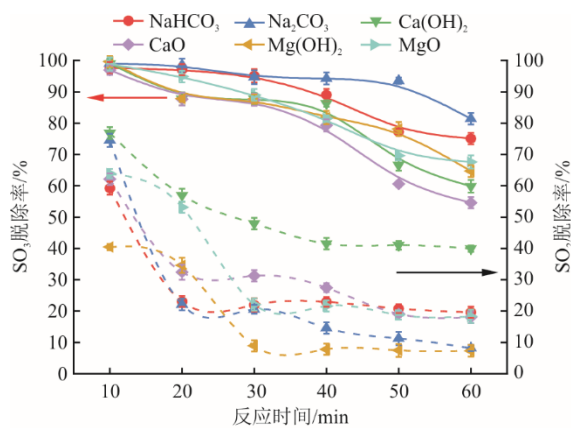
对于本研究中选用的 6 种碱基吸收剂:

NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgO , 其与 SO_3 反应的化学式为:

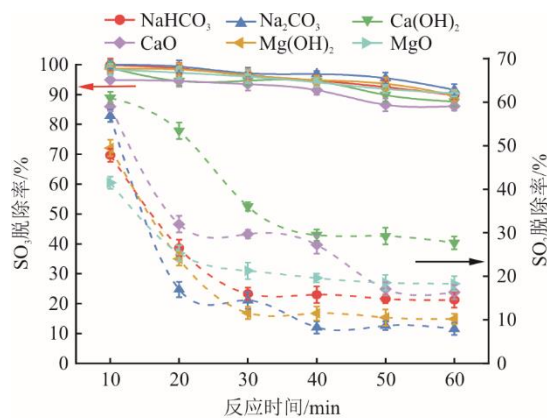


为探究不同吸收剂与 SO_3 的化学反应活性, 在化学当量比为 1:1、2:1 和 5:1, 温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$, H_2O 体积分数为 10%, O_2 体积分数为 3%, SO_2 质量浓度为 $2\ 860\text{ mg}/\text{m}^3$, SO_3 质量浓度为 $286\text{ mg}/\text{m}^3$ 的条件下开展了 SO_3 脱除实验。不同碱基吸收剂对 SO_3/SO_2 的脱除率如图 2 所示。

可以发现, 所有吸收剂在初始反应阶段中对 SO_3 的脱除率均较高, 且随反应时间增加呈下降趋势。造成这一现象的主要原因是, 本实验中选用固定床反应系统, 在反应初始阶段吸收剂过量较多, 且与 SO_3 完全接触, 随着反应不断进行, 吸收剂与 SO_3 反应生成的硫酸盐会包裹在吸收剂颗粒表面, 阻碍 SO_3 与吸收剂的接触, 导致 SO_3 脱除率逐渐降低。



a) 化学当量比1:1



b) 化学当量比2:1

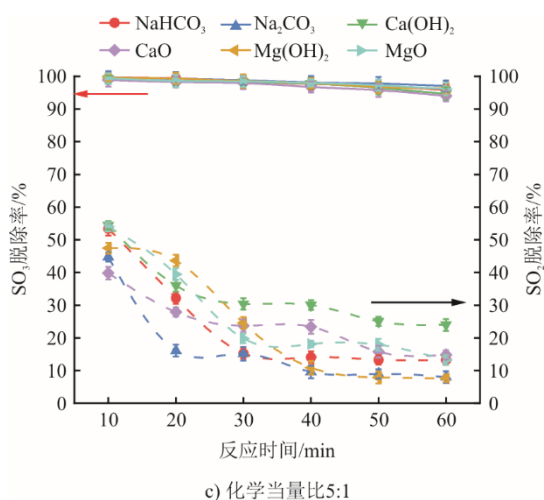


图 2 不同化学当量比下碱基吸收剂的脱除率和选择性
Fig.2 Removal efficiency and selectivity of base absorbents at different chemical equivalent ratios

如图 2 所示，选用的典型吸收剂与 SO₃ 化学当量比的增加均有利于提升其对 SO₃ 的脱除性能。化学当量比越大，SO₃ 脱除率越高，但在实际工程应用中应综合考虑经济性与 SO₃ 脱除性能，选取合适的吸收剂喷入量。通过整体比较 3 种化学当量比下各吸收剂的脱除率大小得出：Na₂CO₃ 脱除性能最好，所有条件下对 SO₃ 的脱除率均高于 80%；CaO 脱除性能最差，但当化学当量比大于 2:1 后，其 SO₃ 脱除率也可达 80% 以上。综合对比各化学当量比下吸收剂对 SO₃ 的脱除效率，发现在模拟烟气条件下各种碱基吸收剂对 SO₃ 的脱除性能由大到小依次为：Na₂CO₃>NaHCO₃>Mg(OH)₂>MgO>Ca(OH)₂>CaO，表明上述吸收剂与 SO₃ 间的化学反应活性也基本服从上述规律。

在本实验中，不同吸收剂对 SO₂ 的脱除作用存在差异，且在反应达到 10 min，各吸收剂对 SO₂ 的脱除率均显著降低，其总体脱除率远低于对 SO₃ 的脱除率，说明吸收剂整体对 SO₃ 选择性较好。对比发现 Ca(OH)₂ 与 CaO 对 SO₃ 脱除率最低，对 SO₂ 脱除率最高，其对 SO₃ 的选择性较低，CaO (Ca(OH)₂ 高温条件下分解后也是以 CaO 形式存在) 在脱除 SO₃ 的同时易受到 SO₂ 的干扰^[9]。Ca(OH)₂ 与 CaO 对 SO₃ 的选择性脱除性能相对较低，实际工程中若在保证较高的 SO₃ 脱除率，在应用该类吸收剂时应选择相对较高的化学当量比。

