DOI: 10.19666/j.rlfd.202501018

高效低成本复配吸收剂在燃煤烟气 SO_3 脱除中的性能实验研究

单传家[1]，于　航[1]，陈　恒[2]，李津津[3]，孙佳兴[4]，杭文林[4]，杨林军[1]
（1.东南大学能源与环境学院，江苏　南京　210096；
2.浙大宁波理工学院机电与能源工程学院，浙江　宁波　315100；
3.南京林业大学材料科学与工程学院，江苏　南京　210037；
4 江苏国信扬州发电有限责任公司，江苏　扬州　225131）

［摘　　要］燃煤烟气中 SO_3 的生成与排放不仅严重影响大气环境及人体健康，而且对电厂的运行具有负面影响。向烟气中喷射碱性吸收剂是脱除 SO_3 的有效手段。通过在不同条件下向烟气注入 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 吸收剂，并与复配吸收剂进行性能对比，研究了碱性吸收剂对 SO_3 的脱除效率；利用 SEM、XRD、FT-IR、XPS 等表征手段探究了反应前、后碱性吸收剂的理化性质特征，根据实验及表征结果推测了其气固反应模型，以阐明 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 脱除 SO_3 的机理，通过模拟 Na_2CO_3 对 SO_3 的吸附过程，计算了吸附过程的吸附能，并与 $Ca(OH)_2$ 进行对比。结果表明：Na_2CO_3 的 SO_3 脱除效率优于 $Ca(OH)_2$，且反应温度、SO_3 质量浓度、吸收剂当量比和停留时间的增加均有利于 SO_3 的脱除；复配吸收剂 Ca:2Na:S=5.00:1.25:1.00（当量比）在实际工况下可达到 86.07%的 SO_3 脱除效率，且成本较低；Na_2CO_3 与 SO_3 的气固反应遵循缩核模型，而 $Ca(OH)_2$ 与 SO_3 的反应遵循晶粒反应模型，SO_3 在 Na_2CO_3 上的吸附能高于 $Ca(OH)_2$。该结论可为燃煤烟气中 SO_3 的高效低成本脱除提供理论依据和技术支持。

［关　键　词］燃煤烟气；SO_3 脱除；碱性吸收剂；复配碱性吸收剂

［引用本文格式］单传家，于航，陈恒，等. 高效低成本复配吸收剂在燃煤烟气 SO_3 脱除中的性能实验研究[J]. 热力发电，2025，54(10): 157-167.　SHAN Chuanjia, YU Hang, CHEN Heng, et al. Removal of SO_3 from coal-fired flue gas by efficient and low-cost blended alkaline absorbent: performance study and experimental analysis[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(10): 157-167.

Removal of SO_3 from coal-fired flue gas by efficient and low-cost blended alkaline absorbent: performance study and experimental analysis

SHAN Chuanjia[1], YU Hang[1], CHEN Heng[2], LI Jinjin[3], SUN Jiaxing[4], HANG Wenlin[4], YANG Linjun[1]
(1.School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China;
2.School of Mechatronics and Energy Engineering, Ningbo Tech University, Ningbo 315100, China;
3.College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;
4.Jiangsu Guoxin Yangzhou Power Generation Co., Ltd., Yangzhou 225131, China)

Abstract: The formation and emission of SO_3 in coal-fired flue gas not only pose significant threats to atmospheric environments and human health but also negatively affect power plant operations. Injecting alkaline sorbents into flue gas has proven to be an effective method for SO_3 removal. The removal efficiency of SO_3 by injecting Na_2CO_3 and $Ca(OH)_2$ absorbents was investigated under different flue gas conditions, and the removal performance was compared with that of the blended absorbents. Moreover, the physicochemical properties of the alkaline absorbents before and after the reaction were characterized using SEM, XRD, FT-IR, and XPS techniques. Based on experimental data and characterization results, the gas-solid reaction model were proposed to elucidate the mechanisms of SO_3 removal by Na_2CO_3 and $Ca(OH)_2$. Furthermore, the adsorption process of Na_2CO_3 on SO_3 was simulated, and the adsorption energy was calculated and compared with that of $Ca(OH)_2$. The results showed that,

收 稿 日 期：2025-01-10
第一作者简介：单传家（2000），男，硕士研究生，主要研究方向为燃煤烟气处理技术，scj1126@163.com。
通信作者简介：杨林军（1957），男，博士，教授，主要研究方向为大气污染控制技术，ylj@seu.edu.cn。

Na_2CO_3 demonstrated superior SO_3 removal efficiency compared with $Ca(OH)_2$, and the removal efficiency was enhanced by increasing the reaction temperature, SO_3 mass concentration, absorbent stoichiometric ratio and residence time. The blended absorbent with a molar ratio of Ca:2Na:S=5.00:1.25:1.00 achieved an SO_3 removal efficiency of 86.07% under practical operating conditions at a low cost. The findings indicated that the gas-solid reaction between Na_2CO_3 and SO_3 followed the shrinking core model, while the reaction between $Ca(OH)_2$ and SO_3 adhered to the grain model. The adsorption energy of SO_3 on Na_2CO_3 was higher than that on $Ca(OH)_2$. This study can provide theoretical insights and technical support for efficient and cost-effective removal of SO_3 from coal-fired flue gas.

Key words: coal-fired flue gas; SO_3 removal; alkaline absorbent; blended alkaline absorbent

近年来，我国火力发电站普遍采用中高硫煤作为燃料，并广泛使用选择性催化还原（selective catalytic reduction，SCR）技术进行脱硝处理，导致大量 SO_3 排放[1-2]。在燃煤锅炉运行过程中，0.5%~1.0%的 SO_2 会被氧化成 SO_3[3]，而在经过 SCR 脱硝反应装置时，又有 0.5%~1.5%的 SO_2 会被钒钛催化剂等氧化为 SO_3[4]。SO_3 不仅是一种环境污染物，还会在 SCR 脱硝系统中与逃逸的 NH_3 反应生成黏性的 NH_4HSO_4（ABS），附着在 SCR 脱硝催化剂的活性位点上，降低脱硝效率，并堵塞和腐蚀空气预热器等设备[5-6]。

目前，喷射碱性吸收剂是脱除 SO_3 的主流方法之一。碱性吸收剂与 SO_3 反应生成硫酸盐，形成颗粒物后被除尘装置去除。一般在炉内喷射碱性吸收剂时，可以有效降低 SCR 反应器入口处的 SO_3 质量浓度，解决 SO_3 带来的催化剂中毒失活问题；在炉后喷射碱性吸收剂时（一般选择空预器之前），可以降低烟道气的 SO_3 质量浓度，有效解决空气预热器（以下简称预热器）堵塞及腐蚀的问题。常见的碱性吸收剂包括钾基、镁基、钙基及钠基吸收剂等[7]。钾基吸收剂如 K_2CO_3 对 SO_3 的脱除效率较高，但吸收剂成本较高。镁基吸收剂在反应过程中对温度较为敏感，如 $MgCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 吸收剂在较高温度下易于分解，影响反应效率[8]。钙基吸收剂具有成本低、材料来源广泛等特点，然而要实现较高的 SO_3 脱除率需要使钙基吸收剂中的钙硫当量比（物质的量比，下同，记作 Ca:S）达到 8:1~17:1，这极大增加了后续除尘的难度[9-11]。钠基吸收剂由于碱性较强，因此具备较高的 SO_3 脱除效率，例如 Na_2CO_3、Na_2SO_3、$NaHCO_3$ 等。Xie 等人[12]的研究表明，在 2Na:S 为 2:1 左右时，喷射 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 复配吸收剂可达到约 85%的 SO_3 脱除率。钠基吸收剂脱除 SO_3 产生的 $NaHSO_4$ 和亚 $NaHSO_3$ 具有黏性和腐蚀性。由于干粉喷射操作简单，维护和运行成本较低，本研究基于碱性吸收剂干粉喷射脱除 SO_3 方法，选定 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2CO_3 2 种吸收剂，探究二者在不同影响因素下的 SO_3 脱除效率及脱除机理。单独使用 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2CO_3 无法兼顾良好的 SO_3 去除性能和低成本，且两者在理化性质、SO_3 去除性能和成本等方面具有一定的互补性，因此本研究将两者进行复配喷射，以期在提高 SO_3 脱除效率的同时降低成本。

