

# 基于热力学平衡计算的燃煤电厂烟气中 $\text{SO}_3$ 形态研究

于伟静, 马超, 谭闻濒, 崔磊, 李昌浩

(中国华电科工集团有限公司, 北京 100000)

**摘要:**  $\text{SO}_3$  是燃煤电厂烟气排放常见污染物之一, 对系统设备稳定运行和大气环境质量有较大影响。为深化相关研究, 基于热力学及酸露点理论建立了  $\text{SO}_3$  形态转化计算模型, 计算了不同烟气温度、湿度和  $\text{SO}_3$  浓度的形态特征, 确定了常规燃煤电厂烟气中  $\text{SO}_3$  形态的分布特征, 结果表明: 燃煤电厂烟气中  $\text{SO}_3$  主要以  $\text{SO}_3$  气体、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶 3 种形态存在, 形态转化基于化学反应和物理反应 2 个过程, 化学反应指气态  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  结合形成气态  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的过程, 物理反应指在烟气温度降至酸露点以下时气态  $\text{H}_2\text{SO}_4$  通过均相或非均相成核形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶的过程。此外, 假设烟气湿度为 8%, 烟气温度低于 202 °C 时, 全部以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  形态存在; 烟气温度高于 495 °C 时, 全部以  $\text{SO}_3$  形态存在; 烟气温度低于 95 °C 时, 基本以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶的形态存在。结合常规燃煤电厂烟气湿度和温度的分布情况, 则  $\text{SO}_3$  形态的分布特征为: 烟气脱硝装置前段, 主要以  $\text{SO}_3$  气体形态存在; 脱硝装置至空预器段,  $\text{SO}_3$  气体和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体共同存在; 空预器至脱硫装置段,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶共同存在; 脱硫装置后段主要以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶形态存在, 粒径  $< 0.1 \mu\text{m}$ 。

**关键词:** 燃煤电厂; 热力学平衡;  $\text{SO}_3$ ; 硫酸气体; 硫酸气溶胶

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)06-0189-07

## Research on $\text{SO}_3$ morphological characteristics in flue gas of coal-fired power plants based on thermodynamic equilibrium calculation

YU Weijing, MA Chao, TAN Wenbin, CUI Lei, LI Changhao

(China Huadian Engineering Co., Ltd., Beijing 100000, China)

**Abstract:**  $\text{SO}_3$  is one of the common pollutants discharged from coal-fired power plants, which has a great impact on the stable operation of system equipment and the quality of atmospheric environment. In order to deepen the relevant research,  $\text{SO}_3$  morphologic transformation calculation model was established based on thermodynamics and acid dew point theory. The morphologic characteristics of different flue gas temperature, humidity and  $\text{SO}_3$  concentration were calculated, and the distribution characteristics of  $\text{SO}_3$  morphologic characteristics in flue gas from conventional coal-fired power plants were determined. The results show that  $\text{SO}_3$  in flue gas of coal-fired power plants is mainly composed of  $\text{SO}_3$  gas,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gas and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aerosol. The transformation of  $\text{SO}_3$  is based on chemical reaction and physical reaction. The chemical reaction is that  $\text{SO}_3$  gas reacts with  $\text{H}_2\text{O}$  gas to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gas and the physical reaction is that  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gas condenses to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aerosol by homogeneous and heterogeneous nucleation when flue gas temperature is lower than dew point, respectively. In addition, assuming the value of humidity is 8%, when the flue gas temperature is lower than 202 °C, higher than 495 °C and lower than 95 °C,  $\text{SO}_3$  exists in the form of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gas,  $\text{SO}_3$  gas and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aerosol, respectively. Furthermore, combined with the distribution of flue gas humidity and temperature in conventional coal-fired power plants, the distribution characteristics of  $\text{SO}_3$  are as follows:  $\text{SO}_3$  gas,  $\text{SO}_3$  gas and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gas,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gas and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aerosol,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aerosol exist the section ahead denitrification device, between denitrification device and air preheater, between air preheater and rear section of desulfurization unit, respectively. What is more, the particle size of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aerosol is less than  $0.1 \mu\text{m}$ .

**Key words:** coal-fired power plant; thermodynamic equilibrium;  $\text{SO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gas;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aerosol

收稿日期: 2019-07-13; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19071301

基金项目: 中国华电集团重点科技研发项目 (CHDKJ19-01-34)

作者简介: 于伟静 (1990—), 男, 河北廊坊人, 工程师, 硕士, 从事电力环保工作。E-mail: 1204293732@qq.com

引用格式: 于伟静, 马超, 谭闻濒, 等. 基于热力学平衡计算的燃煤电厂烟气中  $\text{SO}_3$  形态研究 [J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 189-195.

