

工业烟气 SO₃ 吸收脱除性能研究

何柯佳, 唐祚洲, 宋蔷*, 姚强

(清华大学能源与动力工程系, 北京市海淀区 100089)

Performance of SO₃ Removal From Industrial Flue Gas by Adsorption

HE Kejia, TANG Zuozhou, SONG Qiang*, YAO Qiang

(Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Haidian District, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: The use of high-sulfur coal and selective catalytic reduction (SCR) reactor increases SO₃ concentration in the flue gas. Numerical simulation was carried out to study the industrial process of SO₃ removal from the flue gas by adsorbents such as Ca(OH)₂ and Na₂SO₃. The influence of Ca(OH)₂/Na₂SO₃:SO₃, SO₃ concentrations and the cooling process of flue gas on SO₃ removal performance was discussed. The results showed that both two adsorbents could effectively remove SO₃. During the cooling process of flue gas, once the adsorbents were injected into the flue gas, the SO₃ removal efficiency and the conversion of the two adsorbents first quickly increased and then slowly increased. The performance of SO₃ removal by Na₂SO₃ was much better than by Ca(OH)₂. The increase of Ca(OH)₂/Na₂SO₃:SO₃, the SO₃ concentration of the original flue gas, and the temperature at the adsorbent-injection position promoted the SO₃ removal. The effect of increasing Ca(OH)₂/Na₂SO₃:SO₃ was the most significant, and the SO₃ removal efficiency could reach higher than 90%. Although the other components in the flue gas competitively reacted with the adsorbents, the selectivity of adsorbing SO₃ by the adsorbents was about 0.9. However, the conversion of the adsorbents was low, which was around 10%.

KEY WORDS: SO₃; Ca(OH)₂; Na₂SO₃; flue gas; competitive model

摘要: 燃用高硫煤和安装选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)装置会引起烟气中 SO₃ 浓度增加, 带来设备腐蚀与环境污染问题。分别以 Ca(OH)₂ 和 Na₂SO₃ 为吸收剂, 通过数值模拟研究吸收剂脱除工业烟气中 SO₃ 的性能, 讨论 Ca(OH)₂/Na₂SO₃:SO₃、SO₃ 浓度和降温历程对 SO₃ 脱除的影响。结果表明, 在 SCR 脱硝装置后加入 2 种吸收剂均能有

效脱除 SO₃。在烟气降温过程中, 加入吸收剂后, SO₃ 的脱除率和吸收剂总转化率均呈现初期快速增长、后期缓慢增长的趋势。Na₂SO₃ 对 SO₃ 的脱除性能明显优于 Ca(OH)₂。Ca(OH)₂/Na₂SO₃:SO₃ 增加、原始烟气 SO₃ 浓度高、吸收剂加入位置烟温高均可以提高 SO₃ 脱除率。其中增加 Ca(OH)₂/Na₂SO₃:SO₃ 效果最为显著, SO₃ 脱除率为 90% 以上。虽有烟气中其他组分的竞争反应影响, 吸收剂对吸收 SO₃ 的选择性在 0.9 左右, 但吸收剂的转化率较低, 在 10% 左右。

关键词: SO₃; Ca(OH)₂; Na₂SO₃; 烟气; 竞争模型

0 引言

煤炭是我国的基础能源。煤炭的高效清洁利用是我国经济、环境稳定发展的重要保障。煤炭中含有硫元素, 在炉内高温燃烧时会生成硫氧化物。炉内燃烧以及选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)脱硝反应器催化剂对 SO₂ 的催化氧化, 使得烟气中的硫氧化物约 2% 为 SO₃^[1]。燃用中高硫煤时, 烟气中的 SO₃ 浓度可达到 100 mg/m³ 以上。SO₃ 浓度的增加会引起空气预热器、除尘器与风机等设备的腐蚀^[2-3], 排放到大气中后也会加剧雾霾和酸沉降^[4-7]。降低燃煤烟气中 SO₃ 的浓度, 对于燃煤系统安全稳定运行和污染物控制有重要意义。

向烟气中喷吸收剂是一种有效的脱除 SO₃ 的方法, 目前已开展了一些实验室研究和工业试验。实验室研究主要在 SO₃+N₂ 的气氛下对 CaO、MgO、ZnO、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、CaCO₃ 和 Na₂CO₃ 等碱性吸收剂与 SO₃ 的反应性能开展了系列实验, 研究发现上述物质对 SO₃ 均有良好的脱除效果^[8-13]。工程试验^[14]采用 NaHSO₃/Na₂SO₃ 作为吸收剂, 通过与 SO₃ 的置换反应脱除 SO₃, 也取得了比较好的效果。另外何柯佳等研究指出烟气中存在的 SO₂ 会和

基金项目: 国家自然科学基金项目(51976103); 清华大学-中国华能集团有限公司基础能源联合研究院项目(HNKJ20-H50) (U20YYJC03)。

The National Natural Science Foundation of China (51976103); Huaneng Group Science and Technology Research Project (HNKJ20-H50) (U20YYJC03).

碱性吸收剂发生酸碱反应, O_2 会和亚硫酸盐发生氧化反应, 这些竞争反应会影响 SO_3 脱除效率^[15-16]。

工业试验中, 吸收剂分别在炉内、SCR 与空预器间或空预器与除尘器间加入^[14, 17-20]。炉内喷吸收剂可以脱除炉内燃烧生成的大部分 SO_3 , 但无法解决 SCR 催化氧化形成的 SO_3 , 所以整体脱除效率不高。在空预器与除尘器间喷吸收剂无法缓解空预器腐蚀问题, 另外这个区间的烟温较低, 不利于吸收反应的进行。综上所述, 在 SCR 与空预器间喷吸收剂控制 SO_3 更为可行, 可以达到脱除燃烧及 SCR 催化氧化生成的 SO_3 以及缓解空预器腐蚀的作用。Martin Marietta 公司^[14]在 SCR 后喷射特制的 MgO 吸收剂, 烟气中 SO_3 浓度为 20~25r/min, Mg:S 物质的量比为 1~1.5:1 时, SO_3 脱除率达到 65%。中国大唐集团科学研究院^[17]在空预器入口喷射 $Ca(OH)_2$ 粉末, Ca:S 物质的量比为 4:1 时, SO_3 脱除率约为 40%。美国 Codan 公司^[14]在 SCR 反应器后喷 $NaHSO_3/Na_2SO_3$ 溶液, Na:S 物质的量比由 0.3:1 增加为 1:1 时, 静电除尘器出口处 SO_3 脱除率由 52% 增加至 90% 左右, 继续增加 Na:S 物质的量比至 1.8:1 时 SO_3 脱除率增加至 95%。

目前报道的工业试验证明了喷吸收剂脱除烟气中 SO_3 的可行性, 但缺乏系统的研究, 并且工业试验结果中 SO_3 的脱除率与实验室研究存在比较大的差异, 明显偏高, 这可能是由于上述工业试验中测量 SO_3 浓度采用的是控制冷凝法(EPA Method 8A), 在应用于含吸收剂的烟气环境时, 吸收剂在采样管内滤膜上过滤形成的沉积层对采样烟气中的 SO_3 产生二次吸收, 造成 SO_3 浓度测量值偏低, 因而计算得到的 SO_3 脱除率会偏高。

碱性吸收剂与亚硫酸盐用于脱除工业烟气 SO_3 , 缺乏系统的分析。本文以 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2SO_3 颗粒分别代表上述 2 类吸收剂, 研究其在 SCR 反应器出口喷入烟气后脱除 SO_3 的过程。基于作者前期建立的吸收剂分别与烟气中 SO_3/SO_2 、 SO_3/O_2 的竞争反应模型^[21], 采用经过优化的吸收剂颗粒结构参数, 对不同吸收剂用量、 SO_3 浓度和烟气降温历程下吸收剂颗粒吸收烟气中 SO_3 的过程开展数值模拟, 分析了 2 种吸收剂脱 SO_3 的动态过程, 讨论了上述工况参数对 SO_3 脱除率、吸收剂转化率以及吸收 SO_3 选择性的影响, 为喷吸收剂脱除工业烟气 SO_3 的过程设计和优化提供指导。