1 实验系统及方法

1.1 实验 SO_3 脱除系统

本实验碱性吸收剂喷射脱除 SO_3 实验平台如图 1 所示。实验平台由电加热器、配气系统、SO_3 发生器、给料器、管道、保温棉、布袋除尘器、引风机等部件组成。设有 TP1—TP5 多个采样位点，TP1 设置在给料器之前，而 TP2—TP5 均匀分布在给料器至布袋除尘器入口的沿程。实验过程中引风机的总气体流量设置为 100 m^3/h（标准工况，下同），管道内的气体流速约为 12.8 m/s。实验利用钒钛催化剂（V_2O_5/TiO_2）催化氧化 SO_2 产生 SO_3，并通过改变 SO_3 发生器中通入的 SO_2 和 O_2 质量浓度，调节烟气中的 SO_3 质量浓度。SO_3 的初始质量浓度在 TP1 采样位点测试确定，SO_3 的初始质量浓度如表 1 所示，SO_3 发生器的催化转化率为 80%~90%。

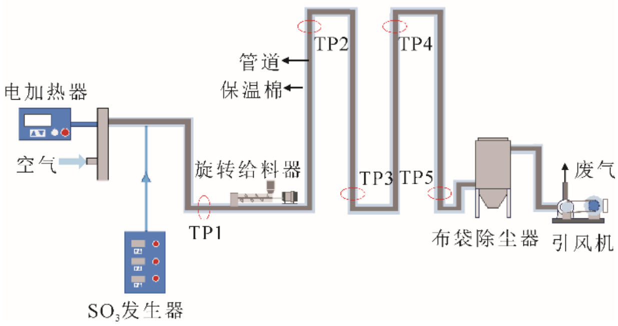


图 1 碱性吸收剂喷射脱除 SO_3 实验系统工艺流程（烟气量 100 m^3/h）

Fig.1 Process flow diagram of the SO_3 removal experimental system by alkaline absorbent injection (flue gas flow rate: 100 m^3/h)

表 1　烟气中 SO_3 的初始质量浓度
Tab.1 Initial mass concentrations of SO_3 in flue gas

工况	SO_2 流量/(mL·min^{-1})	O_2 流量/(mL·min^{-1})	SO_3 理论初始质量浓度/(mg·m^{-3})	SO_3 实际初始质量浓度/(mg·m^{-3})
工况 1	100	50	8.9	7.1
工况 2	200	100	17.9	15.2
工况 3	300	150	26.8	23.0
工况 4	400	200	35.7	31.4
工况 5（实际工况）	500	250	44.6	39.2

本研究采用控制冷凝/异丙醇吸收法对烟气中的 SO_3 初始质量浓度进行采样测定，SO_3 采样设备示意如图 2 所示。将采样枪从采样位点插入烟道内，采样枪末端连接 0.5 m 蛇形冷凝管（冷凝温度为 65 ℃）和 2 只装有 150 mL 80%异丙醇溶液的吸收瓶，吸收瓶连接全自动烟尘采样器。用蒸馏水将冷凝管内壁附着的酸雾液滴收集，定容至 200 mL，采用离子色谱（IC）测定溶液中 SO_4^{2-} 质量浓度，确定不同位点处 SO_3 质量浓度[13]。

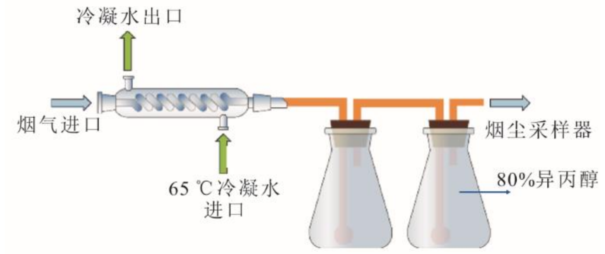


图 2 SO_3 采样设备示意（控制冷凝/异丙醇吸收法）
Fig.2 Schematic diagram of the SO_3 sampling device (controlled condensation/isopropanol absorption method)

碱性吸收剂对 SO_3 的脱除效率 η_{SO_3} 为[14]：

$$\eta_{SO_3}=\frac{C_{in}(SO_3)-C_{out}(SO_3)}{C_{in}(SO_3)}\times 100 \qquad (1)$$

式中：$C_{in}(SO_3)$、$C_{out}(SO_3)$分别为 SO_3 初始质量浓度和脱除后质量浓度。

实验用碱性吸收剂 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2CO_3 采用球磨机研磨，并通过激光粒度分析仪测量，获得不同粒径水平的吸收剂，相关参数见表 2。复配吸收剂由一定比例的 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2CO_3 经由球磨机混合研磨复配而成。

表 2　碱性吸收剂 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2CO_3 的参数
Tab.2 Parameters of alkaline absorbents $Ca(OH)_2$ and Na_2CO_3

项目	$Ca(OH)_2$	Na_2CO_3
粒径/μm	5、10、25、50、75	5、10、25、50、75
纯度/%	95	95
密度/(g·cm^{-3})	2.24	2.53
分子量	74	106
分解温度/℃	580~650	500~851
价格/(元·t^{-1})	420~700	1 800~4 000

1.2 材料表征方法

使用扫描电镜（SEM）观察反应前、后吸收剂的形态及其表面结构（FEI，美国）。利用激光粒度分析仪（BT-9300ST，中国）测试吸收剂的粒度，所用分散剂为无水乙醇。使用 TriStar II 3030 吸附−解吸装置测定了样品的 N_2 吸附−解吸等温线（77 K），得到样品的物理特性及孔径分布图。碱性吸收剂结晶相的表征使用 X 射线衍射仪（XRD，Empyrean，英国）进行，靶源为铜靶，2θ 范围为 10°~90°。使用光谱仪（FT-IR，IRTracer-100，日本）记录吸收剂在 4 000~400 cm^{-1} 内的傅里叶变换红外光谱。通过 X 射线光电子能谱（XPS，Escalab 250Xi，美国）分析材料的表面元素组成和价态。通过离子色谱法（IC，ICS2100，美国）测定采样溶液中硫酸根离子的质量浓度。

1.3 模拟和计算

在本研究中，所有计算均采用 Materials Studio 软件包 DMol3 代码中实现的自旋无限制 DFT 方法[15]。电子交换和关联效应由基于 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）的广义梯度近似（GGA）来描述，并采用了双数值加极化（DNP）基集[16]。所有计算都采用了 0.005 Ha 的轨道占用涂抹值。能量变化、最大力和最大位移的收敛容限分别为 2.0×10^{-5} Ha、0.004 Ha/Å 和 0.005 Å。采用 3×3×1 Monkhorst-Pack 网格执行布里渊区积分[17]。

SO_3 分子在 Na_2CO_3 上的吸附能 E_{ads} 定义为：

$$E_{ads}=E^*(SO_3)-E^*-E(SO_3) \qquad (2)$$

式中：$E^*(SO_3)$、E^*和 $E(SO_3)$分别代表 Na_2CO_3 与 SO_3 分子、孤立的 Na_2CO_3 和 SO_3 分子吸附的能量。