YU Weijing, MA Chao, TAN Wenbin, et al. Research on  $\text{SO}_3$  morphological characteristics in flue gas of coal-fired power plants based on thermodynamic equilibrium calculation [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 189-195.



移动阅读

## 0 引言

根据《BP世界能源统计年鉴》(2020年版)<sup>[1]</sup>,中国2019年发电量为7 503.4 TWh,煤炭发电量为4 853.7 TWh,占比为64.69%,煤炭是我国最主要的发电能源。鉴于煤炭燃烧过程释放大量污染物,燃煤电厂是空气污染的重要来源之一。随着超低排放改造的推进,燃煤电厂常规污染物(SO<sub>2</sub>、颗粒物、NO<sub>x</sub>)排放浓度大幅下降<sup>[2]</sup>,但非常规污染物(Hg及其化合物等重金属、SO<sub>3</sub>等可凝结颗粒物等)的控制面临重大挑战<sup>[3]</sup>。SO<sub>3</sub>是燃煤电厂烟气排放常见污染物之一,主要来源于烟气中SO<sub>2</sub>的氧化,氧化部位在炉膛和脱硝装置(SCR)处,氧化率分别为0.5%~1.5%和0.25%~1.50%<sup>[4]</sup>。随着国内燃煤电厂超低排放改造的推进<sup>[5-6]</sup>,因脱硝催化剂用量增加<sup>[7]</sup>,烟气中SO<sub>3</sub>浓度增加,加之SO<sub>2</sub>排放浓度降低(不高于35 mg/m<sup>3</sup>),SO<sub>3</sub>对系统设备和环境影响凸显<sup>[8-13]</sup>。部分国家对燃煤电厂SO<sub>3</sub>排放浓度进行限制<sup>[14]</sup>;美国22个州对燃煤电厂SO<sub>3</sub>的排放限值提出要求,其中14个州的排放限值低于6 mg/m<sup>3</sup>;德国燃煤电厂SO<sub>x</sub>(SO<sub>2</sub>+SO<sub>3</sub>)的排放限值为50 mg/m<sup>3</sup>;新加坡固定源SO<sub>3</sub>排放限值为10 mg/m<sup>3</sup>;根据DB 31/933—2015《大气污染综合排放标准》,上海市硫酸雾排放限值为5 mg/m<sup>3</sup>。

国内外学者对燃煤电厂SO<sub>3</sub>测量技术<sup>[10,12,15-19]</sup>、排放特性<sup>[9,14,20-23]</sup>、控制方法<sup>[13,24-30]</sup>等进行了大量理论和试验研究,建立了完整的理论和方法体系。国外学者提出了SO<sub>3</sub>与水蒸气反应的机理模型<sup>[31-32]</sup>,建立了SO<sub>3</sub>在湿法脱硫处行为模型<sup>[11,33]</sup>,探究了SO<sub>3</sub>浓度对烟气不透明度的影响<sup>[11,34]</sup>,而国内相关研究较少。国内部分学者认为燃煤电厂烟气中排放的SO<sub>3</sub>为SO<sub>3</sub>气体,缺乏SO<sub>3</sub>形态理论研究。国外学者如Stuart<sup>[15]</sup>、Hardman等<sup>[21]</sup>、Srivastava等<sup>[22]</sup>只进行简单概述,未进行详细的理论推导。本文基于热力学及酸露点相关理论建立了SO<sub>3</sub>形态转化计算模型,对燃煤电厂烟气中SO<sub>3</sub>的存在形态特征进行研究,为后续研究奠定基础。

## 1 计算模型

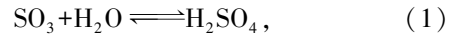
### 1.1 SO<sub>3</sub>形态变化

燃煤电厂烟气中SO<sub>3</sub>形态变化可分为化学反应和物理反应2个过程:化学反应指气态SO<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>O结合形成气态H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的过程;物理反应指烟气温度降至酸露点以下,气态H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>通过均相或非均相成

核形成H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>气溶胶的过程。

### 1.2 化学反应理论

SO<sub>3</sub>在燃煤烟气中可发生式(1)反应。



其反应标准平衡常数为

$$K^\theta = \frac{P(\text{H}_2\text{SO}_4) / P^\theta}{[P(\text{H}_2\text{O}) / P^\theta][P(\text{SO}_3) / P^\theta]}, \quad (2)$$