1 模型及计算方法

1.1 吸收剂颗粒与 SO_3/SO_2 、 SO_3/O_2 的竞争反应模型

将 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2SO_3 颗粒简化为球形多孔颗粒, 两者分别与 SO_3 和 SO_2 、 SO_3 和 O_2 发生的反应过程如下。反应初期, 多孔颗粒的内外表面都是新鲜的。反应气体 SO_3 和 SO_2/O_2 , 直接在颗粒外表面反应, 或者向颗粒内孔扩散的过程中在颗粒内表面发生反应。随着反应的进行, 颗粒表面形成反应产物, 反应产物逐渐完全覆盖吸收剂颗粒表面。反应产物完全覆盖吸收剂颗粒表面后, SO_3 和 SO_2/O_2 , 需要经历内孔扩散和产物层扩散才能与未反应的吸收剂发生反应。

作者将产物岛生长反应模式与晶粒模型^[22-23]相结合, 建立了 2 种吸收剂颗粒竞争吸收 SO_3 的反应模型^[21]为:

$$\frac{\partial x_{SO_3}(R,t)}{\partial t} = \frac{V}{1-\varepsilon_0} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 D_{e,SO_3}(R,t) \frac{\partial C_{SO_3}(R,t)}{\partial R} \right] \quad (1)$$

$$a \frac{\partial x_{SO_2/O_2}(R,t)}{\partial t} = \frac{V}{1-\varepsilon_0} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \times \left[R^2 D_{e,SO_2/O_2}(R,t) \frac{\partial C_{SO_2/O_2}(R,t)}{\partial R} \right] \quad (2)$$

其边界条件为

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{SO_3}(0,t)}{\partial R} = 0 \\ C_{SO_3}(R_0,t) = C_{SO_3,S} \\ \frac{\partial C_{SO_2/O_2}(0,t)}{\partial R} = 0 \\ C_{SO_2/O_2}(R_0,t) = C_{SO_2/O_2,S} \end{cases} \quad (3)$$

式中: t 为任一反应时刻; R 为吸收剂颗粒内任一位置半径, m; R_0 为颗粒半径, m; ε_0 为颗粒初始孔隙率; x_{SO_3} 、 x_{SO_2/O_2} 为吸收剂颗粒内任一半径 R 处晶粒吸收 SO_3 、 SO_2/O_2 的局部转化率; D_{e,SO_3} 、 $D_{e,SO_2/O_2}$ 为 SO_3 和 SO_2/O_2 在颗粒孔隙内的有效扩散系数, m^2/s ; V 为吸收剂的物质的量体积, m^3/mol ; C_{SO_3} 、 C_{SO_2/O_2} 为颗粒孔隙内的 SO_3 和 SO_2/O_2 浓度, mol/m^3 ; $C_{SO_3,S}$ 、 $C_{SO_2/O_2,S}$ 为颗粒外表面的 SO_3 和 SO_2/O_2 浓度, mol/m^3 ; 反应气体为 SO_2 时, $a=1$; 反应气体为 O_2 时, $a=0.5$ 。

颗粒内任一半径 R 处晶粒与 SO_3 和 SO_2/O_2 的反应, 由未被产物层覆盖的晶粒表面反应与 SO_3 和 SO_2/O_2 通过产物层扩散与晶粒内的未反应核发生

的反应两部分组成。因而局部转化速率可以写成：

$$\frac{r_0^3}{3V_{Ca(OH)_2}} \frac{\partial x_{SO_3}(R,t)}{\partial t} = r_0^2 [1 - \theta(R,t)] k_{SO_3} \cdot C_{SO_3}(R,t) + r_2^2 \theta(R,t) k_{SO_3} C_{SO_3,r_2}(R,t) \quad (4)$$

$$a \frac{r_0^3}{3V} \frac{\partial x_{SO_2/O_2}(R,t)}{\partial t} = r_0^2 [1 - \theta(R,t)] k_{SO_2/O_2} \cdot C_{SO_2/O_2}(R,t) + r_2^2 \theta(R,t) k_{SO_2/O_2} C_{SO_2/O_2,r_2}(R,t) \quad (5)$$

式中： k_{SO_3} 、 k_{SO_2/O_2} 为吸收剂和 SO₃ 和 SO₂/O₂ 的反应速率常数，m/s； C_{SO_3,r_2} 和 $C_{SO_2/O_2,r_2}$ 为晶粒未反应核表面(半径 r_2)SO₃ 和 SO₂/O₂ 浓度，mol/m³。

任一半径 R 处，在晶粒表面未完全被产物层覆盖、即覆盖度 $\theta(R,t) < 1$ 时，覆盖度 θ 随时间的变化可用式(6)描述：

$$\frac{\partial \theta(R,t)}{\partial t} = \frac{V[1 - \theta(R,t)]}{r_0 - r_{2c}} \cdot [k_{SO_3} C_{SO_3}(R,t) + \frac{1}{a} k_{SO_2/O_2} C_{SO_2/O_2}(R,t)] \quad (6)$$

当 SO₃ 和 SO₂/O₂ 接触晶粒的产物层外表面时，SO₃ 和 SO₂/O₂ 通过产物层扩散到达晶粒未反应核处进行反应，SO₃ 和 SO₂/O₂ 的反应速率分别等于通过晶粒产物层的 SO₃ 和 SO₂/O₂ 的扩散速率。由此可以确定任一半径 R 处晶粒未反应核处 SO₃ 和 SO₂/O₂ 的浓度 C_{SO_3,r_2} 和 $C_{SO_2/O_2,r_2}$ 为：

$$C_{SO_3,r_2}(R,t) = \frac{D_{p,SO_3} C_{SO_3}(R,t)}{r_2^2(R,t) k_{SO_3} \frac{r_1(R,t) - r_2(R,t)}{r_1(R,t) r_2(R,t)} + D_{p,SO_3}} \quad (7)$$

$$C_{SO_2/O_2,r_2}(R,t) = \frac{D_{p,SO_2/O_2} C_{SO_2/O_2}(R,t)}{r_2^2(R,t) k_{SO_2/O_2} \frac{r_1(R,t) - r_2(R,t)}{r_1(R,t) r_2(R,t)} + D_{p,SO_2/O_2}} \quad (8)$$

式中： D_{p,SO_3} 、 $D_{p,SO_2/O_2}$ 为 SO₃ 和 SO₂/O₂ 在晶粒产物层中的扩散系数(包括气体扩散和离子扩散)，m²/s。

晶粒未反应核半径 r_2 的变化速率与晶粒的反应速率有关，由此得到任一半径 R 处 r_2 随反应时间变化的表达式：

$$-dr_2(R,t)/dt = \frac{V k_{SO_3} (D_{p,SO_3} + D_s) C_{SO_3}(R,t)}{r_2^2(R,t) k_{SO_3} \frac{r_1(R,t) - r_2(R,t)}{r_1(R,t) r_2(R,t)} + (D_{p,SO_3} + D_s)} + \frac{1}{a} \frac{V k_{SO_2/O_2} D_{p,SO_2/O_2} C_{SO_2/O_2}(R,t)}{r_2^2(R,t) k_{SO_2/O_2} \frac{r_1(R,t) - r_2(R,t)}{r_1(R,t) r_2(R,t)} + D_{p,SO_2/O_2}} \quad (9)$$

反应后的晶粒半径 r_1 与未反应核半径 r_2 之间的关系满足：

$$r_1^3(R,t) = r_2^3(R,t) + [r_0^3 - r_2^3(R,t)] \frac{V_{CaSO_4/Na_2SO_4}}{V_{Ca(OH)_2/Na_2SO_3}} \quad (10)$$