尽管在 SO₃ 脱除效率与选择性上钙基吸收剂相对于其他 2 类吸收剂性能较差，但其在实际燃煤电厂烟气 SO₂ 脱除工艺中应用更为普遍且价格低廉。为探究反应条件对 SO₃ 脱除过程的影响，在后续的

研究中选用性能较好的钠基吸收剂与价格较低的钙基吸收剂进行对比分析。

2.2 吸收剂预处理条件对 SO₃ 脱除性能影响

在燃煤电厂烟气 SO₃ 的化学脱除工艺中，吸收剂通常在空预器前的烟道内喷入，此时燃煤烟气仍具有较高温度。对于本研究中选用的钠基与钙基吸收剂，其在高温条件下可能会发生分解或脱水反应，从而可能改变吸收剂的内部孔隙结构。为探究此过程对吸收剂的 SO₃ 脱除性能的影响，本研究中将 NaHCO₃、Na₂CO₃、Ca(OH)₂ 和 CaO 4 种吸收剂置于 350 °C 马弗炉中煅烧 4 h，对比分析了该煅烧过程对吸收剂 SO₃ 脱除性能影响，结果如图 3 所示。

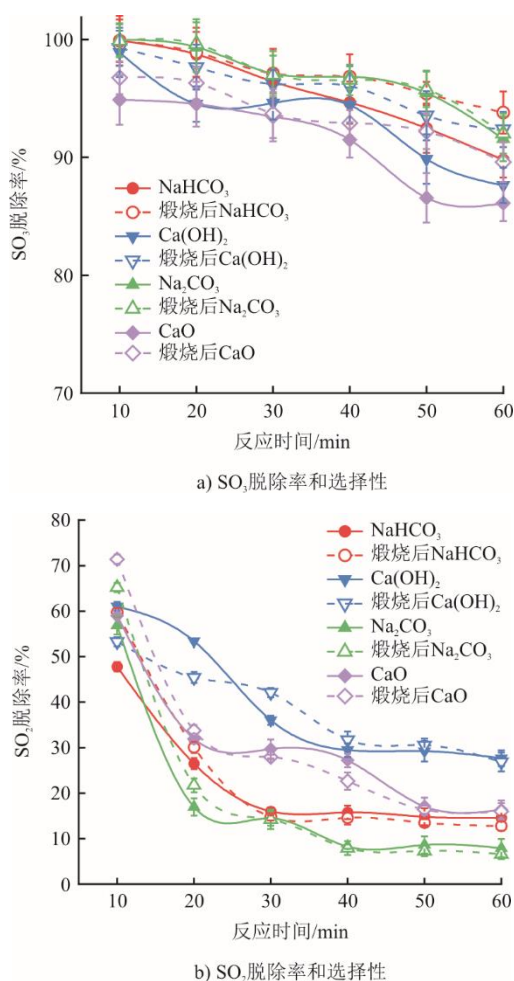


图 3 煅烧后碱基吸收剂对 SO₃、SO₂ 脱除率和选择性
Fig.3 The SO₃ and SO₂ removal efficiency and selectivity of base absorbents after calcination

如图 3 所示，4 种吸收剂煅烧反应后，对 SO₃ 的脱除效率均有所提高，该提升作用在反应初期差异并不显著，但随着反应时间的增加脱除率差异逐渐增大。反应后期除 Na₂CO₃ 外，NaHCO₃、Ca(OH)₂ 和 CaO 煅烧后对 SO₃ 的脱除率提高 5% 左右。造成

这一现象的主要原因是, NaHCO_3 与 Ca(OH)_2 吸收剂在煅烧过程中存在分解反应, 该过程伴随气体的释放会存在造孔效应, 使吸收剂孔隙结构增多, 有利于 SO_3 进入吸收剂内部与其反应, 从而提升反应性能^[14]。尽管 CaO 本身不存在分解反应, 但由于其具有较强吸湿性, 在常规储存条件下易与 H_2O 反应生成 Ca(OH)_2 , 因此其变化趋势与 Ca(OH)_2 类似。相对而言, Na_2CO_3 的吸湿性较弱, 因此煅烧后脱除率变化不大。但相较于吸收剂本身化学性能的影响, 煅烧反应带来孔隙结构的变化对吸收反应过程总体性能的影响并不显著。吸收剂对 SO_3 的脱除性能从高到低为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{Ca(OH)}_2 > \text{CaO}$ 。在实际应用中, 尽管喷射位置会对吸收剂的 SO_3 脱除性能有所影响, 在较高的烟温条件下喷入有利于提升 SO_3 脱除效果, 但是该条件并不影响吸收剂类型的选择。对于特定类型的吸收剂, 若为了提升其对 SO_3 的脱除性能而进行煅烧等预处理, 尽管可能提升 SO_3 的脱除效率, 但考虑到整体工艺的能耗与经济性, 该方案的可行性较低。

2.3 反应条件对 SO_3 脱除性能影响

在现有的燃煤电厂深度调峰背景下, 燃煤锅炉不同运行工况的烟气温度、烟气组分等参数也将随之改变。通过 2.1 节与 2.2 节的研究, 发现对于本研究中选用的 6 种吸收剂, 钠基吸收剂效果最好, 钙基吸收剂效果最差但是价格最低且是现有燃煤电厂较为常用的脱硫剂。而对于效果最好的钠基吸收剂, 通过 2.2 节的预处理实验发现, 在脱硝系统尾部烟气中, NaHCO_3 易被分解为 Na_2CO_3 , 这 2 种钠基吸收剂在燃煤烟气中对于 SO_3 吸收反应过程的本质一样, 且工业上 Na_2CO_3 相对 NaHCO_3 应用成本更低。综合考虑效果与经济性, 后续选择 Na_2CO_3 、 Ca(OH)_2 和 CaO 3 种吸收剂进一步研究不同反应条件对吸收剂脱除 SO_3 效率的影响。

