



移动扫码阅读

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.

# 燃煤电厂碱基喷吹脱除三氧化硫的应用研究

吴永杰,戴永阳

(上海迪夫格环境科技有限公司,上海 201199)

**摘要:**燃煤电厂锅炉在燃烧过程中产生的  $\text{SO}_3$  不仅污染环境,还会严重影响机组的稳定运行。本文分析了碱基喷吹脱除三氧化硫技术的特点、原理、吸附剂选择、喷吹位置和喷射单元。应用实例分析中,采用碱金属盐,通过溶解送至烟道并与烟气充分混合后发生反应脱除  $\text{SO}_3$ ,可实现90%以上的脱除率,有效解决了  $\text{SO}_3$  污染问题。

**关键词:**燃煤电厂;选择性催化还原法(SCR)脱硝技术; $\text{SO}_3$ ;  $\text{SO}_3$  脱除

中图分类号:X511

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)01-0060-05

## The technology of removing sulfur trioxide by alkaline sorbent injection in a coal-fired power plant

WU Yongjie, DAI Yongyang

(Shanghai Defog Environmental Science and Technology Co., Ltd., Shanghai 201199, China)

**Abstract:** The boilers in coal-fired power plants will produce a certain amount of  $\text{SO}_3$  during the combustion process, which causes environmental pollution and seriously influence the the stable operation of the machine. The characteristic, principle of  $\text{SO}_3$  removal by alkaline sorbent injection was analyzed, as well as the sorbent selection, the position of injection and injection unit. In this case, alkali metal salt was dissolved and sent to react with the flue after fully mixing. It was concluded that the  $\text{SO}_3$  removal rate was higher than 90% and  $\text{SO}_3$  pollution problem was solved effectively.

**Key Words:** Coal-fired power plant; Selective catalytic reduction (SCR) denitrification technology;  $\text{SO}_3$ ;  $\text{SO}_3$  removal

## 0 引言

电力行业是国民经济和社会发展的基础产业,我国“富煤、少油、缺气”的能源结构决定了燃煤电厂仍是我国当前社会发展的重要支柱。2015年12月国家三部委制订了《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》,提出了大气污染物的超低排放要求,并同时提出要大幅减少汞、 $\text{SO}_3$ 、砷等污染物的排放。

燃煤电厂锅炉在燃烧过程时会产生一定量的  $\text{SO}_3$ ,近年来,由于选择性催化还原技术(SCR)的大规模应用,SCR 催化剂会催化氧化  $\text{SO}_2$  产生更

多的  $\text{SO}_3$ 。 $\text{SO}_3$  浓度过高会导致“蓝烟”现象发生,同时提高烟气酸露点,并产生硫酸氢铵,导致空预器堵塞,严重影响机组的正常、安全运行。

本文针对  $\text{SO}_3$  产生来源及危害,对碱基喷吹脱除  $\text{SO}_3$  技术进行了系统的阐述,为  $\text{SO}_3$  治理提供参考和借鉴。

## 1 $\text{SO}_3$ 的来源

燃煤锅炉烟气中的  $\text{SO}_3$  主要有以下几个来源:

(1) 炉膛燃烧:炉膛燃烧温度高于  $1\ 700\ ^\circ\text{C}$  时,煤中的硫绝大部分被氧化成  $\text{SO}_2$ ,然而在燃烧

物急剧降温时,将有一定的  $\text{SO}_3$  生成。900 °C 时,在均相气相反应中  $\text{SO}_3$  就会生成<sup>[1]</sup>。

反应方程式:  $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}$

煤在炉膛中燃烧时,煤中的硫份 0.5%~2% 被氧化成  $\text{SO}_3$ 。锅炉中  $\text{SO}_3$  的生成量受锅炉类型、过剩空气量和催化剂量的影响<sup>[2]</sup>。