以上方程相组合，可以完整地描述多孔吸收剂颗粒与 SO₃ 和 SO₂/O₂ 的反应过程。

吸收剂颗粒吸收 SO₃ 的总转化率 X_{SO_3} 为

$$X_{SO_3}(t) = \frac{3}{R_0^3} \int_0^{R_0} R^2 x_{SO_3}(R,t) dR \quad (11)$$

吸收剂颗粒吸收 SO₂/O₂ 的总转化率 X_{SO_2/O_2} ：

$$X_{SO_2/O_2}(t) = \frac{3}{R_0^3} \int_0^{R_0} R^2 x_{SO_2/O_2}(R,t) dR \quad (12)$$

1.2 吸收剂脱除工业烟气 SO₃ 的模型

吸收剂用于脱除工业烟气中 SO₃ 时，需将一定量的吸收剂颗粒加入燃煤烟气中，颗粒随烟气流动的同时与 SO₃ 和 SO₂(或 O₂) 发生反应。工业烟气中存在其他一些气体组分，可能会影响 SO₃ 的吸收。基于作者研究团队的前期研究，发现 CO₂ 在中低温区间与吸收剂的反应活性远低于 SO₂，可忽略；SCR 脱硝运行时如氨逃逸符合设计标准，对应氨浓度低于 2.3 mg/m³，则其与 SO₃ 的反应可忽略；伴随吸收剂对 SO₃ 的吸收，SO₃ 浓度持续下降，H₂O 与 SO₃ 的二元凝结可忽略；因而在本文的模型中，仅考虑了吸收剂与 SO₃ 和 SO₂(或 O₂) 的反应，其他烟气组分的影响未计入。图 1 给出了吸收剂颗粒随烟气流动过程的示意图，在分析这一过程中吸收剂对 SO₃ 的吸收时，做了如下简化：1) 忽略烟气中其他组分(CO₂、NH₃ 和 H₂O)对吸收剂脱除 SO₃ 的影响；

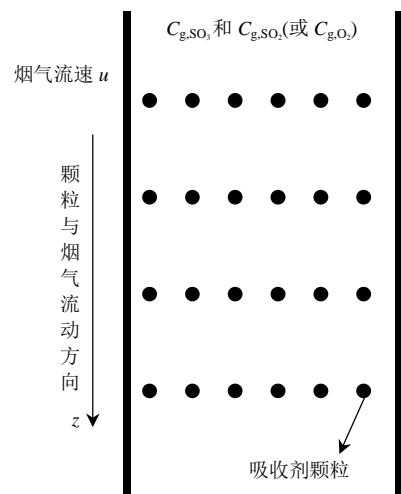


图 1 吸收剂颗粒随工业烟气流动的示意图
Fig. 1 Diagram of the flow of adsorbent particles with industrial flue gas

2) 忽略吸收剂颗粒加入烟气后颗粒与烟气的混合过程, 颗粒在烟气中均匀分布; 3) 烟气传质良好, 气体组分在流通截面均匀分布; 4) 考虑到吸收剂颗粒粒径小、随流性好, 忽略颗粒与烟气的速度差和温度差。吸收剂颗粒随烟气以速度 u 沿流向 z 运动, 其移动距离等于流速乘以流动时间。因而从加入位置 $z=0$ 流动到任一 z 位置时, 颗粒与烟气接触和反应的时间为 t , 其所处环境温度为 $z=ut$ 位置的温度, 而周围烟气的 SO_3 和 SO_2 (或 O_2) 浓度因颗粒吸收而减少, 为对应着反应了 t 时间的烟气浓度。

因而随烟气流动了 t 时间的吸收剂颗粒吸收 SO_3 和 SO_2/O_2 的转化速率与周围烟气的 SO_3 和 SO_2/O_2 的浓度变化速率有关系:

$$\frac{dX_{\text{SO}_3}(t)}{dt} \cdot \frac{\rho \times v}{M} \cdot N = -\frac{dC_{\text{g,SO}_3}(t)}{dt} \quad (13)$$

$$a \frac{dX_{\text{SO}_2/\text{O}_2}(t)}{dt} \cdot \frac{\rho \times v}{M} \cdot N = -\frac{dC_{\text{g,SO}_2/\text{O}_2}(t)}{dt} \quad (14)$$

式中: ρ 为吸收剂的密度, kg/m^3 ; v 为单个吸收剂的体积, m^3 ; N 为烟气中吸收剂颗粒的数密度; $1/\text{m}^3$; M 为吸收剂的物质的量质量; kg/mol ; $C_{\text{g,SO}_3}$ 和 $C_{\text{g,SO}_2/\text{O}_2}$ 为烟气中反应气体 SO_3 和 SO_2/O_2 的浓度。

另外, 吸收剂颗粒吸收 SO_3 和 SO_2/O_2 的反应速率也与主流烟气中的 SO_3 和 SO_2/O_2 向颗粒表面扩散通量相等:

$$\frac{dX_{\text{SO}_3}(t)}{dt} \cdot \frac{m}{M} = A_p h_{\text{D-SO}_3} \cdot [C_{\text{g,SO}_3}(t) - C_{\text{SO}_3,\text{b}}(R_0, t)] \quad (15)$$

$$a \frac{dX_{\text{SO}_2/\text{O}_2}(t)}{dt} \cdot \frac{m}{M} = A_p h_{\text{D-SO}_2/\text{O}_2} \cdot [C_{\text{g,SO}_2/\text{O}_2}(t) - C_{\text{SO}_2/\text{O}_2,\text{b}}(R_0, t)] \quad (16)$$

式中: $h_{\text{D-SO}_3}$ 、 $h_{\text{D-SO}_2/\text{O}_2}$ 为反应气体 SO_3 和 SO_2/O_2 的传质系数; m/s ; $C_{\text{SO}_3,\text{b}}$ 、 $C_{\text{SO}_2/\text{O}_2,\text{b}}$ 为颗粒表面的 SO_3 和 SO_2/O_2 浓度, mol/m^3 ; A_p 为颗粒表面积; m^2 ; m 为吸收剂的消耗质量, kg 。

1.3 吸收剂脱除工业燃煤烟气 SO_3 的模型参数的选取方法及计算方法

反应气体 SO_3 和 SO_2/O_2 的传质系数 $h_{\text{D-SO}_3}$ 、 $h_{\text{D-SO}_2/\text{O}_2}$ (m/s) 计算方法为

$$h_{\text{D}} = Sh \frac{D_{\text{m}}}{d_{\text{p}}} \quad (17)$$

式中: Sh 为反应气体 SO_3 、 SO_2 或 O_2 的舍伍德 (Sherwood) 数, 忽略颗粒与烟气间的相对速度时, Sh 值取为 $2^{[10]}$ 。 D_{m} 为反应气体 SO_3 、 SO_2 或 O_2 的

分子扩散系数, d_{p} 为吸收剂颗粒的直径。

基于竞争吸收固定床实验数据^[21], 对 2 类吸收剂竞争吸收 SO_3 的反应模型进行反应动力学分析, 获得了吸收剂颗粒竞争吸收 SO_3 和 SO_2/O_2 反应模型中的必要参数, 具体参数取值见表 1 和表 2。

表 1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 SO_3/SO_2 竞争反应模型中待定参数的取值
Table 1 Value of undetermined parameters in the competitive reaction model of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and SO_3/SO_2

温度/ $^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{SO}_3}/(\text{m}/\text{s})$	$D_{\text{p,SO}_3}/(\text{m}^2/\text{s})$	$k_{\text{SO}_2}/(\text{m}/\text{s})$	$D_{\text{p,SO}_2}/(\text{m}^2/\text{s})$
200	7.51×10^{-7}	2.30×10^{-21}	4.14×10^{-3}	1.50×10^{-16}
250	2.25×10^{-6}	2.11×10^{-20}	8.92×10^{-3}	7.21×10^{-16}
300	6.76×10^{-6}	1.91×10^{-19}	2.32×10^{-2}	2.25×10^{-15}
350	1.94×10^{-5}	1.59×10^{-18}	4.95×10^{-2}	5.62×10^{-15}