2.3.1 反应温度对吸收剂 SO_3 脱除性能的影响

为探究反应温度对吸收剂脱除性能影响, 选择实验温度区间为 280~400 °C。图 4 为 Na_2CO_3 、 Ca(OH)_2 和 CaO 3 种吸收剂在不同温度条件下对 SO_3 脱除性能的影响。

由图 4 可见, 随着反应温度的上升, 吸收剂对 SO_3 的脱除率均有所提高, 同一种吸收剂不同温度条件下随着温度增加对 SO_3 脱除效果也不断提高。反应温度从 280 °C 增加到 400 °C, 反应 60 min 后, Na_2CO_3 对 SO_3 脱除率提高约 10 个百分点, Ca(OH)_2 和 CaO 对 SO_3 脱除率相应提高 5 个百分点左右。在温

度作为单一变量时, 活化分子数是决定化学反应速率的重要因素。由气固反应阿伦尼乌斯方程可知, 反应温度升高, 反应物的活化分子百分数增加, 吸收剂与 SO_3 有效碰撞几率增加, 这大大加快了吸收剂与 SO_3 的反应速率。因此, 温度上升能促进反应进行, 使吸收剂对 SO_3 的脱除率增加, 并且随着温度的升高吸收剂对 SO_3 的选择性逐渐增强^[11]。

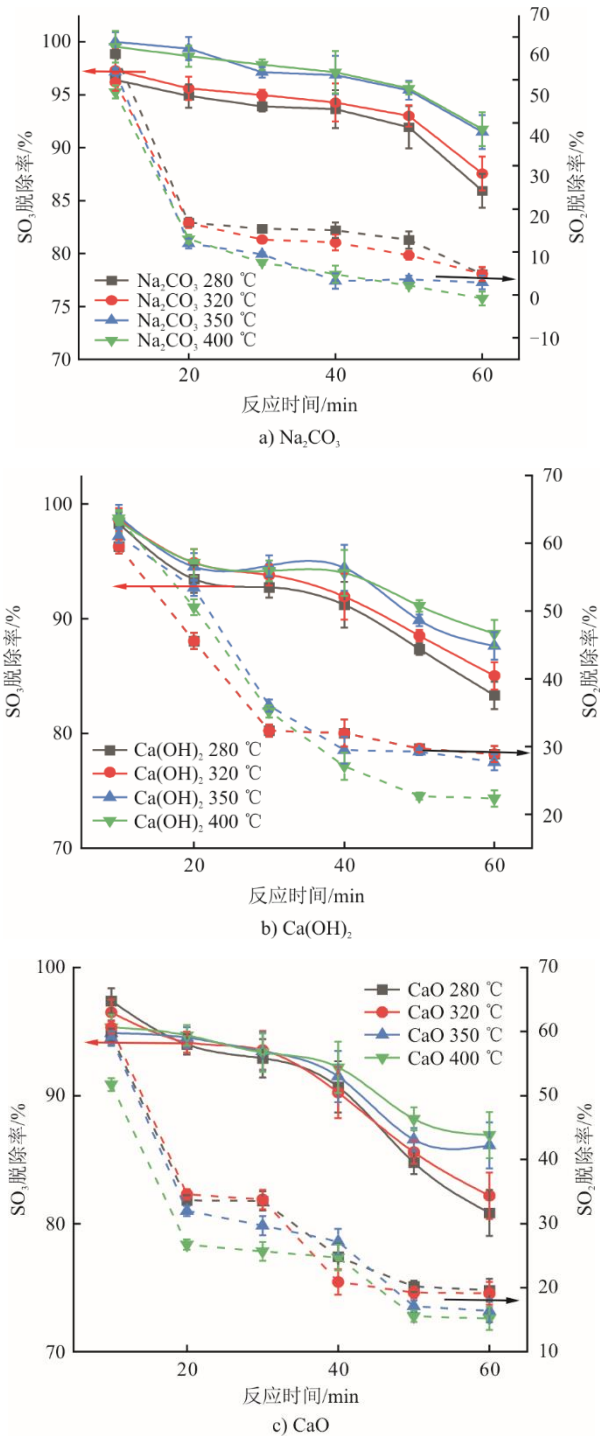


图 4 碱基吸收剂在不同温度下的 SO_3 脱除率和选择性
Fig.4 The SO_3 removal efficiency and selectivity of base absorbents at different temperatures

2.3.2 H₂O 体积分数对 SO₃ 脱除性能的影响

燃煤电厂烟气常含有一定量的水蒸气，通常认为水蒸气的含量是脱硫的主要因素之一^[12]。体积分数 5%、10%、20% 和 30% 的 H₂O 下 SO₃ 脱除性能的变化如图 5 所示。