2 结果与讨论

2.1 碱性吸收剂喷射脱除 SO_3 测试

碱性吸收剂喷射脱除 SO_3 的脱除效率受喷射的吸收剂种类、吸收剂粒径、烟气温度、烟气停留时间等条件的影响[18]。因此，为了探究不同实验条件对吸收剂喷射脱除 SO_3 的影响，利用控制变量法改

变以上条件，进行 Na_2CO_3、$Ca(OH)_2$ 及复配吸收剂喷射实验。参考实际工况即表 1 中工况 5 条件，令吸收剂粒径为 10 μm，停留时间为 2 s，烟气温度为 380 ℃。

2.1.1 吸收剂用量对 SO_3 脱除影响

图 3 为当量比对 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 脱除 SO_3 性能的影响。由图 3 可见，碱性吸收剂对 SO_3 的脱除效率随当量比的减少而降低，且 Na_2CO_3 的 SO_3 脱除效率明显优于 $Ca(OH)_2$。在较高的吸收剂用量下，吸收剂颗粒与 SO_3 接触的机会大大增加，导致 SO_3 脱除效率提高[19]。但 $Ca(OH)_2$ 在 Ca:S＞8:1 时，SO_3 脱除率增幅减小，吸收剂利用率降低[20]。Na_2CO_3 在较低的用量下即可达到较高的 SO_3 脱除率，当 2Na:S 为 2:1 时，Na_2CO_3 吸收剂的 SO_3 去除率可达 74.31%。

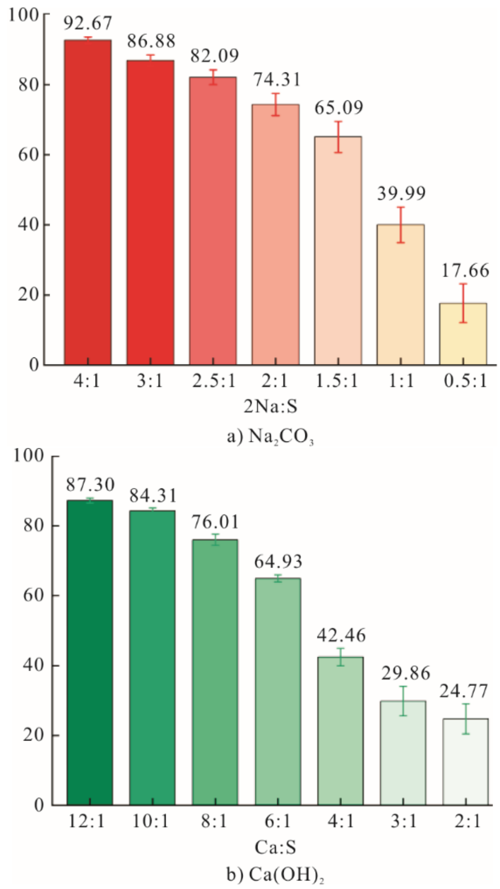
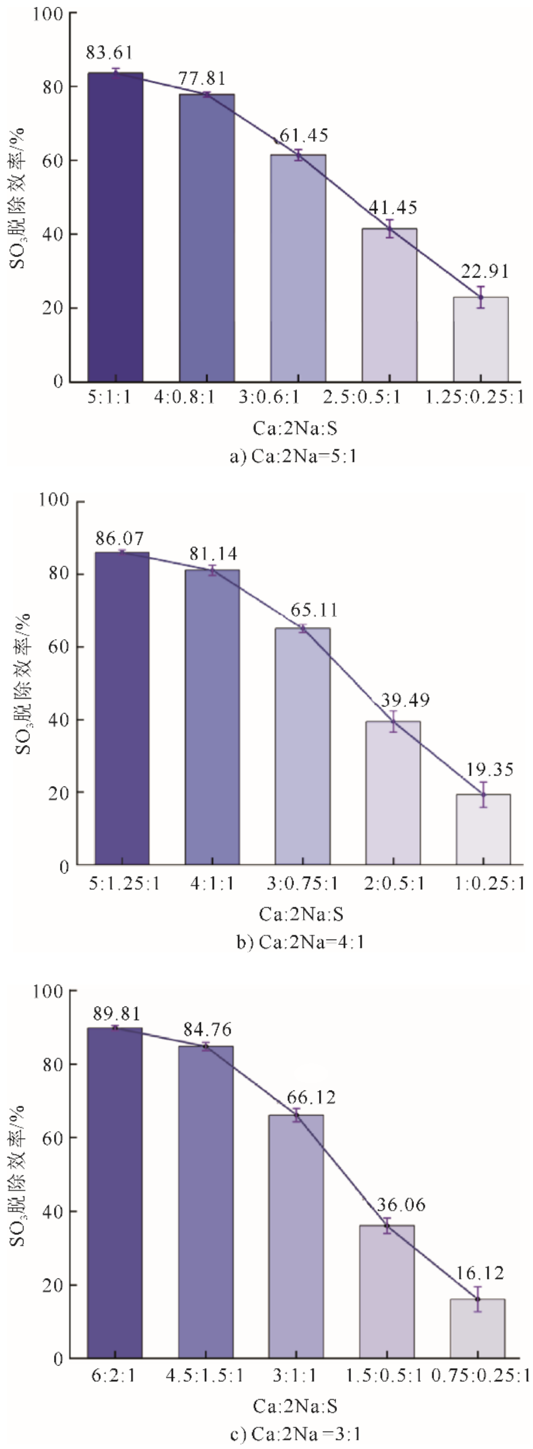
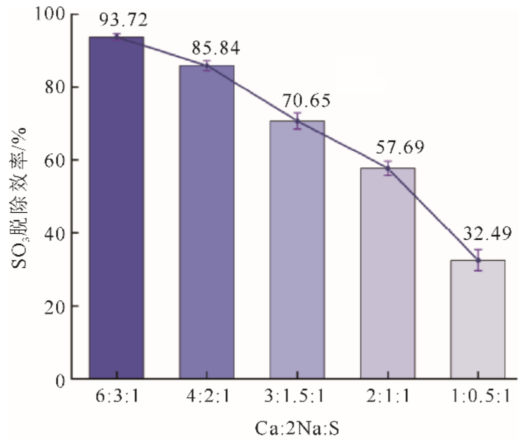


图 3 当量比对 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 脱除 SO_3 性能的影响
Fig.3 Effect of equivalence ratio on SO_3 removal performance of Na_2CO_3 and $Ca(OH)_2$

为了在满足 SO_3 脱除效率达到 85%的前提下进一步降低成本，采用不同比例 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2CO_3 混合的吸收剂去除烟气中的 SO_3。当量比对复配吸收剂 SO_3 脱除性能的影响如图 4 所示。在复配比保持不变的情况下，随着吸收剂用量的减小，复配吸收剂的脱除 SO_3 性能也逐渐降低。与单一吸收剂相比，复配吸收剂以更少的吸收剂用量即可达到较高的 SO_3 脱除效率，如 Ca:2Na:S=5:1.25:1、4.5:1.5:1 和 4:2:1 时，即可达到 85%左右的 SO_3 脱除效率。对比不同的复配比可发现，随着 Na_2CO_3 比例的提高，SO_3 脱除效率逐渐提高，这是由于 Na_2CO_3 具有更快的反应动力学；复配吸收剂性能也有较高的提升，是由于较高用量的 $Ca(OH)_2$ 在与 Na_2CO_3 混合喷射时增大了 Na_2CO_3 与 SO_3 接触的几率。





d) Ca:2Na=2:1

图 4 当量比对复配吸收剂脱除 SO_3 性能的影响

Fig.4 Effect of equivalence ratio on SO_3 removal performance of blended absorbent