表 2 Na_2SO_3 与 SO_3/O_2 竞争反应模型中待定参数的取值
Table 2 Value of undetermined parameters in the competitive reaction model of Na_2SO_3 and SO_3/O_2

温度/ $^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{O}_2}/(\text{m}/\text{s})$	$D_{\text{p,O}_2}/(\text{m}^2/\text{s})$	$k_{\text{SO}_3}/(\text{m}/\text{s})$	$D_{\text{p,SO}_3}/(\text{m}^2/\text{s})$
200	2.31×10^{-9}	3.21×10^{-17}	8.25×10^{-4}	2.91×10^{-15}
250	1.62×10^{-8}	4.89×10^{-17}	3.30×10^{-3}	2.23×10^{-14}
300	1.17×10^{-7}	6.11×10^{-17}	1.23×10^{-2}	1.01×10^{-13}
350	2.75×10^{-7}	7.64×10^{-17}	2.25×10^{-2}	3.38×10^{-13}

对于其他温度下, 反应速率常数 k_{SO_3} 、 k_{SO_2} 、 k_{O_2} 和晶粒产物层中的扩散系数 $D_{\text{p,SO}_3}$ 、 $D_{\text{p,SO}_2}$ 、 $D_{\text{p,O}_2}$ 的取值, 采用这几个温度下实验数据拟合的阿累尼乌斯方程来进行估算。

上述模型用于模拟烟气流动过程中吸收剂颗粒与 SO_3 和 SO_2/O_2 反应的算法流程图如图 2 所示。该算法采用 MATLAB 实现。计算步骤如下:

1) 输入参数。 $t=0$ 时, $r_1(R, 0)=r_0$, $\theta(R, 0)=0$ 。 $C_{\text{SO}_3}(R < R_0, 0)=C_{\text{SO}_2/\text{O}_2}(R < R_0, 0)=0$ 即 $t=0$ 处, 颗粒位置 $R < R_0$ 处的 SO_3 和 SO_2/O_2 浓度均为 0。 $C_{\text{g,SO}_3}(0)$ 、 $C_{\text{g,SO}_2/\text{O}_2}(0)$ 分别等于原始烟气中 $t=0$ 时 SO_3 和 SO_2/O_2 的浓度。

2) 假定 $C_{\text{SO}_3}(R_0, t)$ 、 $C_{\text{SO}_2/\text{O}_2}(R_0, t)$ 的值, 由式(4)、(5)、(7)、(8)、(11)和(12)求得 $\partial X_{\text{SO}_3}(R, t)/\partial t$ 和 $\partial X_{\text{SO}_2/\text{O}_2}(R, t)/\partial t$ 、 $\partial X_{\text{SO}_3}(t)/\partial t$ 和 $\partial X_{\text{SO}_2/\text{O}_2}(t)/\partial t$ 。计算式(15)和(16)的左右两边, 利用二分法, 直到得到正确的颗粒表面的 SO_3 和 SO_2/O_2 浓度 $C_{\text{SO}_3}(R_0, t)$ 、 $C_{\text{SO}_2/\text{O}_2}(R_0, t)$ 。

3) 由(13)和(14)可得到 $t=t+\Delta t$ 时 $C_{\text{g,SO}_3}(t+\Delta t)$ 和 $C_{\text{g,SO}_2/\text{O}_2}(t+\Delta t)$ 的值。由式(6)、(9)和(10)可得到 $t+\Delta t$ 时所有 R 位置 $\theta(R, t+\Delta t)$ 、 $r_2(R, t+\Delta t)$ 和 $r_1(R, t+\Delta t)$ 的值。由式(1)和(2), 利用 Newton-Raphson 方法可得到 $t+\Delta t$ 时所有 $R < R_0$ 位置 SO_3 和 SO_2/O_2 的浓度 $C_{\text{SO}_3}(R < R_0, t+\Delta t)$ 、 $C_{\text{SO}_2/\text{O}_2}(R < R_0, t+\Delta t)$ 。

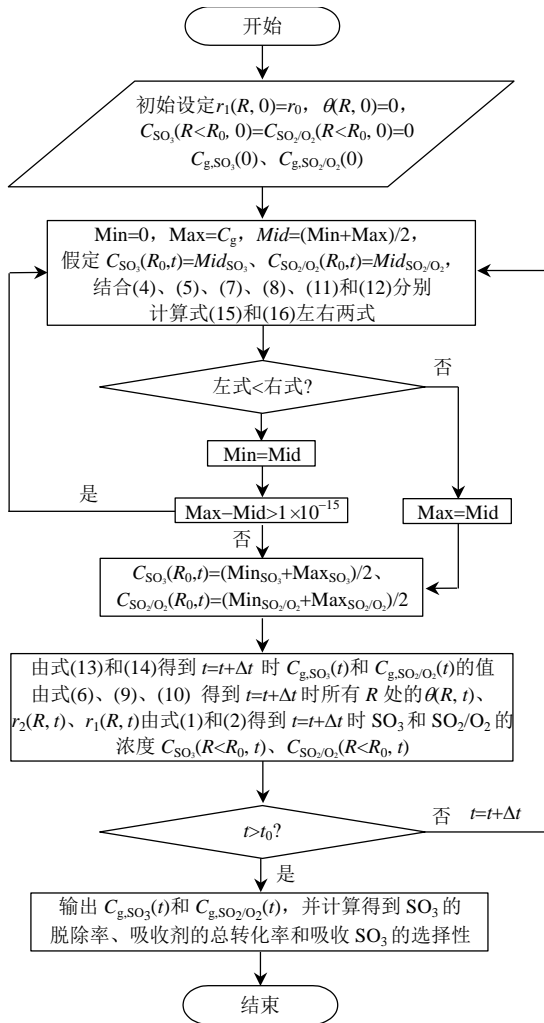


图 2 吸收剂脱除工业燃煤烟气 SO₃ 过程的模型计算流程图

Fig. 2 Flow chart of model calculation for SO₃ removal from industrial coal-fired flue gas by adsorbent

4) $t=t+\Delta t$, 当 t 小于等于 5s 时, 重复(2)–(4), 得到所有时刻的 $C_{g,SO_3}(t)$ 和 $C_{g,SO_2/O_2}(t)$ 的值; 当 t 大于 5s 时, 跳出上述循环, 并计算得到 SO₃ 的脱除率、吸收剂的总转化率和吸收 SO₃ 的选择性。

5) 输出所需结果, 程序结束。

2 结果与讨论

2.1 2 种吸收剂脱除工业烟气 SO₃ 的动态过程

考虑到炉内燃烧生成 SO₃ 与 SCR 反应器内催化氧化生成 SO₃ 的综合控制, 本文主要考察在 SCR 反应器出口喷入吸收剂脱除烟气中 SO₃ 的过程。SCR 反应器出口烟气温度在 300℃ 左右, 在这个位置喷入吸收剂, 无论是固体吸收剂颗粒, 还是吸收剂溶液, SO₃ 的吸收都可近似认为是由固体颗粒完成的。这是因为溶液喷入烟气后雾化形成的液滴在这个温度下会快速蒸发为固体颗粒。吸收剂对 SO₃ 的吸收性能与颗粒的粒径与孔隙结构密切相关。作