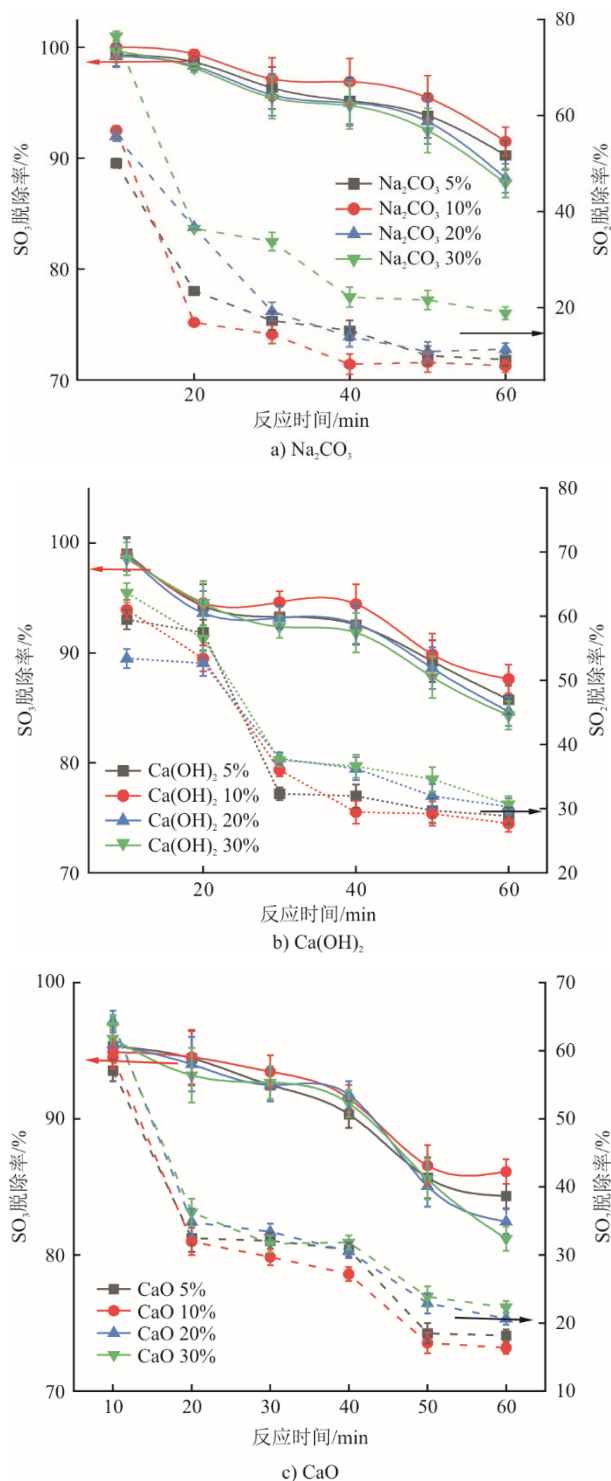


图 5 碱基吸收剂在不同 H₂O 体积分数下的 SO₃ 脱除率和选择性

Fig.5 The SO₃ removal efficiency and selectivity of base absorbents at different H₂O volume fractions

由图 5 可见，Na₂CO₃、Ca(OH)₂ 和 CaO 3 种吸收剂对 SO₃ 脱除性能均在 H₂O 体积分数为 10% 时最好，SO₃ 脱除率可达 85% 以上。相较于高 H₂O 体积分数，H₂O 体积分数为 5% 时吸收剂的脱除 SO₃ 性能也更佳，这是由于 H₂O 的存在会使反应机理发生改变，同时促使 SO₃ 反应生成 H₂SO₄^[13-14]。水蒸气过量容易形成水膜覆盖在吸收剂表面隔绝反应气体，从而会影响吸收剂脱硫效率^[15]。在相同条件不同 H₂O 体积分数下，3 种吸收剂中 Na₂CO₃ 对 SO₃ 的选择性仍然较高。

2.3.3 SO₃ 初始质量浓度对 SO₃ 脱除性能的影响

不同 SO₃ 初始质量浓度对吸收剂 SO₃ 脱除性能的影响如图 6 所示。

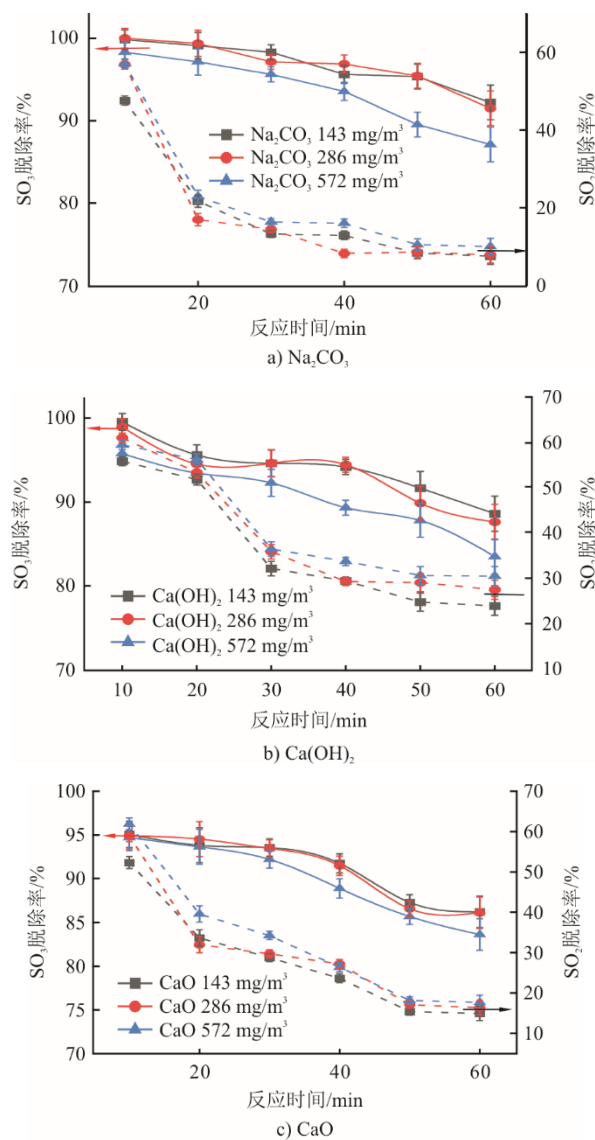


图 6 碱基吸收剂在不同 SO₃ 质量浓度下的 SO₃ 脱除率和选择性

Fig.6 The SO₃ removal efficiency and selectivity of base absorbents at different SO₃ mass concentrations