进一步提高 Na_2CO_3 的比例，以期用更少的吸收剂达到较高的 SO_3 脱除率，结果如图 5 所示。

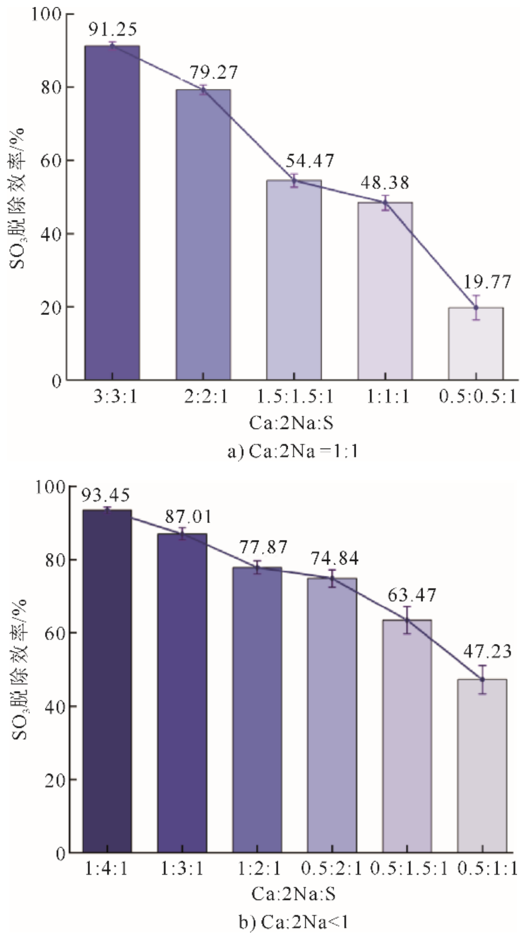


图 5 较高 Na_2CO_3 比例对复配吸收剂脱除 SO_3 性能的影响

Fig.5 Effect of higher Na_2CO_3 ratio on SO_3 removal performance of blended absorbent

由图 5 可见，提高 Na_2CO_3 的比例进一步提高了 SO_3 脱除效率，与图 3a)比较可知，随着 Na_2CO_3 的用量不断提高，复配吸收剂的 SO_3 脱除效果与单一 Na_2CO_3 吸收剂相近。由于复配吸收剂 Ca:2Na:S=5:1.25:1，4.5:1.5:1 和 4:2:1 及更高比例时均可以达到 85%以上的脱除 SO_3 的能力，但考虑到 Na_2CO_3 成本是 $Ca(OH)_2$ 的 3~6 倍，因此在满足 SO_3 脱除效率的情况下，Na_2CO_3 的比例越低，则成本越低。因此，认为 Ca:2Na:S=5:1.25:1 是较优的选择，其成本低于需要达到相同 SO_3 脱除效率的单一吸收剂。本文后续实验均采用 Ca:2Na:S=5:1.25:1 复配吸收剂进行。

2.1.2 吸收剂粒径对 SO_3 脱除影响

为了探究吸收剂粒径对 SO_3 脱除效率的影响，对比单一吸收剂 Na_2CO_3（2Na:S 为 2:1）和 $Ca(OH)_2$（Ca:S 为 5:1）与复配吸收剂 Ca:2Na:S=5:1.25:1，结果如图 6 所示。由图 6 可见，随着粒径增大，吸收剂的 SO_3 脱除效率总体均呈现下降的趋势。在各粒径下，复配吸收剂均优于单一吸收剂的脱除 SO_3 性能。随着粒径减小，吸收剂的比表面积会增大，吸收剂表面暴露的活性位点增多，吸收性能也逐渐提高[10]。而粒径较大的吸收剂更容易被反应生成的产物等堵塞表面，影响到 SO_3 的扩散，导致吸收率的降低[11]。研究过程中，粒径较大吸收剂研磨不够均匀，而吸收剂的吸湿性令较小粒径吸收剂不易保存，且需要较长的研磨时间，故选择粒径 10 μm 左右的吸收剂进行相关实验。

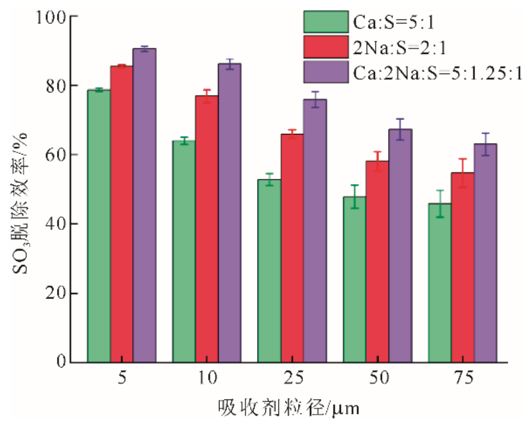


图 6 吸收剂粒径对碱性吸收剂脱除 SO_3 性能的影响

Fig.6 Effect of absorbent particle size on SO_3 removal performance of alkaline absorbent

2.1.3 烟气停留时间对 SO_3 脱除影响

为了探讨吸收剂在烟气停留时间不同时的性能差异，采样点 TP1—TP5 的 SO_3 脱除效率结果如图 7 所示。随着停留时间的延长，各吸收剂的 SO_3 脱除率均提高。单一吸收剂 Ca:S=10:1 的 $Ca(OH)_2SO_3$ 脱

除率在 2 s 可以达到 80%以上的 SO_3 脱除率；单一吸收剂 2Na:S=3:1 的 Na_2CO_3 在停留时间 2 s 时 SO_3 脱除率可达到 85%[21]。在停留时间较短（小于 1 s）时，Na_2CO_3 的 SO_3 脱除率（尤其是 2Na:S=3:1 的 Na_2CO_3）明显优于 $Ca(OH)_2$ 和复配吸收剂。在停留时间大于 1 s 时，对比单一吸收剂，Ca:2Na:S= 5:1.25:1 复配吸收剂的 SO_3 脱除性能较好，且其增长趋势稳定。在燃煤电厂中，吸收剂从 SCR 反应器出口到空预器的停留时间通常为 2~5 s，确保了吸收剂与 SO_3 的充分接触。

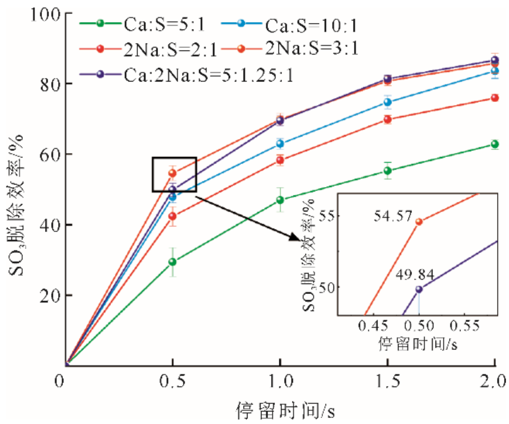


图 7 烟气停留时间对复配吸收剂脱除 SO_3 性能的影响

Fig.7 Effect of residence time on SO_3 removal performance of blended absorbent

2.1.4 SO_3 质量浓度对 SO_3 脱除影响

SO_3 质量浓度对复配吸收剂脱除 SO_3 性能的影响如图 8 所示。

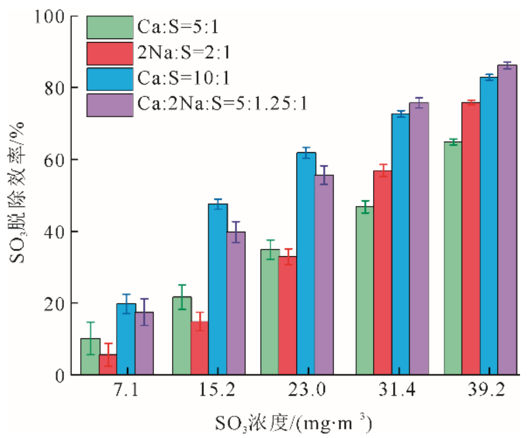


图 8 SO_3 质量浓度对复配吸收剂脱除 SO_3 性能的影响

Fig.8 Effect of initial SO_3 mass concentration on SO_3 removal performance of blended absorbent