者在前期研究中考察了 2 种吸收剂颗粒结构参数对烟气中 SO₃ 脱除性能的影响^[21]。因而在本文中采用上述经过优化的颗粒结构参数进一步研究了不同吸收剂用量、SO₃ 浓度和烟气降温历程下吸收剂颗粒脱除烟气中 SO₃ 的性能。其中, Ca(OH)₂ 颗粒结构参数选取为半径 $R_0=1.5\mu\text{m}$ 、初始孔隙率 $\varepsilon_0=0.62$ 、比表面积 $A=40.0\text{m}^2/\text{g}$, Na₂SO₃ 颗粒结构参数选取半径 $R_0=0.15\mu\text{m}$ 、初始孔隙率 $\varepsilon_0=0.23$ 、比表面积 $A=91.3\text{m}^2/\text{g}$ 。模拟中选取的 SO₃ 浓度 $2.232\times 10^{-3}\text{mol}/\text{m}^3$, SO₂ 浓度为 $4.464\times 10^{-2}\text{mol}/\text{m}^3$, O₂ 浓度为 $2.232\text{mol}/\text{m}^3$ (5%), 加入的 Ca(OH)₂/Na₂SO₃ 与烟气中 SO₃ 的物质的量浓度比为 10。吸收剂颗粒从 SCR 反应器出口喷入, 随烟气流经空气预热器(APH)的过程近似为匀速降温, 进入静电除尘器(ESP)后忽略散热损失, 将烟气在 ESP 内的流动近似为等温过程。烟气由 SCR 出口至 ESP 入口的流动时间取为 5s, 在 ESP 中的流动时间取为 20s。这一小节中, 以 SCR 出口烟气温度为 350℃、ESP 温度为 150℃ 的工况为例, 分析喷入吸收剂后 SO₃ 的脱除率、吸收剂总转化率和吸收剂吸收 SO₃ 的选择性随实际烟气降温过程的变化。

图 3 给出了喷入 2 种吸收剂后, SO₃ 的脱除率随实际烟气降温过程的变化。可以看到, 烟气中加入吸收剂后, SO₃ 脱除率在初期增长较快, 而后增长逐渐变缓, 尤其是进入除尘器后(烟温降至 150℃), Na₂SO₃ 对 SO₃ 的脱除率几乎不再增加, Ca(OH)₂ 对 SO₃ 的脱除率缓慢增加。这主要是由于吸收剂刚接触烟气时烟温高、SO₃ 浓度高, 所以吸收反应速率快, SO₃ 脱除率增加显著。反应 2.5s 时(温度降为 250℃), Ca(OH)₂ 对 SO₃ 的脱除率为 28.92%, Na₂SO₃ 对 SO₃ 的脱除率为 76.25%。反应 25s 时(温度降为 150℃), Ca(OH)₂ 对 SO₃ 的脱除率

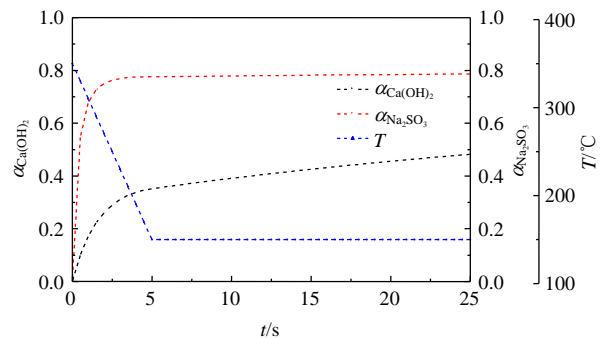


图 3 2 种吸收剂对 SO₃ 脱除率随实际烟气降温过程的变化
Fig. 3 Change of SO₃ removal efficiency by two adsorbents during the cooling process of flue gas

为 48.21%， Na_2SO_3 对 SO_3 的脱除率为 78.68%。 Na_2SO_3 对 SO_3 的脱除率明显高于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 1.6 倍。

图 4 给出了 2 种吸收剂总转化率随实际烟气降温过程的变化，可以看到其与 SO_3 脱除率的变化是相似的，吸收剂加入后初期快速增加、后期缓慢增加。进入除尘器后(烟温降至 150°C)， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的总转化率仍在增加，而 Na_2SO_3 的总转化率几乎不再增加。反应 2.5s 时(温度降为 250°C)， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的总转化率为 3.11%， Na_2SO_3 的总转化率为 8.64%。反应 25s 时(温度降为 150°C)， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的总转化率为 5.08%， Na_2SO_3 的总转化率为 8.95%。 Na_2SO_3 的总转化率是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 1.8 倍。前面提到， Na_2SO_3 对 SO_3 的脱除率是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 1.6 倍。2 个倍数不一致，是由于 2 种吸收剂在吸收 SO_3 的同时， Na_2SO_3 还会与烟气中的 O_2 反应， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 还会与烟气中的 SO_2 反应，因而 2 种吸收剂的总转化率倍数与其吸收 SO_3 的脱除率倍数之间有差异。

图 5 给出了 2 种吸收剂吸收 SO_3 的选择性随实际烟气降温过程的变化。2 种吸收剂吸收 SO_3 的选择性在 90% 左右。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收 SO_3 的选择性随实

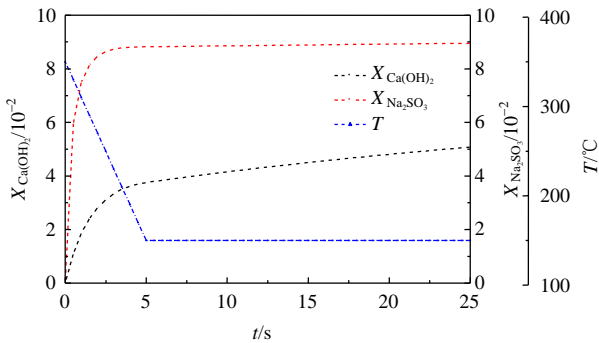


图 4 2 种吸收剂总转化率随实际烟气降温过程的变化
Fig. 4 Change of the total conversion of two adsorbents during the cooling process of flue gas

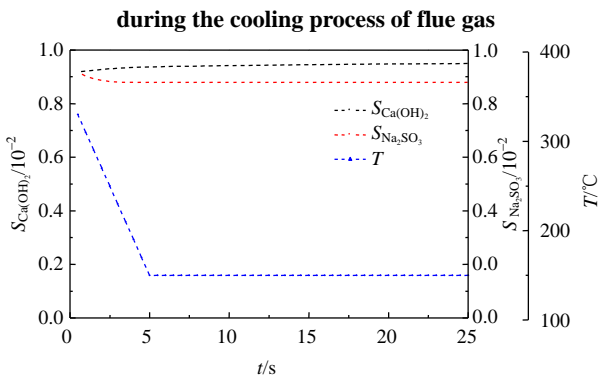


图 5 2 种吸收剂吸收 SO_3 选择性随实际烟气降温过程的变化
Fig. 5 Change of SO_3 selectivity of two adsorbents during the cooling process of flue gas

际烟气降温而小幅增加， Na_2SO_3 吸收 SO_3 的选择性随实际烟气降温而小幅降低。在经过优化的颗粒粒径下 2 种吸收剂对吸收 SO_3 均呈现高选择性。

2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒脱除工业烟气 SO_3 性能研究

本节选取同 2.1 节中一致的经过优化的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒结构参数，在不同 $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$ 、 SO_3 浓度和降温历程下，模拟分析 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒加入烟气后的脱 SO_3 性能。表 3 为数值模拟中 $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$ 、 SO_3 浓度和降温历程的取值。模拟中选取的基础工况参数与 2.1 节中一致。改变其中某一变量时，其他变量取基础工况值。

表 3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱除工业烟气 SO_3 数值模拟采用的工况参数
Table 3 Condition parameters for SO_3 removal by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ from industrial flue gas in numerical simulation

参数	取值				
$\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$	5	10	15	20	
SO_3 浓度 $C_{g,\text{SO}_3}(0) \times 10^3 / (\text{mol}/\text{m}^3)$	0.893	1.339	1.786	2.232	2.679
SCR 出口烟气温度/ $^\circ\text{C}$	350	325	300	275	250

图 6 给出了不同 $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$ 下模拟实际烟气降温过程中喷 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 SO_3 脱除率、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 总转化率和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收 SO_3 的选择性变化。从图 6 可以看出，增加 $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$ 可以提高 SO_3 脱除率。当 $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$ 从 5 增加到 20 时， SO_3 脱除率从 26.89% 增加到 76.05%。但是，增加 $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$ 会降低 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒的总转化率。当 $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$ 从 5 增加到 20 时， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒的总转化率从 5.63% 降低到 4.07%。 SO_3 选择性总体大于 90% (此时颗粒半径较小，为 $1.5\mu\text{m}$)，增加 $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$ 后， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收 SO_3 的选择性降低。