从图 6 可看出, SO_3 初始质量浓度从 143 mg/m^3 增加到 572 mg/m^3 时, 3 种吸收剂对 SO_3 的脱除率均呈下降趋势。在 SO_3 初始质量浓度 $143, 286 \text{ mg/m}^3$ 条件下, 吸收剂对 SO_3 脱除率均在 85% 以上; 当 SO_3 初始质量浓度提高到 572 mg/m^3 后, 吸收剂对 SO_3 的脱除效率下降显著, 其中 Na_2CO_3 最为明显, 其对 SO_3 脱除率降低 10% 左右。造成这一现象的原因可能是, 相同质量的吸收剂与 SO_3 反应时, SO_3 质量浓度增大但是单位时间内吸收剂与 SO_3 反应的量存在极值, 随着 SO_3 的质量浓度继续增大会导致部分 SO_3 并未接触到吸收剂就随着烟气气流排出反应器, 从而降低 SO_3 的脱除率。在实际燃煤电厂中, 烟气中 SO_3 质量浓度低于 572 mg/m^3 , 本研究中选用的 3 种吸收剂仍具有较为理想的 SO_3 脱除性能。

2.4 SO_3 脱除反应速率控制模型

常规条件下 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 等纯碱基吸收剂均为致密的晶体结构, 晶体内部缺少发达的孔隙结构, 在反应速率控制步骤研究中常基于缩核反应模型进行计算。该模型的数学表达式为:

$$t = \frac{\rho_p R_p}{3h_D C_g} x + \frac{\rho_p R_p^2}{6D_e C_g} \left[1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x) \right] + \frac{\rho_p R_p}{k_s C_g} \left[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (9)$$

式中: t 为反应时间, s; x 为反应后吸收剂颗粒的转化率, %; R_p 为颗粒初始半径, m; ρ_p 为固体颗粒浓度, mol/m^3 ; h_D 为外扩散系数, m/s; C_g 为主气流中气体浓度, mol/m^3 ; D_e 为内扩散系数, m^2/s ; k_s 为界面反应化学反应速率常数, m/s; 右边 3 项分别表示外扩散、内扩散与界面对反应速率的影响。当 SO_3 脱除反应中其反应速率受某一阻力主导时, 其他阻力可忽略, 可简化采用相应的部分进行模拟。

根据不同反应时间下吸收剂对 SO_3 的脱除率实验数据计算得到不同反应时间下, 3 种吸收剂在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、不同化学当量比条件下的硫化率, 结果如图 7 所示。

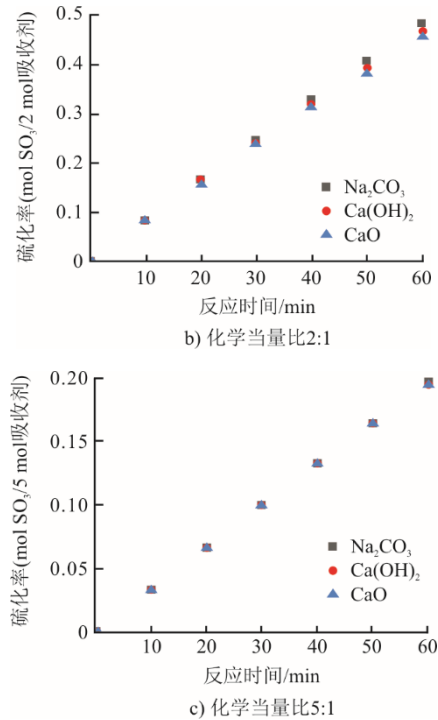
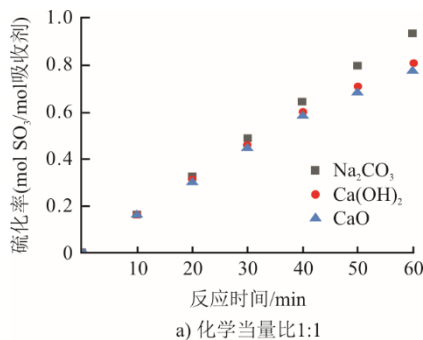
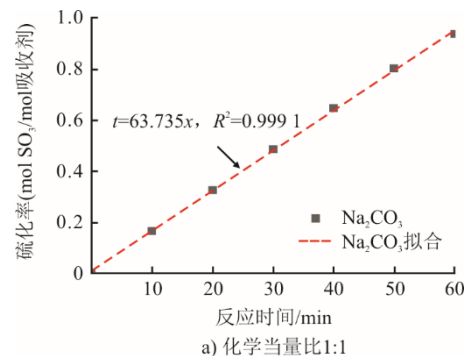
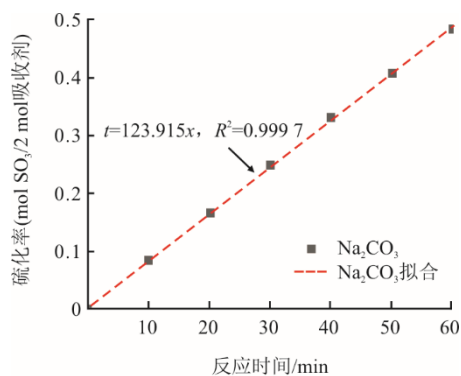


图 7 不同化学当量比下硫化率随时间的变化
Fig.7 Variations of sulfuration rate with time at different chemical equivalent ratios