由图 8 可见，碱性吸收剂对 SO_3 的脱除率随 SO_3 质量浓度的升高而不断提高，在 SO_3 初始质量浓度达到 39.2 mg/m³ 时，Ca:S=10:1 的 $Ca(OH)_2$ 吸收剂和 2Na:S=2:1 的 Na_2CO_3 吸收剂可以达到近 80%的 SO_3 脱除率，而 Ca:2Na:S=5:1.25:1 的复配吸收剂可以达到 85%的 SO_3 脱除率。当 Ca:S 为 10:1，SO_3 质量浓度为 15.7 mg/m³ 时，$Ca(OH)_2$ 的 SO_3 脱除效率约为 Na_2CO_3 的 3 倍以上。相同的 SO_3 质量浓度下，$Ca(OH)_2$ 的用量远大于 Na_2CO_3 吸收剂，与气流中的 SO_3 分子的碰撞概率更高，同时在比表面积和孔隙率较高的 $Ca(OH)_2$ 表面上，SO_3 向颗粒内部的扩散速度更快[11]。由于 Na_2CO_3 与 SO_3 的反应速率更快，因此在较高的 SO_3 质量浓度条件下，Na_2CO_3 具有更高的脱除效率[21]。而复配吸收剂在各质量浓度下均表现出较高的脱除性能，尤其是在 SO_3 质量浓度较高时。

2.1.5 烟气温度对 SO_3 脱除影响

烟气温度对吸收剂脱除 SO_3 性能的影响如图 9 所示。由图 9 可见，各碱性吸收剂的 SO_3 脱除性能均随着烟气温度的升高而提高，且复配吸收剂展现出较好的性能。反应温度的提高促进了 SO_3 向吸收剂颗粒表面的扩散，提高了吸收剂颗粒与 SO_3 之间的动力学反应速率[22]。在烟气温度 250 ℃时，碱性吸收剂的 SO_3 脱除性能大大降低，这主要是因为温度较低时烟气中的 SO_3 易形成气溶胶，其粒径较小不易被吸收剂捕捉[23]；当温度升高至 300 ℃时，各吸收剂的脱除效率普遍提升；当烟气温度进一步升高至 450 ℃时，3 种吸收剂的 SO_3 脱除效率均接近或超过 80%，其中 Ca:2Na:S=5:1.25:1 复配吸收剂在 450 ℃时脱除效率最高，达到 90.21%，而 2Na:S=2:1 吸收剂脱除效率也达到 84.41%。SCR 脱硝系统的运行温度通常高于 300 ℃，复配吸收剂可以展现出更优越的 SO_3 脱除性能。

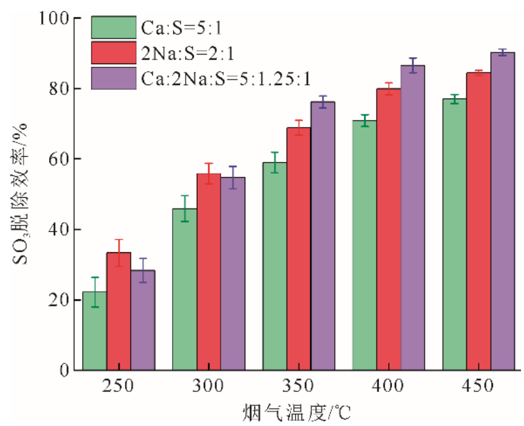


图 9 烟气温度对吸收剂脱除 SO_3 性能的影响

Fig.9 Effect of flue gas temperature on SO_3 removal performance of alkaline absorbent

2.1.6 SO_3 脱除率随反应时间变化规律

图 10 给出了在工况 5 下，吸收剂粒径为 10 μm，停留时间为 2 s，烟气温度为 380 ℃，不同吸收剂 SO_3 脱除效率随时间的变化。反应前期，固定床中的吸收剂量处于过量状态，化学当量比远大于理论值，反应时 SO_3 能够完全与吸收剂接触并反应，故此时 3 种吸收剂对 SO_3 的脱除率接近且均高于 85%。而随着反应时间增加，各吸收剂对 SO_3 的脱除率逐渐降低，随着反应进行，吸收剂表面形成硫酸盐覆盖在吸收剂表面，影响了 SO_3 与吸收剂的接触。其中，Na_2CO_3 的 SO_3 脱除率降低最为平缓，而对 $Ca(OH)_2$ 吸收剂，随着反应时间的增加，SO_3 脱除率显著降低，反应进行到 60 min 时，仅有 10%的脱除率。而复配吸收剂则呈现出优于 $Ca(OH)_2$ 但次于 Na_2CO_3 吸收剂的稳定性能。

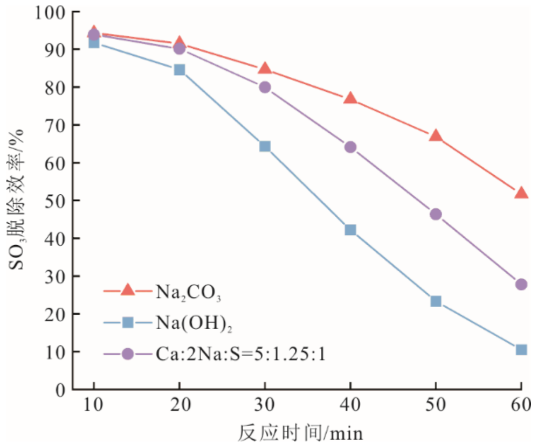


图 10　不同吸收剂 SO_3 脱除效率随时间的变化

Fig.10 Variations of SO_3 removal efficiency by different absorbents with time

2.2 喷射前、后碱性吸收剂物化性质

为了探讨 2Na:S= 2:1 的 Na_2CO_3 和 Ca:S= 5:1 的 $Ca(OH)_2$ 2 种吸收剂在反应前、后的性能差异，采用粒径为 10 μm 的吸收剂进行实验。反应温度为 380 ℃，吸收剂的停留时间约为 2 s。将不同样品注入烟道，使用配备玻璃纤维筒的取样枪在 TP5 处回收反应后的吸收剂。利用 SEM 扫描电镜观察了吸收反应前、后的 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 的形貌特征，结果如图 11。反应前的 Na_2CO_3 颗粒较大，表面光滑致密；反应后，由于 Na_2CO_3 不断放出 CO_2，颗粒尺寸减小，表面出现空隙结构，比表面积和 SO_3 吸收效率提高。反应前 $Ca(OH)_2$ 的形貌松散，比表面积较大，孔隙率较高；反应生成比表面积和孔容均较小的 $CaSO_4$ 均匀地堆积在 $Ca(OH)_2$ 表面，令其形貌更加致密。

图 12 为反应前、后 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 的 XRD 图像。Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 在反应后都呈现较强的 Na_2SO_4 和 $CaSO_4$ 衍射峰，反应前、后的衍射峰强度改变，其晶型可能发生变化。