式中:K<sup>θ</sup>为标准平衡常数;P(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)为烟气中H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分压,Pa;P<sup>θ</sup>为标准状态压力,1.0×10<sup>5</sup> Pa;P(H<sub>2</sub>O)为烟气中H<sub>2</sub>O的分压,Pa;P(SO<sub>3</sub>)为烟气中SO<sub>3</sub>分压,Pa。

假设P(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/P(SO<sub>3</sub>)为Q,根据式(2)得

$$Q = K^\theta \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P^\theta} = K^\theta \frac{\omega}{100} \frac{p}{P^\theta}, \quad (3)$$

式中,ω为烟气中水蒸气体积分数,%;p为烟气压力,Pa。

假设H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>所占比例为F,则有

$$F = \frac{Q}{Q+1} \times 100\%. \quad (4)$$

标准摩尔反应吉布斯函数为

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta, \quad (5)$$

式中,Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>θ</sup>为标准摩尔反应吉布斯函数,J/mol;R为摩尔气体常数,取8.314 J/(mol·K);T为烟气温度,K。

由式(2)~(5)可计算出F,其关键在于标准摩尔反应吉布斯函数的求解,计算公式为

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \gamma \Delta_f G_m^\theta, \quad (6)$$

式中,γ为反应计量系数;Δ<sub>f</sub>G<sub>m</sub><sup>θ</sup>为标准摩尔生成吉布斯函数,J/mol。

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta, \quad (7)$$

式中,Δ<sub>r</sub>H<sub>m</sub><sup>θ</sup>为标准摩尔反应焓,J/mol;Δ<sub>r</sub>S<sub>m</sub><sup>θ</sup>为标准摩尔反应熵,J/(mol·K)。

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \gamma \Delta_f H_m^\theta, \quad (8)$$

式中,Δ<sub>f</sub>H<sub>m</sub><sup>θ</sup>为标准摩尔生成焓,J/mol。

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum \gamma \Delta_f S_m^\theta, \quad (9)$$

式中,Δ<sub>f</sub>S<sub>m</sub><sup>θ</sup>为标准摩尔生成熵,J/(mol·K)。

Δ<sub>r</sub>H<sub>m</sub><sup>θ</sup>、Δ<sub>r</sub>S<sub>m</sub><sup>θ</sup>随温度变化的关系式分别为

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \Delta_r C_{p,m} dT, \quad (10)$$

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT, \quad (11)$$

关键在于Δ<sub>r</sub>C<sub>p,m</sub>求解,其计算式为

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum \gamma C_{p,m}, \quad (12)$$

式中,  $\Delta_r C_{p,m}$  为标准摩尔反应定压热容,  $J/(mol \cdot K)$ ;  $C_{p,m}$  为摩尔定压热容,  $J/(mol \cdot K)$ 。

$C_{p,m}$  与  $T$  的函数关系式由实测数据拟合得到, 通常呈现二次或三次多项式。

水的比热容与温度的函数关系<sup>[35]</sup>为

$$C_p(H_2O) = 29.16 + 14.19 \times 10^{-3} T - 2.022 \times 10^{-6} T^2 \quad (13)$$

SO<sub>3</sub>的比热容与温度的函数关系<sup>[36]</sup>为

$$C_p(SO_3) = 19.21 + 0.137 4T + 1.176 \times 10^{-4} T^2 - 3.7 \times 10^{-8} T^3 \quad (14)$$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的比热容与温度的函数关系式未见相关文献, 根据文献<sup>[37]</sup>, 部分温度下气态硫酸的比热容见表1。

表1 不同温度下气态硫酸的比热容

Table 1 Specific heat capacity of sulfuric acid in gaseous form at different temperatures

温度/K	比热容/ (J · (mol · K) <sup>-1</sup> )	温度/K	比热容/ (J · (mol · K) <sup>-1</sup> )
298.15	90.235	600	113.427
300	90.435	700	117.952
350	95.509	800	121.583
400	100.041	900	124.596
450	104.065	1 000	127.160
500	107.606	1 100	129.382

$$T_{dew} = \frac{1\ 000}{2.276 - 0.029\ 4 \ln \left[ \frac{P(H_2O) \cdot 760}{10^5} \right] - 0.085\ 8 \ln \left[ \frac{P(SO_3) \cdot 760}{10^5} \right] + 0.006\ 2 \ln \left[ \frac{P(H_2O) \cdot 760}{10^5} \right] \ln \left[ \frac{P(SO_3) \cdot 760}{10^5} \right]} \quad (17)$$