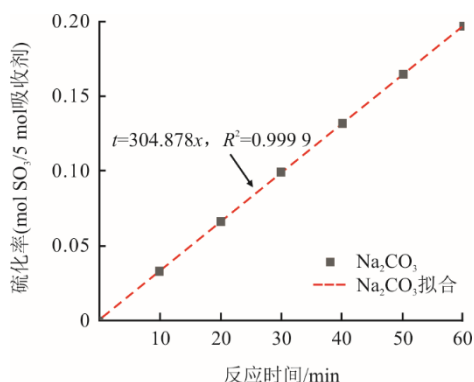
由图 7 可见, 3 种吸收剂的 SO_3 硫化率均与反应时间呈正相关, 其中在反应初始阶段呈明显线性相关性。相较于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO , Na_2CO_3 在整个 SO_3 吸收反应过程中的硫化率与反应时间为线性相关, Na_2CO_3 与 SO_3 反应生成的 Na_2SO_4 对 SO_3 的吸收反应过程影响基本可忽略, 可初步认为该反应的速率控制步骤为外扩散。

基于此, 利用外扩散模型对 Na_2CO_3 与 SO_3 的吸收反应过程进行线性拟合, 结果如图 8 所示。在 3 种不同化学当量比下, 外扩散模型均可准确表达该吸收反应过程, 说明外扩散确实为 Na_2CO_3 与 SO_3 吸收反应的速率控制步骤。通过计算图 8 拟合曲线的斜率, 得到化学当量比为 1:1、2:1、5:1 条件下 SO_3 从主气流中扩散到 Na_2CO_3 表面的外扩散系数分别为 0.037、0.019、0.007 m/s。





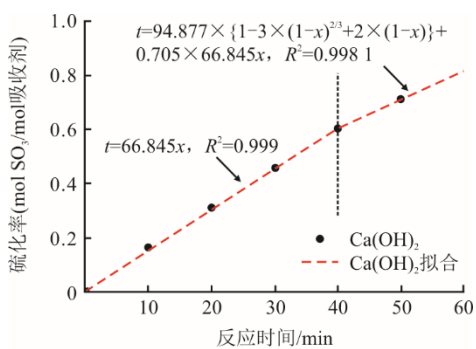
b) 化学当量比2:1



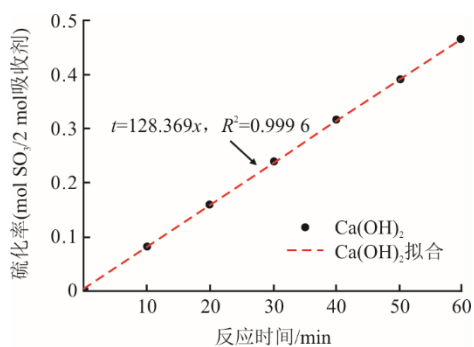
c) 化学当量比5:1

图 8 不同化学当量比下 Na₂CO₃ 外扩散控制模型拟合曲线
Fig.8 Fitting curve of the external diffusion-controlled shrinking core model for Na₂CO₃

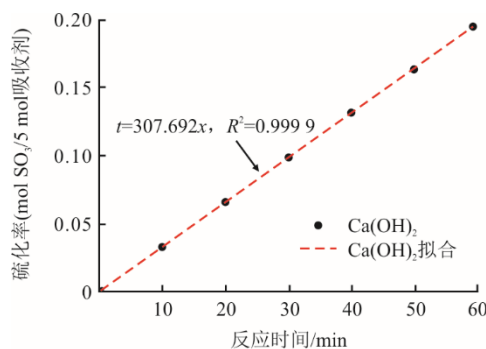
利用上述扩散控制模型对 Ca(OH)₂ 与 SO₃ 的吸收反应过程进行计算, 结果如图 9 所示。



a) 化学当量比1:1



b) 化学当量比2:1



c) 化学当量比5:1

图 9 Ca(OH)₂ 速率控制模型拟合曲线
Fig.9 Fitting curves of the rate-controlled model for Ca(OH)₂

由图 9 可发现, Ca(OH)₂ 的硫化率与反应时间基本呈正相关。相对于 Na₂CO₃, Ca(OH)₂ 在高化学当量比下的硫化率与反应时间为明显的线性相关。但在化学当量比为 1:1 时, 外扩散模型仅可准确描述该吸收反应的前 40 min, 当反应时间进一步增加后, Ca(OH)₂ 的实际硫化率与模型计算结果偏差较大, 反应后期 Ca(OH)₂ 与 SO₃ 的吸收反应的速率不是由外扩散单一控制。采用内扩散模型对反应后期 (40~60 min) 进行拟合, 其拟合结果仍与实验测试结果存在较大偏差。为进一步准确表达该反应过程, 利用内-外扩散耦合模型对硫化率与反应时间进行拟合, 发现此模型的计算结果与实验结果间差别最小 (图 9a)。在 Ca(OH)₂ 与 SO₃ 的反应过程中, 生成的 CaSO₄ 产物层随反应进行逐渐增厚, 会导致吸收反应的速率由单一的外扩散控制变为内扩散与外扩散共同控制。在吸收剂完全过量的条件下, Ca(OH)₂ 对 SO₃ 吸收反应的仍由外扩散占主导。

CaO 速率控制内-外扩散耦合模型拟合曲线如图 10 所示。由图 10 可见, CaO 对 SO₃ 的吸收反应过程与 Ca(OH)₂ 基本一致, 但反应过程中反应速率由外扩散单一控制的时间变短。在化学当量比为 1:1 时, 反应速率仅在前 30 min 由外扩散单一控制; 当反应时间大于 30 min 后, CaO 硫化率的增速明显减缓, 反应后期 CaO 硫化率的实验测试结果与外扩散模型计算数值之间的偏差相对 Ca(OH)₂ 而言更大, 内扩散对反应速率的控制作用逐渐增加。在化学当量比为 2:1 条件下, 外扩散在前 50 min 仍为 CaO 与 SO₃ 反应的速率控制步骤; 当反应进行至 50 min 后, 随产物层厚度增加导致内扩散阻力增加, 显著影响了反应速率。