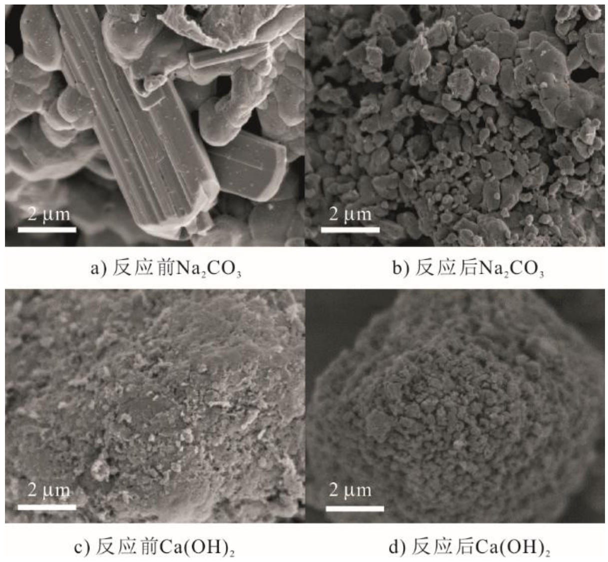


图 11　反应前、后吸收剂的扫描电子显微镜图像

Fig.11 SEM images of the alkaline absorbents before and after reaction

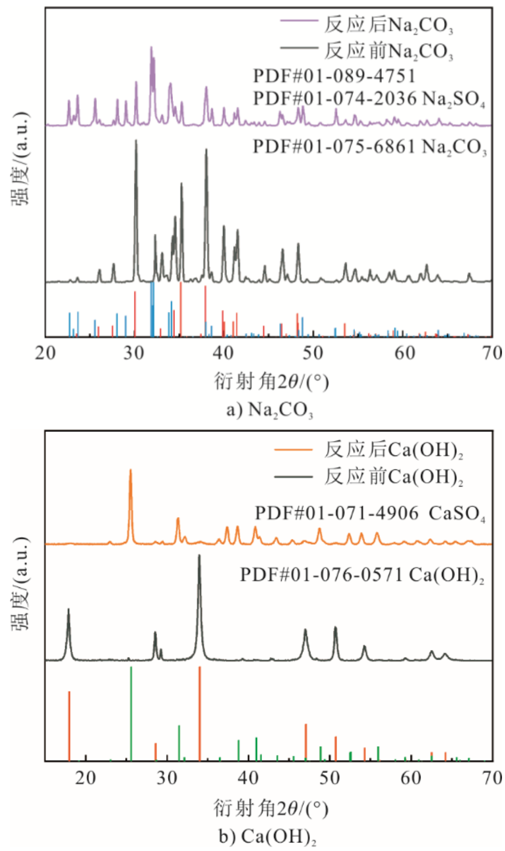


图 12　反应前、后吸收剂的 XRD 图像

Fig.12 XRD patterns of the alkaline absorbents before and after reaction

通过傅里叶变换红外图谱（FT-IR）分析了反应前、后 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 的组成及其表面官能团的变

化（图 13）。样品在 3 648 cm^{-1} 处的峰为未反应的 $Ca(OH)_2$，而在 1 445 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 处的峰为 Na_2CO_3。1 130 cm^{-1} 和 630 cm^{-1} 处的峰归因于硫酸根离子的伸缩振动[24]。这表明在样品表面生成了 $CaSO_4$ 和 Na_2SO_4。

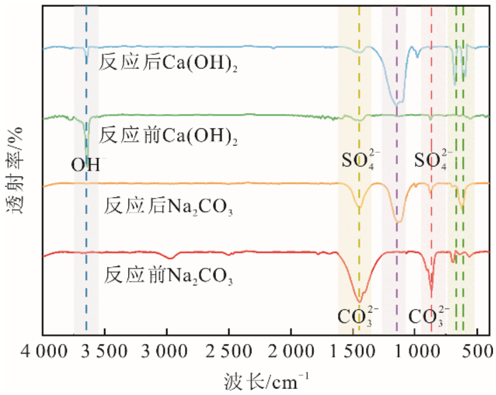
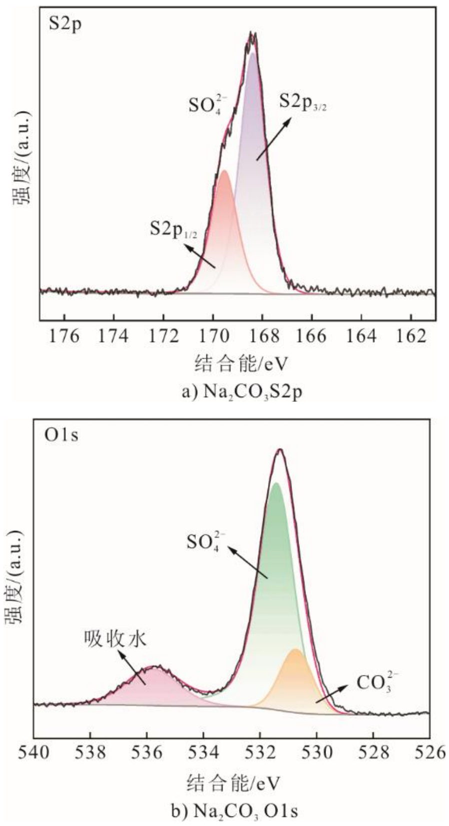


图 13 反应前、后吸收剂的 FT-IR 图像

Fig.13 FT-IR patterns of the alkaline absorbents before and after reaction

反应后 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 相对于氧、硫的 XPS 光谱如图 14 所示。为了进一步研究样品表面的产物层成分，将其 S 峰和 O 峰分解为特定的官能团。脱硫样品的 S2p 仅归因于 SO_4^{2-}[25]，表明 SO_3 在碱性吸附剂表面形成了硫酸钙和硫酸钠。样品的 O1s 位点也证明了 SO_4^{2-}的存在。此外，还出现了较弱的 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 峰，这可能是由于某些吸收剂未完全反应所致。



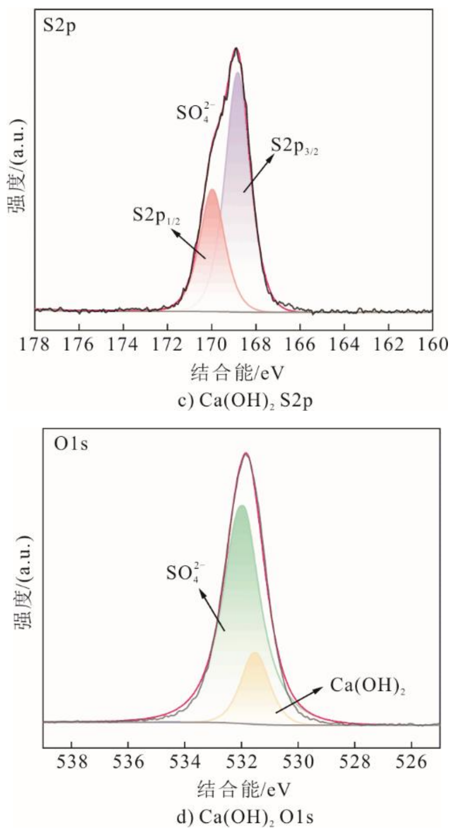


图 14 反应后吸收剂的 XPS 图像

Fig.14 XPS spectra of the alkaline absorbents after reaction

表 3 为碱性吸收剂反应前、后物理特性。图 15 为反应前、后吸收剂的孔径分布。分析表 3、图 15 可以发现，Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 在与 SO_3 反应后，其物理特性均发生了显著变化：Na_2CO_3 吸收剂的比表面积和孔容在反应后均有所增加，表明反应后其孔结构变得更加发达，这是由于反应过程中 Na_2CO_3 不断放出 CO_2，颗粒尺寸减小，表面出现空隙结构；而 $Ca(OH)_2$ 吸收剂反应后，其孔结构有所减小，这是由于比表面积和孔容更小的硫酸钙沉积覆盖了部分孔道。图 15 展示了反应前、后 2 种吸收剂孔径分布的变化，其中 Na_2CO_3 的反应后孔径在 10 nm 以下的孔容占比增加，而 $Ca(OH)_2$ 的反应后孔径分布则显示孔径在 20~40 nm 的孔容占比有所下降，这与表 3 数据一致。

表 3 碱性吸收剂反应前、后物理特性

Tab.3 Physical properties of the alkaline absorbents before and after absorption

吸收剂	比表面积/(m^2·g^{-1})	孔容/(cm^3·g^{-1})	平均孔径/nm
反应前 Na_2CO_3	0.905	0.011	9.168
反应后 Na_2CO_3	1.809	0.021	6.653
反应前 $Ca(OH)_2$	15.821	0.095	17.506
反应后 $Ca(OH)_2$	9.875	0.081	15.571