## 2 结果及讨论

### 2.1 SO<sub>3</sub>的化学形态变化

#### 2.1.1 模型结果

SO<sub>3</sub>化学形态特征如图2所示。可知SO<sub>3</sub>的化学形态与烟气温度、湿度有关, 烟气温度越低、湿度越大, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>所占比例越大。烟气湿度为8%, 烟气温度为202℃, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>所占比例为99.0%; 烟气温度为495℃, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>所占比例为1%。假设计算精度为±1%, 则当烟气温度低于202℃时, 全部以H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>形态存在; 烟气温度高于495℃时, 全部以SO<sub>3</sub>形态存在。

#### 2.1.2 模型验证

本模型通过计算标准摩尔反应熵和标准摩尔反应焓, 通过式(7)推导标准摩尔反应吉布斯函数, 其中部分公式为拟合公式。为验证模型推导的精确性, 基于文献H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、SO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O的标准摩尔生成吉布

利用Origin软件进行拟合, 如图1所示, 可以看出拟合度0.999 1, 则H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>比热容与温度的函数关系为

$$C_p(H_2SO_4) = 57.712\ 98 + 0.128\ 6T - 5.984\ 68 \times 10^{-5} T^2 \quad (15)$$

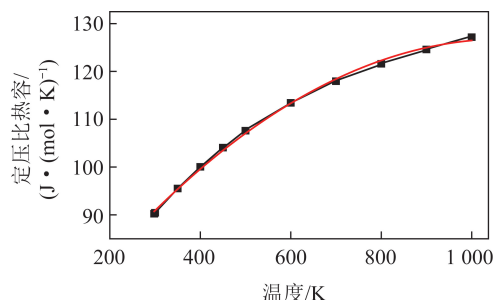


图1 硫酸比热容随温度变化的拟合曲线

Fig.1 Fitting curve of specific heat capacity of sulfuric acid with temperature

根据式(12)~(15)可计算标准摩尔反应定压热容为

$$\Delta_r C_{p,m} = 9.342\ 98 - 2.32 \times 10^{-2} T + 5.977\ 52 \times 10^{-5} T^2 - 3.7 \times 10^{-8} T^3 \quad (16)$$

### 1.3 物理反应理论

物理反应的理论基础是酸露点的计算<sup>[15,21]</sup>, 公式为

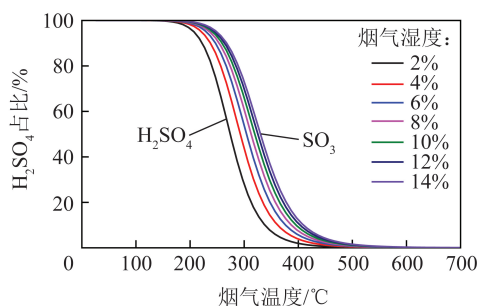


图2 SO<sub>3</sub>化学形态特征

Fig.2 Chemical morphological characteristics of SO<sub>3</sub>

斯函数(表2)<sup>[38]</sup>和式(6), 推导标准摩尔反应焓并与模型计算值进行比对, 结果见表3。可知二者具有一致性, 表明相关过程计算合理。

烟气湿度为8%, 不同温度下, 模型计算值与文献<sup>[21]</sup>相关数值对比如图3所示。可知二者具有一致性, 表明本模型推理及计算正确, 能用于评估燃煤电厂烟气中SO<sub>3</sub>的化学形态变化。

表2 不同温度下  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的标准摩尔生成吉布斯函数  
Table 2  $\Delta_f H_m^0$  of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  at different temperatures

化合物	标准摩尔生成吉布斯函数/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )							
	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1 000 K
$\text{H}_2\text{SO}_4$	-652.859	-624.986	-596.048	-566.661	-537.062	-507.364	-476.548	-440.854
$\text{SO}_3$	-370.862	-362.242	-352.668	-342.647	-332.365	-321.912	-310.258	-293.639
$\text{H}_2\text{O}$	-228.500	-223.901	-219.051	-214.007	-208.812	-203.496	-198.083	-192.590

表3 不同公式计算的标准摩尔反应吉布斯函数

Table 3 The calculated  $\Delta_r G_m^0$  of different formulas

公式	标准摩尔反应吉布斯函数/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )							
	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1 000 K
(6)	-53.497	-38.843	-24.329	-10.007	4.115	18.044	31.793	45.375
(7)	-53.483	-38.923	-24.534	-10.306	3.772	17.712	31.526	45.230