在反应初期, SO₃ 的吸收反应主要发生在吸收剂的外表面, 反应气体并不需要透过产物层与吸收

剂晶体间进行反应,因此外扩散在3个吸收反应初期均为单一的速率控制步骤。

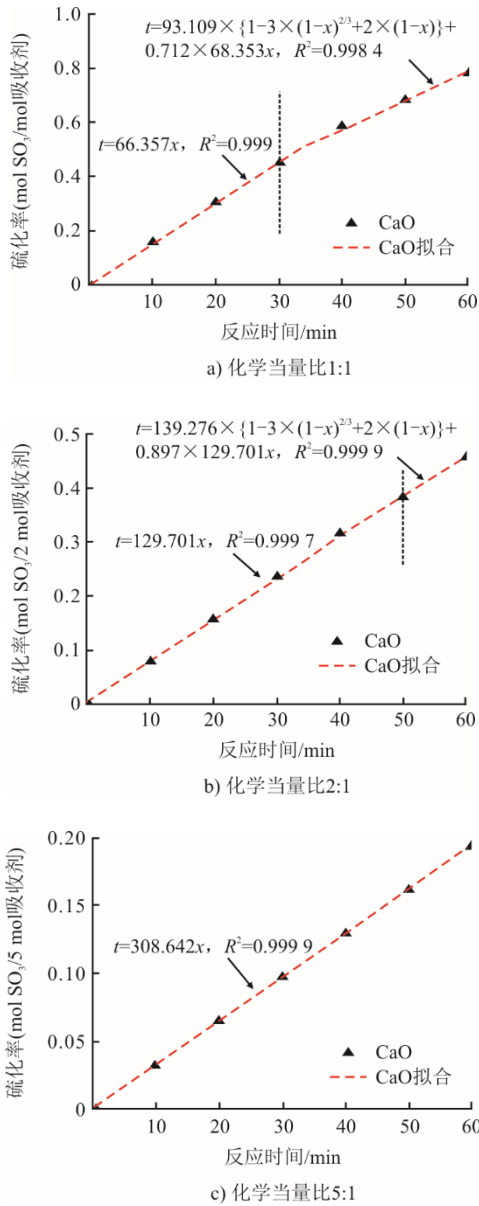


图10 CaO速率控制内-外扩散耦合模型拟合曲线
Fig.10 Fitting curves of the rate-controlled model for CaO

而随着反应的进行,产物层会逐渐包裹在吸收剂颗粒表面,SO₃需穿透产物层才能与吸收剂发生反应。如式(3)与式(7)一式(8)所示,相较于Na₂CO₃、Ca(OH)₂ 2种吸收剂,CaO对SO₃的吸收过程无气体产物释放,反应后其随着产物层包裹厚度增加,气体向颗粒内扩散阻力增加,导致内扩散阻力在反应后期对反应速率的影响更为显著。而Na₂CO₃与SO₃的吸收反应中,CO₂作为反应产物存在持续释放的过程,导致形成的Na₂SO₄产物层相对较为疏松,SO₃气体穿过产物层与吸收剂反应的阻力相对

较小,内扩散阻力对反应速率的影响较小。Ca(OH)₂在与SO₃的反应中,既可能存在吸收剂本身分解导致的H₂O分子释放,也可能存在由于吸收反应生成的H₂O释放,最终使Ca(OH)₂吸收过程中SO₃的内扩散相对CaO更易。

综上所述,吸收剂与SO₃本身的反应特性对反应速率控制步骤存在很大影响。反应初期吸收剂相对烟气中SO₃含量显著过量,外扩散是SO₃吸收反应的速率控制步骤。反应后期,当吸收反应过程中无气体产物释放时,产物层较为致密,内扩散影响逐步增加将导致反应速率由内外扩散共同控制,甚至终将逐步转变为内扩散控制。为方便测量与实验开展,本研究中采用的实验系统为固定床反应器。SO₃气体与吸收剂颗粒间的传质过程与实际电厂不同,实验中计算得到的相关外扩散传质系数相对实际过程可能偏高。此外,相对于本研究开展的长时间实验过程,实际电厂尾部烟道中吸收剂的停留时间极短,本实验中反应初期的相关数据更为符合实际,因此可以认为实际电厂运行过程中吸收剂对SO₃的脱除速率主要受外扩散影响。

为提高碱基吸收剂对烟气中SO₃的吸收速率,可增加吸收剂的喷入量,或增强烟气扰动来提高吸收剂与SO₃分子间接触的概率,从而改变传质系数促进外扩散的进行。此外,通过对比分析发现,尽管钙基吸收剂在燃煤电厂SO_x脱除技术中应用较广,但对比于钠基与镁基吸收剂而言,其对SO₃的选择性较差,在相同SO₃脱除效率的前提下所需的投加量更大。实际应用中,选择吸收剂除考虑吸收剂本身的SO₃脱除性能外,也需综合其储藏方式、售价、投加难易等多种因素。

3 结 论

为探究不同类型吸收剂对SO₃的脱除性能及其影响因素,本研究选用钠基、钙基和镁基吸收剂(NaHCO₃、Na₂CO₃、Ca(OH)₂、CaO、Mg(OH)₂和MgO)在固定床反应系统中开展SO₃脱除性能实验,探究了Na₂CO₃、Ca(OH)₂和CaO 3种吸收剂的反应温度、化学当量比、反应时间、H₂O体积分数和SO₃初始质量浓度等因素对SO₃脱除性能的影响,得出以下结论。