图 7 给出了不同 SO_3 浓度下模拟实际烟气降温过程中喷 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 SO_3 脱除率、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 总转化

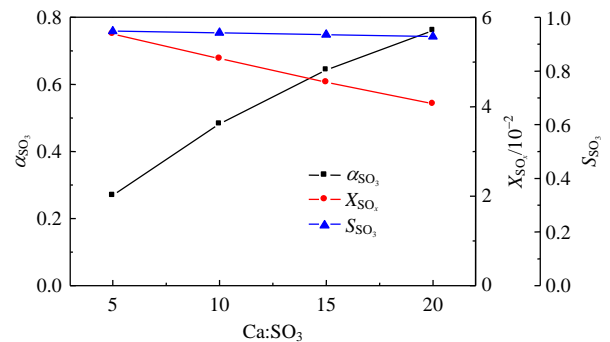


图 6 SO_3 脱除率、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 总转化率和吸收 SO_3 选择性随 $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$ 的变化
Fig. 6 The change of SO_3 removal efficiency, the total conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the SO_3 selectivity with $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{SO}_3$

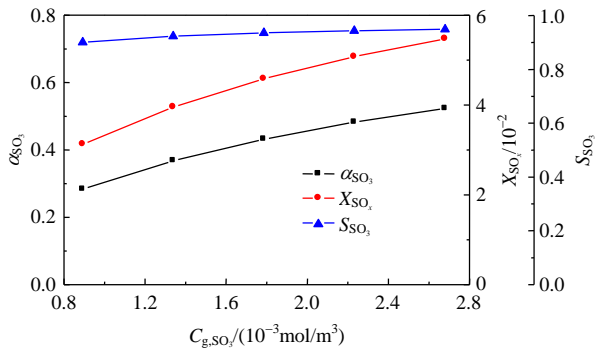


图 7 SO₃ 脱除率、Ca(OH)₂ 总转化率和吸收 SO₃ 选择性随 SO₃ 浓度的变化

Fig. 7 Change of SO₃ removal efficiency, the total conversion of Ca(OH)₂ and the SO₃ selectivity with SO₃ concentration

率和吸收 SO₃ 的选择性。从图 7 可以看出，增加 SO₃ 浓度可以提高 SO₃ 脱除率和 Ca(OH)₂ 颗粒的总转化率。当 SO₃ 浓度从 $0.893 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ 增加到 $2.679 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ 时，SO₃ 脱除率从 28.32% 增加到 52.28%，Ca(OH)₂ 颗粒的总转化率从 3.12% 增加到 5.47%。吸收 SO₃ 选择性总体大于 90%，增加 SO₃ 浓度后，Ca(OH)₂ 吸收 SO₃ 的选择性增加。

图 8 给出了不同 SCR 出口烟气温度下模拟实际烟气降温过程中喷 Ca(OH)₂ 的 SO₃ 脱除率、Ca(OH)₂ 总转化率和吸收 SO₃ 的选择性。从图 8 可以看出，提高 SCR 出口烟气温度可以提高 SO₃ 脱除率和 Ca(OH)₂ 颗粒的总转化率。当 SCR 出口烟气温度从 250℃ 增加到 350℃ 时，SO₃ 脱除率从 42.22% 增加到 48.21%，Ca(OH)₂ 颗粒的总转化率从 4.30% 增加到 5.08%。SO₃ 选择性总体大于 90%。提高 SCR 出口烟气温度后，Ca(OH)₂ 吸收 SO₃ 的选择性降低。

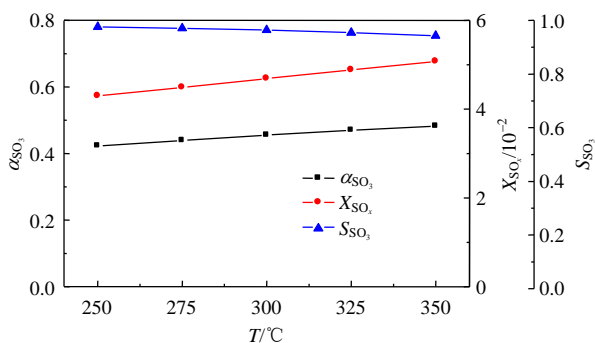


图 8 SO₃ 脱除率、Ca(OH)₂ 总转化率和吸收 SO₃ 选择性随 SCR 出口烟气温度的变化

Fig. 8 Change of SO₃ removal efficiency, the total conversion of Ca(OH)₂ and the SO₃ selectivity with the temperature of the SCR outlet flue gas

2.3 Na₂SO₃ 颗粒脱除工业烟气 SO₃ 性能研究

本节选取同 2.1 节中一致的经过优化的 Na₂SO₃

颗粒结构参数，在不同 Na₂SO₃:SO₃、SO₃ 浓度和降温历程下，模拟分析 Na₂SO₃ 颗粒加入烟气后的脱 SO₃ 性能。表 4 为数值模拟中 Na₂SO₃:SO₃、SO₃ 浓度和降温历程的取值。模拟中选取的基础工况参数与 2.1 节中一致。改变其中某一变量时，其他变量取基础工况值。

表 4 Na₂SO₃ 脱除工业烟气 SO₃ 数值模拟采用的工况参数
Table 4 Condition parameters for SO₃ removal by Na₂SO₃ from industrial flue gas in numerical simulation

参数	取值				
Na ₂ SO ₃ :SO ₃	2	5	10	15	
SO ₃ 浓度 $C_{g,SO_3}(0)/(10^{-3} \text{ mol/m}^3)$	0.893	1.339	1.786	2.232	2.679
SCR 出口烟气温度/°C	350	325	300	275	250

图 9 给出了不同 Na₂SO₃:SO₃ 下模拟实际烟气降温过程中喷 Na₂SO₃ 的 SO₃ 脱除率、Na₂SO₃ 总转化率和 Na₂SO₃ 吸收 SO₃ 的选择性变化。从图 9 可以看出，增加 Na₂SO₃:SO₃ 可以提高 SO₃ 脱除率。当 Na₂SO₃:SO₃ 从 2 增加到 15 时，SO₃ 脱除率从 18.12% 增加到 95.90%。但增加 Na₂SO₃:SO₃ 会降低 Na₂SO₃ 颗粒总转化率。当 Na₂SO₃:SO₃ 从 2 增加到 15 时，Na₂SO₃ 颗粒的总转化率从 10.07% 降低到 7.53%。SO₃ 选择性总体大于 80%，增加 Na₂SO₃:SO₃ 后，Na₂SO₃ 吸收 SO₃ 的选择性降低。

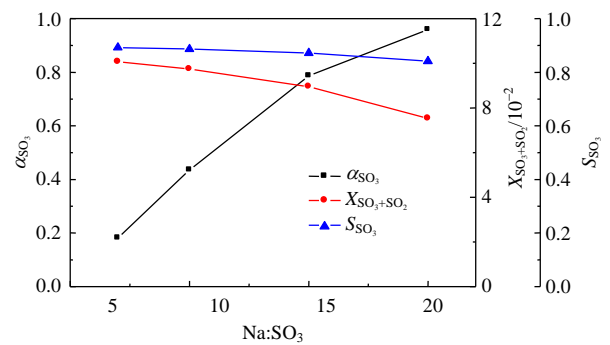


图 9 SO₃ 脱除率、Na₂SO₃ 总转化率和吸收 SO₃ 选择性随 Na₂SO₃:SO₃ 的变化

Fig. 9 Change of SO₃ removal efficiency, the total conversion of Na₂SO₃ and the SO₃ selectivity with Na₂SO₃:SO₃