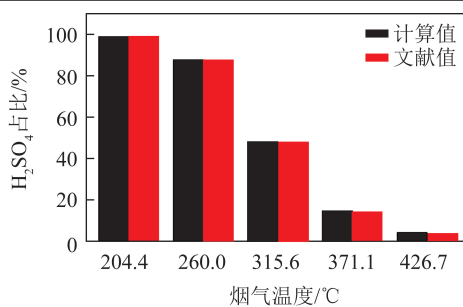


图3 计算值与文献值对比

Fig.3 Comparison between calculated value and literature value

## 2.2 $\text{SO}_3$ 物理形态变化

烟气温度低于酸露点时,部分  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体会转化为气溶胶,主要有2种作用机制:一是以颗粒物为凝结核的非均相成核作用;二是通过均相成核形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶<sup>[23]</sup>。酸露点变化如图4所示,影响  $\text{SO}_3$  物理形态转变的主要因素为:烟气温度、烟气湿度和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体浓度。

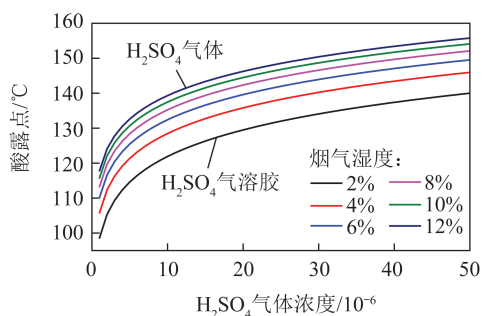


图4 酸露点变化

Fig.4 Acid dew point diagram

假设烟气湿度为8%,  $\text{SO}_3$  浓度为  $20 \times 10^{-6}$ , 酸露点为  $142.3 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。烟气湿度不变,随着烟气温度降低,  $\text{SO}_3$  饱和浓度降低,原始浓度与饱和浓度的差值为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶浓度,可计算烟气中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体与

$\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶的比例,结果如图5所示。可知烟气温度低于  $95 \text{ } ^\circ\text{C}$  时,基本以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶的形式存在。

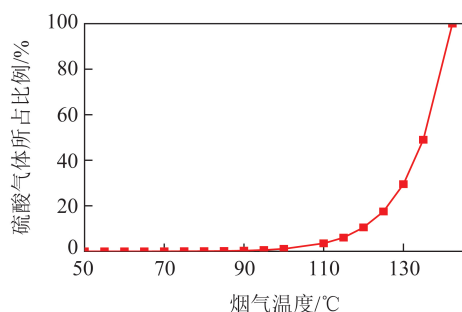


图5  $\text{SO}_3$ 物理形态特征

Fig.5 Physical form characteristics of  $\text{SO}_3$

## 2.3 $\text{SO}_3$ 全流程形态分析

燃煤电厂烟气中  $\text{SO}_3$  形态取决于  $\text{SO}_3$  浓度、烟气湿度和烟气温度。煤质不变情况下,  $\text{SO}_3$  浓度稳定,且湿法脱硫前段烟气湿度恒定,形态由烟气温度决定;湿法脱硫后段由烟气湿度和烟气温度共同决定。某燃煤电厂某工况下烟温全流程分布如图6所示,结合形态计算模型,可得到  $\text{SO}_3$  全流程形态分布,如图7所示。可知脱硝装置前段,主要以  $\text{SO}_3$  气体形态存在;脱硝装置至空预器段,  $\text{SO}_3$  气体和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体共同存在;空预器至脱硫装置段,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶共同存在;脱硫装置后段主要以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶形态存在。

$\text{H}_2\text{SO}_4$  气体进入脱硫吸收塔后,烟气快速冷却至酸露点以下,由于共沸  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系具有极低的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  平衡压力,导致气相中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体的分压远大于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体的平衡分压而出现极大的过饱和度和(近  $10^1 \sim 10^2$  量级),进而发生均相成核,形成大量亚微米级颗粒( $< 0.1 \text{ } \mu\text{m}$ ),在浓度一定的情况下,可由对光的散射作用,形成蓝色烟羽<sup>[23,30]</sup>。

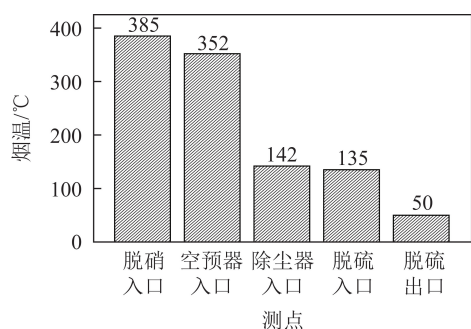
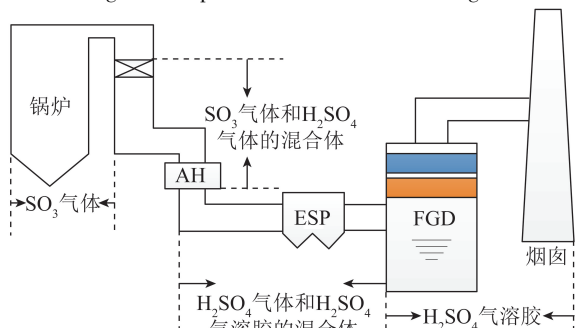