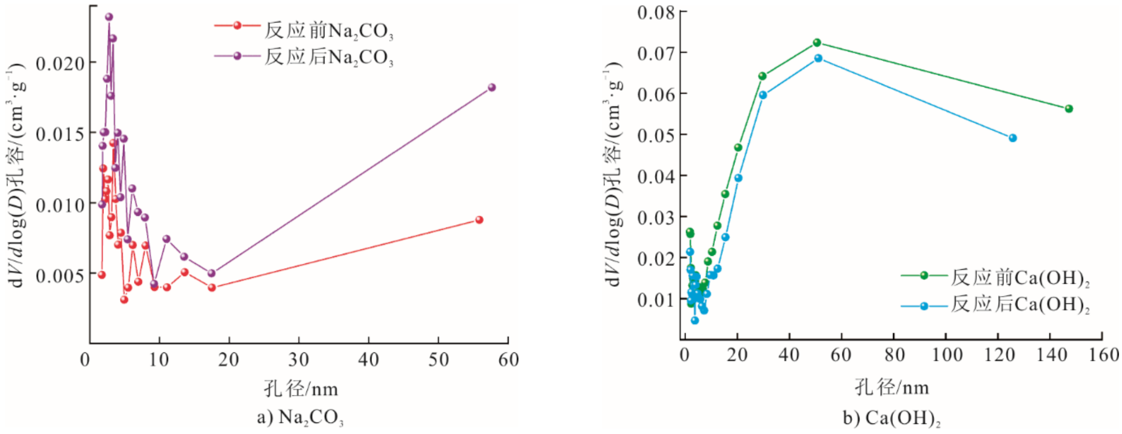


图 15 反应前、后吸收剂的孔径分布

Fig.15 Pore size distributions of the alkaline absorbents before and after reaction

2.3 反应机理

Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 与 SO_3 的反应被认为遵循不同的气固反应模型，示意如图 16 所示。Na_2CO_3 与 SO_3 的反应遵循缩核模型[26]。反应气体首先扩散到颗粒表面，与颗粒反应生成产物，产物层逐渐覆盖颗粒表面。然后 SO_3 通过产物层扩散到未反应核表面与之反应，随着反应的进行，未反应核逐渐减小，而产物层逐渐增厚。同时，SO_3 与 Na_2CO_3 反应不断释放出 CO_2，以保持颗粒的多孔结构，从而促进了 SO_3 向未反应核心表面的扩散。这一过程与图 11 和表 3 中 Na_2CO_3 吸收剂的表征结果一致。$Ca(OH)_2$ 与 SO_3 的反应遵循晶粒反应模型[27]。多孔 $Ca(OH)_2$ 颗粒被视为由许多固体球形颗粒组成，颗粒之间的空隙即为多孔颗粒的内部孔隙。SO_3 不是直接在大颗粒表面反应，而是通过孔隙扩散到许多细颗粒表面与之反应，细颗粒的反应类似于缩核模型[28]。$Ca(OH)_2$ 与 SO_3 反应后，孔体积和比表面积变小，形态由松散变致密。

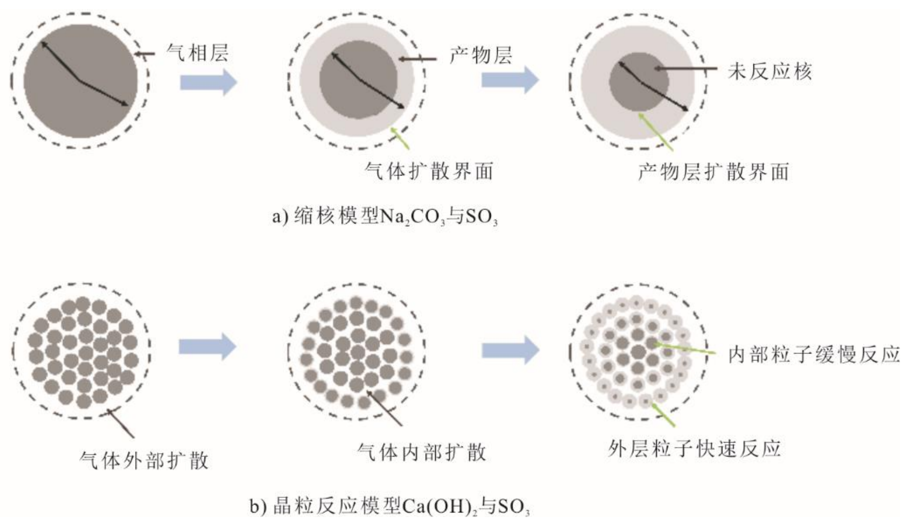


图 16 Na_2CO_3、$Ca(OH)_2$ 与 SO_3 的气固反应模型

Fig.16 The gas-solid reaction models for Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$ and SO_3

为了研究碱性吸收剂与 SO_3 反应驱动力，通过模拟 Na_2CO_3 在 SO_3 上的吸附过程计算得到吸附能，并与 $Ca(OH)_2$ 比较。图 17 为 SO_3 分子在 Na_2CO_3 晶面上不同位置的吸附构型。考虑到（0 0 1）是最为常见的晶面，选择 Na_2CO_3 的（0 0 1）晶面进行计算，并将 SO_3 分子置于吸收剂表面进行结构优化，以此评价其吸收过程。对比 Yu 等人[29]的研究中 $Ca(OH)_2$ 与 SO_3 的反应情况模型，SO_3 可与 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 在不同位置发生反应，其 O 原子与晶体表面的 Na 和 Ca 离子相连。

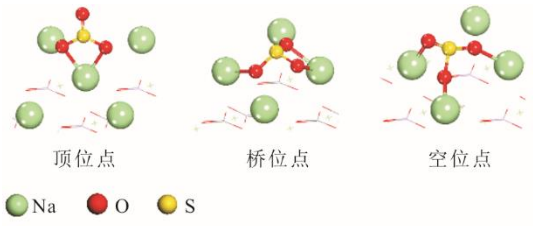


图 17 SO_3 分子在 Na_2CO_3 晶面上不同位置的吸附构型
Fig.17 Adsorption configurations of SO_3 molecules at different sites on crystalline surface of Na_2CO_3

表 4 为 Na_2CO_3 晶体（0 0 1）和 $Ca(OH)_2$ 晶体（1 0 0）表面 SO_3 的模拟吸附能[29]。在 Na_2CO_3 晶体上，SO_3 在空位点的吸附能比其他 2 种构型的吸附能大，SO_3 在空位点的构型更稳定；而在 $Ca(OH)_2$ 晶体中，SO_3 则在顶位点更加稳定。SO_3 在 Na_2CO_3 晶体上的模拟吸附能高于其在 $Ca(OH)_2$ 晶体上的吸附能，因此 Na_2CO_3 对 SO_3 的吸附驱动力更强，其吸附过程更加稳定，且 SO_3 会优先与 Na_2CO_3 结合。

表 4 Na_2CO_3 晶体（0 0 1）和 $Ca(OH)_2$ 晶体（1 0 0）表面 SO_3 的模拟吸附能 单位：eV
Tab.4 The simulated adsorption energy of SO_3 on surfaces of Na_2CO_3 (0 0 1) crystal and $Ca(OH)_2$ (1 0 0) crystal

碱性吸收剂	位置	总吸附能	吸收剂间吸附能	SO_3 分子间吸附能	吸附能
	顶位点	–226 717.45			–3.54
Na_2CO_3	桥位点	–226 719.34	–209 745.82	–16 968.12	–5.40
	空位点	–226 719.69			–5.75
	顶位点				–1.60
$Ca(OH)_2$	桥位点				–1.32
	空位点				–1.34