(2) 烟气在尾部受热面换热过程中,受到金属管壁、飞灰的催化氧化作用,一部分  $\text{SO}_2$  会被氧化成  $\text{SO}_3$ 。

(3) 脱硝系统催化氧化:对于设置 SCR 脱硝装置的机组,由于脱硝催化剂也具有很强的催化氧化作用,使得一部分  $\text{SO}_2$  被氧化成  $\text{SO}_3$ <sup>[3-4]</sup>。研究表明,一般约有 0.5%~1.5% 的  $\text{SO}_2$  被催化氧化为  $\text{SO}_3$ <sup>[5]</sup>,具体由脱硝催化剂的类型和机组运行工况决定。

## 2 $\text{SO}_3$ 的危害

### (1) 产生“蓝色烟羽”

硫酸气溶胶颗粒的光学散射效应将使得烟囱烟羽产生视觉变色,即蓝色烟羽现象。导致蓝色烟羽发生的最低  $\text{SO}_3$  浓度受大气条件(日照量、温度、相对湿度和风速)和烟囱特性(烟囱直径和出口烟气速度)影响。

当  $\text{SO}_3$  浓度低于  $18 \text{ mg/m}^3$  时,一般不会发生蓝色烟羽现象,而当烟气  $\text{SO}_3$  浓度提升至  $36 \text{ mg/m}^3$  时,就可导致烟羽混浊度大于 50%。

### (2) 提高烟气酸露点,增加腐蚀风险

图 1 是  $\text{SO}_3$  浓度与酸露点的关系曲线图。酸露点温度是酸在该温度或低于该温度的任何表面上冷凝的温度。当 SCR 装置投入使用后,酸露点一般会升高 5~11 °C<sup>[6]</sup>。如果空预器出口烟温不作相应的升高,则会提高后端设备的腐蚀风险。如果空预器出口烟温作相应的升高,则会增加机组的热能损失。

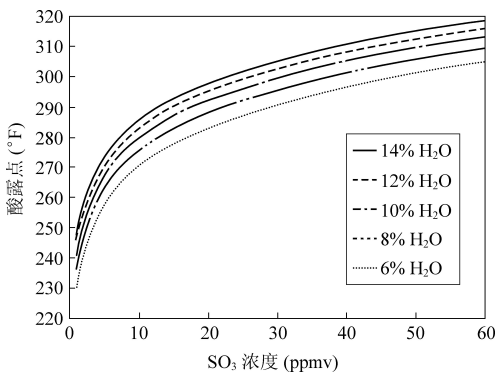


图 1  $\text{SO}_3$  浓度与酸露点关系曲线图

### (3) 对空预器的影响

在 177~215 °C 温度范围内,如果  $\text{SO}_3$  的摩尔浓度超过  $\text{NH}_3$  的摩尔浓度,它们将反应产生硫酸氢铵。硫酸氢铵是一种粘性固体且腐蚀性高,硫酸氢铵携带灰分附着在空预器表面,造成空预器堵塞以及压损增加,进而影响机组的正常运行<sup>[7-8]</sup>。

### (4) 对 SCR 脱硝装置的影响

在 276~332 °C 温度范围内, $\text{SO}_3$  也可以在 SCR 脱硝装置中与  $\text{NH}_3$  发生反应。上述温度通常称之为最低操作温度,主要取决于  $\text{SO}_3$  浓度。因此,喷氨的温度应在最低操作温度之上,以尽量避免硫酸氢铵产生。

## 3 碱基喷吹脱除 $\text{SO}_3$ 技术

基于  $\text{SO}_3$  排放的种种弊端及脱除的益处,目前各国学者都在研究  $\text{SO}_3$  控制技术,主要有掺烧低硫煤、炉内喷碱、炉后喷碱、空预器后喷碱、静电除尘器前烟气增湿、湿式静电除尘器(WESP)等技术<sup>[9]</sup>,各技术优缺点对比如表 1 所示。

表 1  $\text{SO}_3$  脱除技术对比

名称	优点	缺点
掺烧低硫煤	减少在炉膛内或 SCR 中生成的 $\text{SO}_3$ 的量	可行性取决于电厂的具体情况(低硫煤的供应、输送、设备磨损等问题)
WESP	有效脱除微细颗粒物、“石膏雨”、汞等	不能解决空预器堵塞积灰问题;投资成本高
碱基喷射	消除蓝烟;减少空预器堵塞;降低热耗和燃煤成本;减少后端设备腐蚀	吸收剂粒径不易控制;与烟气的混合不易均匀