图6 烟温分布

Fig.6 Temperature distribution of flue gas

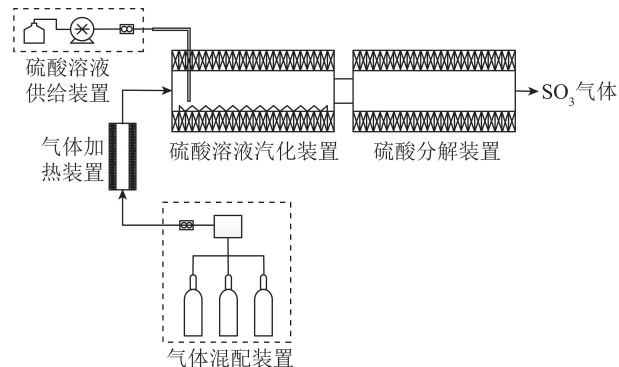
图7  $\text{SO}_3$  全流程形态分布Fig.7  $\text{SO}_3$  distribution in whole process of flue gas

### 3 模型的应用性

#### 3.1 $\text{SO}_3$ 气体制备

目前,  $\text{SO}_3$  气体主要通过  $\text{SO}_2$  的氧化进行制备, 包括臭氧法、催化氧化法, 受氧化剂或催化剂性能影响大, 且气体中含干扰性气体  $\text{SO}_2$ 。基于形态变化理论, 可利用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  受热分解制备  $\text{SO}_3$  气体。

$\text{SO}_3$  气体制备系统如图 8 所示<sup>[39]</sup>, 系统主要由气体混配装置、气体加热装置、硫酸溶液供给装置、硫酸溶液汽化装置、硫酸分解装置组成。控制汽化装置温度在  $150\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ , 分解装置温度在  $500\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ , 通过配气装置和硫酸溶液供给装置的调节, 可配置不同浓度、不同载气的  $\text{SO}_3$  气体。基于此机理的  $\text{SO}_3$  气体制备已应用于多项  $\text{SO}_3$  测量及控制研究中<sup>[9-10]</sup>。

图8  $\text{SO}_3$  气体制备系统Fig.8  $\text{SO}_3$  preparation system

#### 3.2 $\text{SO}_3$ 控制研究

$\text{SO}_3$  控制技术分为物理方法和化学方法 2 种, 物理方法包含燃烧前脱硫、型煤固硫和安装 WESP, 化学方法主要是碱性吸收剂烟道喷射技术, 而后者应用最为广泛。该技术在吸收剂种类、注射形式和注射位置等方面存在多种选择: 吸收剂分为钠基、钙基、镁基等十余种, 喷射方式分为浆液喷射和干粉喷射 2 种, 喷射位置包括锅炉内、SCR 装置入口、空预器入口、除尘器入口、脱硫装置入口 4 种<sup>[28]</sup>。

不同形态  $\text{SO}_3$  与吸收剂的反应速率不同, 进而影响烟气中  $\text{SO}_3$  的去除效率。目前, 国内外文献相关研究不足, 可基于  $\text{SO}_3$  的形态转化计算模型, 开展相关热力学、动力学及试验研究, 弥补相关短板。

### 4 结论

1) 燃煤电厂烟气中  $\text{SO}_3$  主要以  $\text{SO}_3$  气体、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶 3 种形态存在, 主要取决于烟气温度、烟气湿度和  $\text{SO}_3$  浓度。

2)  $\text{SO}_3$  的形态变化可分为化学反应和物理反应 2 个过程, 化学反应指气态  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  结合形成气态  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的过程; 物理反应指烟气温度降至酸露点以下, 气态  $\text{H}_2\text{SO}_4$  通过均相或非均相成核形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶的过程。

3) 烟气湿度为 8%, 烟气温度低于  $202\text{ }^\circ\text{C}$  时, 全部以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  形态存在; 烟气温度高于  $495\text{ }^\circ\text{C}$  时, 全部以  $\text{SO}_3$  形态存在; 烟气温度低于  $95\text{ }^\circ\text{C}$  时, 基本以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶的形式存在。