1) 吸收剂本身的化学反应活性是影响其SO₃脱除性能的关键,本研究选用的6种吸收剂对SO₃脱除性能及其选择性从高到低顺序为Na₂CO₃>NaHCO₃>Mg(OH)₂>MgO>Ca(OH)₂>CaO。

2) 吸收剂煅烧预处理后会使吸收剂孔隙结构增多, 有利于SO₃进入吸收剂内部与其反应, 会略微提高对SO₃的脱除率。

3) 反应温度、化学当量比、反应时间和SO₃初始浓度增加均有利于促进吸收剂与SO₃间的化学反应, 而在适当范围内(5%~10%)提高H₂O浓度会提高SO₃的脱除率, 但过高的H₂O浓度对SO₃的脱除过程无益。

4) 在SO₃的吸收反应过程中, 吸收剂显著过量条件下外扩散是反应速率的控制步骤。在吸收剂投加量相对较低的条件下, 随着反应增加产物层会逐渐变厚, 导致内扩散阻力的逐渐增加会影响吸收反应的进行。CaO等类型的吸收剂在反应过程中无气体释放, 其产物层较为致密, 反应后期的速率将由内外扩散共同控制。

[参 考 文 献]

- [1] 李林欣, 李乾军, 张雯娣, 等. 燃煤烟气中SO₃的产生及其治理措施[J]. 化工装备技术, 2018, 39(1): 1-6.
LI Linxin, LI Qianjun, ZHANG Wendi, et al. The production and control of SO₃ in coal-fired flue gas[J]. Chemical Equipment Technology, 2018, 39(1): 1-6.
- [2] 刘含笑, 陈招妹, 王少权, 等. 燃煤电厂SO₃排放特征及其脱除技术[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1128-1138.
LIU Hanxiao, CHEN Zhaomei, WANG Shaoquan, et al. Emission characteristics and removal technology of SO₃ from coal-fired power plants[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(5): 1128-1138.
- [3] WANG Z K, YONG H, LI G L, et al. Sulfur trioxide removal by a Non-Base adsorbent from coal combustion flue gas[J]. Fuel, 2024, 370: 131849.
- [4] 尹子骏, 苏胜, 钟毓秀, 等. SCR催化剂活性组分V对SO₂氧化影响的研究[J]. 动力工程学报, 2023, 43(3): 332-340.
YIN Zijun, SU Sheng, ZHONG Yuxiu, et al. Study on the effect of active component V of SCR catalyst on SO₂ oxidation[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2023, 43(3): 332-340.
- [5] SARBASSOV Y, DUAN L, MANOVIC V, et al. Sulfur trioxide formation/emissions in coal-fired air-and oxy-fuel combustion processes: a review[J]. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2018, 8(3): 402-428.
- [6] 李小龙, 李军状, 段玖祥, 等. 燃煤电厂烟气中SO₃协同控制情况及排放现状[J]. 中国电力, 2019, 52(10): 155-161.
LI Xiaolong, LI Junzhuang, DUAN Jiuxiang, et al. SO₃ cooperative control and emission situation in the flue gas of coal-fired power plant[J]. Electric Power, 2019, 52(10): 155-161.
- [7] 李欣怡, 潘丹萍, 胡斌, 等. 燃煤烟气中SO₃迁移转化特性及其控制的研究现状及展望[J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4887-4896.
LI Xinyi, PAN Danping, HU Bin, et al. Research status and prospects of migration, transformation and control of SO₃ from coal-fired flue gas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(12): 4887-4896.
- [8] 张杨, 冯前伟, 杨用龙, 等. 燃煤电厂烟气SO₃排放控制研究进展[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(1): 231-248.
ZHANG Yang, FENG Qianwei, YANG Yonglong, et al. A review on SO₃ emission control of coal-fired power plant[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(1): 231-248.
- [9] TING P, SUXIA M, GUANJIA Z, et al. Improving the removal of SO₃ aerosol by combining flue gas condensation and alkali spray[J]. Energy, 2023, 272: 127143.
- [10] 李高磊, 郭沂权, 张世博, 等. 超低排放燃煤电厂SO₃生成及控制的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(4): 1079-1086.
LI Gaolei, GUO Yiquan, ZHANG Shibo, et al. Experimental research on SO₃ generation and control in ultra-low emission coal-fired power plant[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(4): 1079-1086.
- [11] YUAN H, YUJIE Z. Study on the effect of supercritical CFB boiler air preheater and flue gas treatment facilities on sulfur trioxide emission characteristics[J]. Energy Reports, 2022, 8: 926-939.
- [12] 刘含笑, 郇建国, 姚宇平, 等. 低低温电除尘系统对SO₃脱除性能研究[J]. 发电技术, 2022, 43(1): 147-154.
LIU Hanxiao, LI Jianguo, YAO Yuping, et al. Study on SO₃ removal performance of low-low temperature electrostatic precipitator system[J]. Power Generation Technology, 2022, 43(1): 147-154.
- [13] YANG F, LI Z, LIU H, et al. Emission characteristics of condensable particulate matter and sulfur trioxide from coal-fired power plants[J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 94: 146-156.
- [14] 耿一琪, 郭彦霞, 樊飙, 等. CaO基吸附剂捕集CO₂及其抗烧结改性研究进展[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(7): 998-1013.
GENG Yiqi, GUO Yanxia, FAN Biao, et al. Research progress of calcium-based adsorbents for CO₂ capture and anti-sintering modification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(7): 998-1013.
- [15] 吴永杰, 戴永阳. 燃煤电厂碱基喷吹脱除三氧化硫的应用研究[J]. 能源环境保护, 2020, 34(1): 60-64.
WU Yongjie, DAI Yongyang. The Technology of removing sulfur trioxide by alkaline sorbent injection in a coal-fired power plant[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(1): 60-64.

(责任编辑 杨嘉蕾)