图 10 给出了不同 SO₃ 浓度下模拟实际烟气降温过程中喷 Na₂SO₃ 的 SO₃ 脱除率，Na₂SO₃ 总转化率和吸收 SO₃ 的选择性。从图 10 可以看出，增加 SO₃ 浓度可以提高 SO₃ 脱除率和 Na₂SO₃ 颗粒的总转化率。当 SO₃ 浓度从 $0.893 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ 增加到 $2.679 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ 时，SO₃ 脱除率从 63.43% 增加到 80.96%；Na₂SO₃ 颗粒的总转化率从 7.57% 增加到 9.15%。吸收 SO₃ 选择性总体大于 80%，增加 SO₃

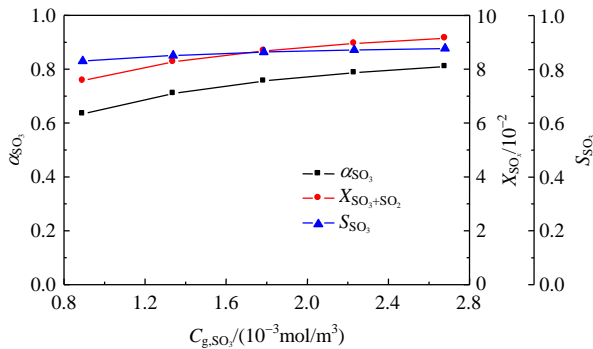


图10 SO_3 脱除率、 Na_2SO_3 总转化率和吸收 SO_3 选择性随 SO_3 浓度的变化

Fig. 10 Change of SO_3 removal efficiency, the total conversion of Na_2SO_3 and the SO_3 selectivity with SO_3 concentration

浓度后, Na_2SO_3 吸收 SO_3 的选择性增加。

图11给出了不同SCR出口烟气温度下模拟实际烟气降温过程中喷 Na_2SO_3 的 SO_3 脱除率、 Na_2SO_3 总转化率和吸收 SO_3 的选择性。从图11可以看出,提高SCR出口烟气温度可以提高 SO_3 脱除率和 Na_2SO_3 颗粒的总转化率。当SCR出口烟气温度从 $250^\circ C$ 增加到 $350^\circ C$ 时, SO_3 脱除率从64.16%增加到78.68%; Na_2SO_3 颗粒的总转化率从6.54%增加到8.95%。 SO_3 选择性总体大于80%。提高SCR出口烟气温度后, Na_2SO_3 吸收 SO_3 的选择性降低。

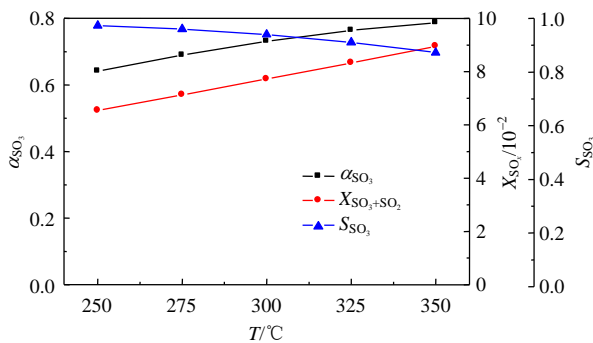


图11 SO_3 脱除率、 Na_2SO_3 总转化率和吸收 SO_3 选择性随SCR出口烟气温度的变化

Fig. 11 Change of SO_3 removal efficiency, the total conversion of Na_2SO_3 and the SO_3 selectivity with the temperature of the SCR outlet flue gas

3 结论

本文采用经过优化的吸收剂颗粒结构参数,在不同吸收剂用量、 SO_3 浓度和降温历程下对 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2SO_3 颗粒吸收脱除工业烟气 SO_3 的过程开展了数值模拟,取得了如下主要结论。

在烟气降温过程中,加入吸收剂后, SO_3 的脱除率和吸收剂总转化率均呈现初期快速增长、后期缓慢增长的趋势;进入除尘器后, $Ca(OH)_2$ 对 SO_3

吸收缓慢, Na_2SO_3 对 SO_3 基本停止吸收。 Na_2SO_3 对 SO_3 的脱除性能明显优于 $Ca(OH)_2$,在除尘器出口达到的 SO_3 脱除率是 $Ca(OH)_2$ 的1.6倍。

吸收剂用量($Ca(OH)_2/Na_2SO_3:SO_3$)增加、烟气中原始 SO_3 浓度高、吸收剂加入位置烟温高均可以提高 SO_3 脱除率,其中增加 $Ca(OH)_2/Na_2SO_3:SO_3$ 提高 SO_3 脱除率的效果最为显著, SO_3 脱除率可达90%以上。但相应地2种吸收剂的转化率都会下降。总体上2种吸收剂的转化率均不高,在10%左右。

小粒径下2种吸收剂对吸收 SO_3 均呈现高选择性, $Ca(OH)_2$ 颗粒吸收 SO_3 的选择性大于0.9, Na_2SO_3 颗粒吸收的选择性大于0.8。

参考文献

- [1] LU Jianyi, ZHOU Zhiyong, ZHANG Hanzhi, et al. Influenced factors study and evaluation for SO_2/SO_3 conversion rate in SCR process[J]. Fuel, 2019, 245: 528-533.
- [2] XIANG Baixiang, ZHANG Man, WU Yuxin, et al. Experimental and modeling studies on sulfur trioxide of flue gas in a coal-fired boiler[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(6): 6284-6297.
- [3] 张杨, 冯前伟, 杨用龙, 等. 燃煤电厂烟气 SO_3 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 SO_3 emission control of coal-fired power plant[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(1): 231-248(in Chinese).
- [4] LI Yuzhong, ZHU Qingwu, YI Qiuji, et al. Experimental method for observing the fate of SO_3/H_2SO_4 in a temperature-decreasing flue gas flow: creation of state diagram[J]. Fuel, 2019, 249: 449-456.
- [5] 何柯佳, 郑娜, 宋蕾, 等. 钙基吸收剂脱除 SO_x 过程中 SO_3 吸收量的测量方法[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(20): 5973-5978.
HE Kejia, ZHENG Na, SONG Qiang, et al. A novel method for the measurement of SO_3 absorption amount by calcium based absorbent during SO_x removal process[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(20): 5973-5978(in Chinese).
- [6] 李高磊, 郭沂权, 张世博, 等. 超低排放燃煤电厂 SO_3 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 SO_3 generation and control in ultra-low emission coal-fired power plant[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(4): 1079-1086(in Chinese).