3 结　论

本研究通过在不同条件下向烟气注入 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 吸收剂，进行了 SO_3 脱除实验，并与复配吸收剂进行了性能对比。通过表征分析了反应前、后吸收剂物理和化学性质的变化。此外，还探讨了 2 种碱性吸收剂脱除 SO_3 的机理，包括两种吸收剂的气固反应模型、与 SO_3 的吸附反应驱动力。通过模拟吸附过程并计算吸附能，进一步分析了吸收剂与 SO_3 的吸附反应。得出的主要结论如下。

1）Na_2CO_3 吸收剂的 SO_3 脱除效率优于 $Ca(OH)_2$ 吸收剂，而复配吸收剂的 SO_3 脱除性能略优于单一 Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 吸收剂。$Ca(OH)_2$ 必须达到 Ca:S=10:1 的比例，Na_2CO_3 必须达到 2Na:S=3:1 的比例，才能达到约 85%的 SO_3 去除效率。然而，Ca:2Na:S=5:1.25:1、4.5:1.5:1 和 4:2:1 的复配吸收剂均可以达到约 85%的 SO_3 去除效率。且复配吸收剂在满足 SO_3 脱除性能的同时，用量及成本更小。

2）反应温度、SO_3 浓度、吸收剂当量比和停留时间的增加均有利于碱性吸收剂对 SO_3 的脱除，吸收剂粒径越小，SO_3 脱除效果越好。且在满足实际烟气的条件下，复配吸收剂在各影响条件下均展现出更优的 SO_3 脱除性能。

3）Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 与 SO_3 反应生成硫酸钠和硫酸钙。吸收剂与 SO_3 反应前的比表面积、孔容和平均孔径为 Na_2CO_3<$Ca(OH)_2$。反应后，Na_2CO_3 的比表面积和孔容增大，主要是由于反应不断释放 CO_2 形成孔结构；而 $Ca(OH)_2$ 的比表面积和孔容减小，因为比表面积和孔容更小的硫酸盐在其表面的沉积。

4）SO_3 与 Na_2CO_3 的气固反应遵循缩核模型，而与 $Ca(OH)_2$ 的反应遵循晶粒反应模型。SO_3 在 Na_2CO_3 上的吸附能高于 $Ca(OH)_2$ 的吸附能，因此 SO_3 优先与 Na_2CO_3 结合，其吸附反应驱动力更强。而且 SO_3 与 Na_2CO_3 晶体反应时，在 Hollow 位点上的构型更稳定，而在 $Ca(OH)_2$ 晶体上的 Top 位点上的构型更稳定。

［参 考 文 献］

［1］ 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.
［2］ VAINIO E, KINNUNEN H, LAURÉN T, et al. Low-temperature corrosion in co-combustion of biomass and solid recovered fuels[J]. Fuel, 2016, 184: 957-965.
［3］ 郭彦鹏，狄华娟，潘丹萍，等. 燃煤烟气中 SO_3 的形成及其控制措施[J]. 中国电力, 2016, 49(8): 158-160.
GUO Yanpeng, DI Huajuan, PAN Danping, et al. The formation and control of SO_3 in coal-fired flue gas[J]. Electric Power, 2016, 49(8): 158-160.
［4］ 刘含笑，陈招妹，王少权，等. 燃煤电厂 SO_3 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 SO_3

from coal-fired power plants[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(5): 1128-1138.

[5] 刘含笑，郦建国，姚宇平，等. 低低温电除尘系统对 SO_3 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 SO_3 removal performance of low-low temperature electrostatic precipitator system[J]. Power Generation Technology, 2022, 43(1): 147-154.

[6] PAN D, YANG L, WU H, et al. Removal characteristics of sulfuric acid aerosols from coal-fired power plants[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2017, 67(3): 352-357.

[7] YU H, SHAN C J, LI J J, et al. Alkaline absorbents for SO_2 and SO_3 removal: a comprehensive review[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 366: 121532.

[8] BENSON L B, SMITH K J, RODEN R A, et al. Control of sulfur dioxide and sulfur trioxide using by-product of a magnesium-enhanced lime FGD system[C]. Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium. Washington D. C., USA. 2003.

[9] 陶子晨. 多孔钙基吸收剂的制备及电厂烟气 SO_3 控制研究[D]. 北京：华北电力大学, 2018: 1.
TAO Zichen. Study on the preparation of porous calcium based absorbents and the SO_3 control of flue gas in power plants[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2018: 1.

[10] HE K, TANG Z, SONG Q, et al. Process analysis of SO_3 removal by $Ca(OH)_2$ particles from flue gas[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 247: 117054.

[11] ZHOU X, TANG W, HE M, et al. Combined removal of SO_3 and HCl by modified $Ca(OH)_2$ from coal-fired flue gas[J]. Science of The Total Environment, 2023, 857: 159466.

[12] XIE D, WANG H, TAO J, et al. Sulfur trioxide removal performance of alkaline sorbents injection in the temperature range 400~705 ℃: a pilot-scale study[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(7): 2382-2388.

[13] TANG W, ZHANG L, LUO H. Experimental study on the removal of low-concentration SO_3 by trona at medium temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(24): 8947-8956.

[14] 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.

[15] DELLEY B J. From molecules to solids with the DMol3 approach[J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 113(18): 7756-7764.

[16] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1998, 77(18): 3865-3868.

[17] METHFESSEL M, PAXTON A T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals[J]. Physical Review. B Condensed Matter, 1989, 40(6): 3616-3621.

[18] ZHENG C, LUO C, LIU Y, et al. Experimental study on the removal of SO_3 from coal-fired flue gas by alkaline sorbent[J]. Fuel, 2020, 259: 116306.

[19] XUE F, SU J, LI P, et al. Experimental study on removal of SO_3 from flue gas by Na_2CO_3[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 558(4): 42012.

[20] ZHENG C, WANG Y, LIU Y, et al. Formation, transformation, measurement, and control of SO_3 in coal-fired power plants[J]. Fuel, 2019, 241: 327-346.

[21] WANG Z, HUAN Q, QI C, et al. Study on the removal of coal smoke SO_3 with CaO[J]. Energy Procedia, 2012, 14: 1911-1917.

[22] GUO J, XIONG J, LI Y, et al. Absorption mechanism of SO_3 on various alkaline absorbents in the presence of SO_2[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 149: 268-277.

[23] PAN D, YANG L, WU H, et al. Formation and removal characteristics of sulfuric acid mist in a wet flue gas desulfurization system[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2017, 92(3): 598-604.

[24] ISHIZUKA T, KABASHIMA H, YAMAGUCHI T, et al. Initial step of flue gas desulfurization - An IR study of the reaction of SO_2 with NO_x on CaO[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(13): 2799-2803.

[25] WANG H, CHEN D, LI Z, et al. SO_3 removal from flue gas with $Ca(OH)_2$ in entrained flow reactors[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(4): 5364-5373.

[26] JAKOBSEN H A. Chemical reactor modeling: multiphase reactive flows[M]. 2nd ed. Springer, 2008: 1.

[27] 熊劲. 燃煤电厂 SCR 脱硝过程中 SO_3 的生成、检测及控制基础研究[D]. 北京：中国科学院大学, 2020: 2.
XIONG Jin. Fundamental research on the formation, detection and control of SO_3 in the SCR denitration process of coal-fired power plants[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020: 2.

[28] FU D, TANG G, ZHAO Y, et al. Modeling of iron ore reactions in blast furnace[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 103: 77-86.

[29] YU H, WANG C, CHEN H, et al. SO_3 removal by submicron absorbents synthesized via inhibition method: The product layer grows like parallel peaks[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 479: 135593.

（责任编辑　杨嘉蕾）