4) 脱硝装置前段, 主要以  $\text{SO}_3$  气体形态存在; 脱硝装置至空预器段,  $\text{SO}_3$  气体和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体共同存在; 空预器至脱硫装置段,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶共同存在; 脱硫装置后段主要以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气溶胶形态存在, 粒径  $< 0.1\text{ }\mu\text{m}$ 。

#### 参考文献 (References):

- [1] BP 集团. BP 世界能源统计年鉴 [EB/OL]. (2020-06-07). [https://www.bp.com/zh\\_cn/china/home/news/reports.html](https://www.bp.com/zh_cn/china/home/news/reports.html). British Petroleum Company. BP statistical review of world energy [EB/OL]. (2020-06-07). [https://www.bp.com/zh\\_cn/china/home/news/reports.html](https://www.bp.com/zh_cn/china/home/news/reports.html).
- [2] TANG L, QU J, MI Z, et al. Substantial emission reductions from Chinese power plants after the introduction of ultra-low emissions standards [J]. Nature Energy, 2019, 4(11): 929-938.
- [3] 郇建国, 朱法华, 孙雪丽. 中国火电大气污染防治现状及挑战 [J]. 中国电力, 2018, 51(6): 6-14.  
LI Jianguo, ZHU Fahua, SUN Xueli. Current status and challenges of atmospheric pollution prevention and control of thermal power plants in China [J]. Electric Power, 2018, 51(6): 6-14.

- [4] ZHENG C, LI X, YANG Z, et al. Development and experimental evaluation of a continuous monitor for SO<sub>3</sub> measurement[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 9684-9692.
- [5] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 关于印发《煤电节能减排升级与改造行动计划(2014—2020年)的通知》[EB/OL]. (2014-09-12). [http://zfxxgk.nea.gov.cn/auto84/201409/t20140919\\_1840.htm](http://zfxxgk.nea.gov.cn/auto84/201409/t20140919_1840.htm).
- [6] 中华人民共和国生态环境部. 关于印发《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》的通知[EB/OL]. (2015-12-11). [http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201512/t20151215\\_319170.htm](http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201512/t20151215_319170.htm).
- [7] 环境保护部. 火电厂污染防治可行技术指南: HJ 2301—2017. [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [8] CARPENTER A M. Low water FGD technologies [R]. London: IEA Clean Coal Centre, 2012.
- [9] CAO Y, ZHOU H, JIANG W, 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): 3429-3434.
- [10] 张悠. 烟气中 SO<sub>3</sub> 测试技术及其应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.  
ZHANG You. Research and application of SO<sub>3</sub> measurement in flue gas [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [11] WALSH P M, MCCAIN J D, CUSHING K M. Evaluation and mitigation of visible acidic aerosol plumes from coal fired power boilers [R]. US: Environmental Protection Agency, 2006.
- [12] ZHENG C, LI X, YANG Z, et al. Development and experimental evaluation of a continuous monitor for SO<sub>3</sub> measurement[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 9684-9692.
- [13] WANG Z, HU Y, CHENG X, et al. Study of adsorption characteristics of calcium-based sorbents with SO<sub>3</sub> [J]. *Energy Procedia*, 2018, 144: 43-49.
- [14] 刘含笑, 陈招妹, 王少权, 等. 燃煤电厂 SO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> from coal-fired power plants [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(5): 1128-1138.
- [15] STUART D. Acid dewpoint temperature measurement and its use in estimating sulfur trioxide concentration [C]//55th Analysis Division Symposium. USA: Curran Associates, Inc., 2010.
- [16] JAWOROWSKI R J, MACK S S. Evaluation of methods for measurement of SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in flue gas [J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1979, 29(1): 43-46.
- [17] XIONG J, LI Y, WANG J, et al. Evaluation of sulfur trioxide detection with online isopropanol absorption method [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 72: 25-32.
- [18] VAINIO E, FLEIG D, BRINK A, et al. Experimental evaluation and field application of a salt method for SO<sub>3</sub> measurement in flue gases [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(5): 2767-2775.
- [19] FLEIG D, VAINIO E, ANDERSSON K, et al. Evaluation of SO<sub>3</sub> measurement techniques in air and oxy-fuel combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(9): 5537-5549.
- [20] 杨丁, 陈永强, 陈威祥, 等. SO<sub>3</sub> 采样技术改进及烟气处理设备 SO<sub>3</sub> 脱除能力测试 [J]. *中国电力*, 2018, 51(7): 157-161.  
YANG Ding, CHEN Yongqiang, CHEN Weixiang, et al. Improvement of SO<sub>3</sub> sampling technology and SO<sub>3</sub> removal capability testing of flue gas treatment equipment [J]. *Electric Power*, 2018, 51(7): 157-161.
- [21] HARDMAN R, STACY R, DISMUKES E. Estimating sulfuric acid aerosol emissions from coal-fired power plants [C]//DOE-FETC Conference on Formation, Distribution, Impact, and Fate of Sulfur Trioxide in Utility Flue Gas Streams. Pittsburgh, PA: US Department of Energy-FETC, 1998.
- [22] 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): 750-762.
- [23] 李欣怡, 潘丹萍, 胡斌, 等. 燃煤烟气中 SO<sub>3</sub> 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 SO<sub>3</sub> from coal-fired flue gas [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2018, 37(12): 4887-4896.
- [24] 胡斌, 刘勇, 杨春敏, 等. 化学团聚促进电除尘脱除烟气中 PM<sub>2.5</sub> 和 SO<sub>3</sub> [J]. *化工学报*, 2016, 67(9): 3903-3909.  
HU Bing, LIU Yong, YANG Chunmin, et al. Simultaneous control of PM<sub>2.5</sub> and SO<sub>3</sub> by chemical agglomeration collaborative electrostatic precipitation [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(9): 3903-3909.
- [25] 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*, 2016, 67(3): 352-357.
- [26] 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.
- [27] 潘丹萍, 吴昊, 鲍静静, 等. 电厂湿法脱硫系统对烟气中细颗粒物及 SO<sub>3</sub> 酸雾脱除作用研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2016, 36(16): 4356-4362.  
PAN Danping, WU Hao, BAO Jingjing, et al. Removal effect of wet flue gas desulfurization system on fine particles and SO<sub>3</sub> acid mist from coal-fired power plants [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2016, 36(16): 4356-4362.
- [28] 高智溥, 胡冬, 张志刚, 等. 碱性吸附剂脱除 SO<sub>3</sub> 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 SO<sub>3</sub> removal with alkaline sorbent injection in large capacity coal-fired power plants [J]. *Electric Power*, 2017, 50(7): 102-108.
- [29] 胡冬, 王海刚, 郭婷婷, 等. 燃煤电厂烟气 SO<sub>3</sub> 控制技术的研究及进展 [J]. *科学技术与工程*, 2015, 35(35): 92-99.  
HU Dong, WANG Haigang, GU Tingting, et al. Research and development of mitigating technology of SO<sub>3</sub> in flue gas from coal power plants [J]. *Science Technology and Engineering*, 2015, 35