- [7] XIANG Baixiang, SHEN Wenfeng, ZHANG Man, et al. Effects of different factors on sulfur trioxide formations in a coal-fired circulating fluidized bed boiler[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 172: 262-277.
- [8] CHEN Peng, WANG Zhiqiang, CHANG Jingcai, et al. Experimental study of the reactivity of Ca-based matters with SO₃[C]//2011 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference. Wuhan: IEEE, 2011: 1-4.
- [9] ZHENG Chenghang, LUO Cong, LIU Yong, et al. Experimental study on the removal of SO₃ from coal-fired flue gas by alkaline sorbent[J]. Fuel, 2020, 259: 116306.
- [10] WANG Hui, CHEN Denggao, LI Zhenshan, et al. SO₃ Removal from flue gas with Ca(OH)₂ in entrained flow reactors[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(4): 5364-5373.
- [11] STEWARD F R, KARMAN D, KOCAEFE D. A comparison of the reactivity of various metal oxides with SO₃[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1987, 65(2): 342-344.
- [12] THIBAUT J D, STEWARD F R, RUTHVEN D M. The Kinetics of absorption of SO₃ in calcium and magnesium oxides[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1982, 60(6): 796-801.
- [13] KOCAEFE D, KARMAN D, STEWARD F R. Comparison of the sulfation rates of calcium, magnesium and zinc oxides with SO₂ and SO₃[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1985, 63(6): 971-977.
- [14] EPRI. Results of full-scale testing of sodium bisulfite injection for flue gas sulfuric acid control[R]. Palo Alto: EPRI, 2002.
- [15] HE Kejia, SONG Qiang, YAN Zhennan, et. al. Study on competitive absorption of SO₃ and SO₂ by calcium hydroxide[J]. Fuel, 2019, 242: 355-361.
- [16] HE Kejia, SONG Qiang, YAN Zhennan, et. al. SO₃ removal from flue gas by using Na₂SO₃[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(6): 7232-7241.
- [17] 高智溥, 胡冬, 张志刚, 等. 碱性吸附剂脱除 SO₃ 技术在大型燃煤机组中的应用[J]. 中国电力, 2017, 50(7): 102-108.
GAO Zhipu, HU Dong, ZHANG Zhigang, et al. Application of SO₃ removal with alkaline sorbent injection in large capacity coal-fired power plants[J]. Electric Power, 2017, 50(7): 102-108(in Chinese).
- [18] XIE Dong, WANG Haiming, TAO Jun, et al. Sulfur trioxide removal performance of alkaline sorbents injection in the temperature range 400-705 °C: a pilot-scale study[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(7): 2382-2388.
- [19] BLYTHE G, DOMBROWSIKE K. SO₃ mitigation guide update[R]. Palo Alto: RPRI, 2004.
- [20] BENSON L B. Use of magnesium hydroxide for reduction of plume visibility in coal-fired power plants[C]// Proceedings of the EPA-DOE-EPRI-A and WMA Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium. Pittsburgh: A&WMA, 2006.
- [21] 何柯佳. 燃煤烟气 SO₃ 吸收脱除过程中的竞争机制研究[D]. 北京: 清华大学, 2021.
HE Kejia. Competition mechanism of SO₃ removal by adsorption in coal-fired flue gas[D]. Beijing: Tsinghua University, 2021(in Chinese).
- [22] LI Zhenshan, SUN Hongming, CAI Ningsheng. Rate equation theory for the carbonation reaction of CaO with CO₂[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(7): 4607-4616.
- [23] WANG Hui, LI Zhenshan, FAN Xiaoxu. Rate-equation-based grain model for the carbonation of CaO with CO₂[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(12): 14018-14032.



何柯佳

在线出版日期: 2021-05-17。

收稿日期: 2021-01-28。

作者简介:

何柯佳(1991), 女, 博士, 研究方向为燃煤烟气中 SO₃ 吸收控制基础研究, hkj16@tsinghua.org.cn;

唐祚洲(1997), 男, 博士, 研究方向为燃煤烟气中硫酸、水二元凝结特性研究, tzz19@mails.tsinghua.edu.cn;

*通信作者: 宋蕾(1971), 女, 副教授, 研究方向为能源利用过程中的污染物形成与控制技术, qsong@tsinghua.edu.cn;

姚强(1962), 男, 教授, 研究方向为燃烧理论与技术, 燃烧污染控制理论与技术, yaoq@tsinghua.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)

Performance of SO₃ Removal From Industrial Flue Gas by Adsorption

HE Kejia, TANG Zuozhou, SONG Qiang*, YAO Qiang
(Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University)

KEY WORDS: SO₃; Ca(OH)₂; Na₂SO₃; flue gas; competitive model

The use of high-sulfur coal and installation of selective catalytic reduction (SCR) reactor increases SO₃ concentration in the flue gas. The increase in SO₃ concentration causes corrosion of equipment such as air preheaters and fans, and also aggravates smog and acid deposition. It is feasible to inject adsorbents to remove SO₃ from flue gas. However, the process of SO₃ removal from industrial flue gas using alkaline adsorbents and sulfites lacks a systematic analysis. Numerical simulation is carried out to study the industrial process of SO₃ removal from the flue gas by adsorbents such as Ca(OH)₂ and Na₂SO₃. The influence of Ca(OH)₂/Na₂SO₃:SO₃, SO₃ concentrations and the cooling process of flue gas on SO₃ removal performance is discussed.

Fig. 1 shows the change of SO₃ removal efficiency by two adsorbents during the cooling process of flue gas. The two adsorbents can effectively remove SO₃. During the cooling process of flue gas, once the adsorbents are injected into the flue gas, the SO₃ removal efficiencies and the conversions of the two adsorbents first quickly increase and then slowly increase. After entering the electrostatic precipitator, Ca(OH)₂ adsorbs SO₃ slowly, and Na₂SO₃ almost stops adsorbing SO₃. The performance of SO₃ removal by Na₂SO₃ is much better than by Ca(OH)₂. The SO₃ removal efficiency of Na₂SO₃ is 1.6 times that of Ca(OH)₂ at the outlet of the electrostatic precipitator.

Fig. 2 shows the change of SO₃ removal efficiency, the total conversion of Ca(OH)₂ and the SO₃ selectivity with Ca(OH)₂:SO₃. Fig. 3 shows the change of SO₃ removal efficiency, the total conversion of Na₂SO₃ and the SO₃ selectivity with Na₂SO₃:SO₃. The increase of Ca(OH)₂/Na₂SO₃:SO₃, the SO₃ concentration of the original flue gas, and the temperature at the adsorbent-injection position promotes the SO₃ removal. The effect of increasing Ca(OH)₂/Na₂SO₃:SO₃ is the most significant, and the SO₃ removal efficiency can reach higher than

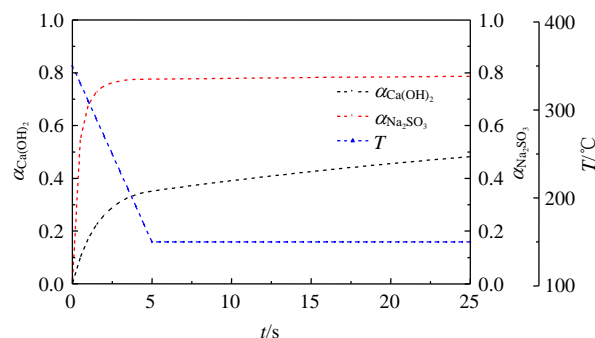


Fig. 1 TChange of SO₃ removal efficiencies by two adsorbents during the cooling process of flue gas

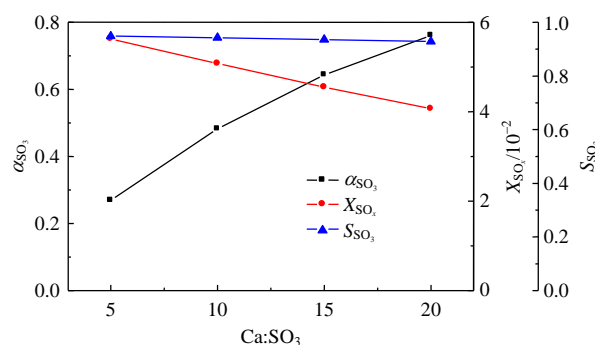


Fig. 2 Change of SO₃ removal efficiency, the total conversion of Ca(OH)₂ and the SO₃ selectivity with Ca(OH)₂:SO₃

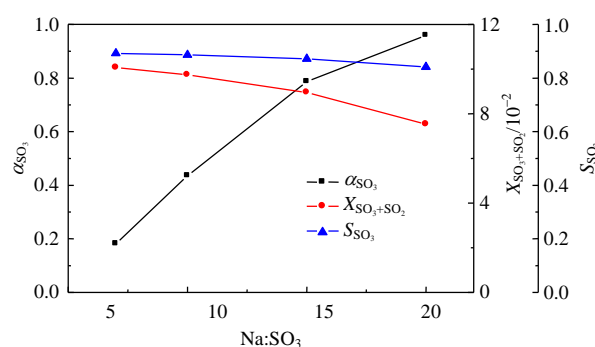


Fig. 3 Change of SO₃ removal efficiency, the total conversion of Na₂SO₃ and the SO₃ selectivity with Na₂SO₃:SO₃

90%. However, the conversions of the two adsorbents decrease accordingly. The conversions of the adsorbents are low, which are around 10%. With the small particle radius, the two adsorbents both exhibit high selectivity for adsorbing SO₃. The selectivity of adsorbing SO₃ by Ca(OH)₂ is greater than 0.9, and the selectivity of adsorbing SO₃ by Na₂SO₃ is greater than 0.8.