- (35):92-99.
- [30] ZHENG C, WANG Y, LIU Y, et al. Formation, transformation, measurement, and control of SO<sub>3</sub> in coal-fired power plants[J]. Fuel, 2019, 241:327-346.
- [31] LOVEJOY E R, HANSON D R, HUEY L G. Kinetics and products of the gas-phase reaction of SO<sub>3</sub> with water[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(51):19911-19916.
- [32] REINER T, ARNOLD F. Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + M → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + M; Measurement of the rate constant and product identification[J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 101(9):7399-7407.
- [33] BRACHERT L, KOCHENBURGER T, SCHABER K. Facing the sulfuric acid aerosol problem in flue gas cleaning: Pilot plant experiments and simulation[J]. Aerosol Science and technology, 2013, 47(10):1083-1091.
- [34] BLYTHE G, DOMBROWSKI K. SO<sub>3</sub> mitigation guide update [R]. US: Electric Power Research Institute, 2004.
- [35] 李松林, 周亚平, 刘俊吉. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2015.
- LI Songlin, ZHOU Yaping, LIU Junjie. Physical chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2015.
- [36] Physical properties Table [EB/OL]. [2020-07-07]. [https://www.academia.edu/20319781/Physical\\_properties\\_table](https://www.academia.edu/20319781/Physical_properties_table).
- [37] DOROFEEVA O V, IORISH V S, NOVIKOV V P, et al. NIST-JANAF thermochemical tables. I: Three molecules related to atmospheric chemistry: HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2003, 32(2):879-901.
- [38] MALCOLM Jr W. NIST-JANAF thermochemical tables [M]. US: American Institute of Physics and The American Chemical Society, 1998.
- [39] 于伟静, 马超, 崔磊, 等. SO<sub>3</sub>标准气体制备装置: 209778305U [P]. 2019-12-13.
- YU Weijing, MA Chao, CUI Lei, et al. SO<sub>3</sub> standard gas preparation device: 209778305U [P]. 2019-12-13.