干法与湿法喷吹均可达到脱除  $\text{SO}_3$  的效果,两者脱除  $\text{SO}_3$  的原理大致相同,但是两种方法的脱除效果存在差别,表 2 是干法和湿法技术特点对比。

表 2 干法及湿法碱基喷吹技术特点对比

项目	干法碱基喷吹	湿法碱基喷吹
碱基种类	钙基、镁基、钠基	钠基
碱基/ $\text{SO}_3$ 摩尔比	2.0~6.0	1.0~2.0
溶液浓度/wt%	/	20~25
粒径/ $\mu\text{m}$	20~150	10
系统核心	喷射枪	雾化喷嘴
反应活性	一般	高
停留时间/s	0.1~2.0	$\geq 1.0$
脱除效率	60%~80%	$\geq 90\%$

湿法碱基喷吹碱基一般优选钠基,因为相比钙基和镁基,钠基溶解性好,而且碱性更高。根据 Codan 公司的研究,将  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液作为碱基喷入烟气中,碱基/ $\text{SO}_3$  摩尔比 1.5~2.0 时,可以实现 90% 以上的  $\text{SO}_3$  脱除效率<sup>[10]</sup>。由表 3 可知,与喷射钙基(消石灰)相比,喷射钠基(碳酸钠)的运行成本也并不高。

表 3 消石灰和碳酸钠运行经济性分析

装机容量 /MW	烟气量 /Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	Ca(OH) <sub>2</sub> 运行成本 万元/年	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 运行成本 万元/年
300	1.0×10 <sup>6</sup>	352.38	222.60
600	2.0×10 <sup>6</sup>	704.76	445.20
1 000	3.3×10 <sup>6</sup>	1 162.86	734.58

用于干法脱除  $\text{SO}_3$  的碱基颗粒粒径一般为 20~150  $\mu\text{m}$ ,但用于湿法的碱基溶液通过喷嘴雾化后粒径可以达到 10  $\mu\text{m}$ ,这大大提高了吸收剂的比表面积,使得碱基能够均匀的分布于烟气流中,促进与  $\text{SO}_3$  的混合,极大地提高了  $\text{SO}_3$  脱除效率。同时,实际运行效果表明直接喷射粉末很容易造成固化和粘接,不利于脱除反应的进行,导致碱基与  $\text{SO}_3$  摩尔比大大高于反应当量,导致干法脱除  $\text{SO}_3$  效率远低于湿法技术。因此,在工程应用中优选湿法碱基喷吹技术脱除  $\text{SO}_3$ 。

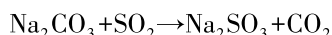
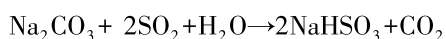
## 4 工艺介绍

### 4.1 工艺原理

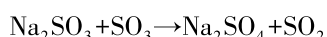
湿法碱基喷吹的工艺方法是采用碱金属盐,溶解后送至烟道,与烟气充分混合后发生反应,达到脱除烟气中的  $\text{SO}_3$  的目的。

采用的碱基包括碳酸钠、亚硫酸钠或亚硫酸氢钠,常规工况下烟气的温度反应区间为 300~400  $^{\circ}\text{C}$ ,吸收剂直接采用液体的形式通过雾化喷嘴喷入,在该烟温下雾化的液滴干燥时间为 0.1 s,最终碱液粒径能达到 10  $\mu\text{m}$  左右。以碳酸钠碱基为例,具体反应流程如下:

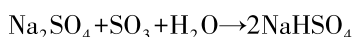
首先, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{SO}_2$  在烟气流中发生反应:



接着  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  作为吸收剂与  $\text{SO}_3$  发生反应。当反应物过量时,将会生成硫酸钠。



当喷射的反应物大大少于  $\text{SO}_3$  时,硫酸钠会继续和  $\text{SO}_3$  反应生成硫酸氢钠。



碳酸钠溶液通过雾化喷头喷入烟道,水分在距离喷射点很短的距离内被蒸发。在干燥的短时间内发生了一些重要的液相反应,大多数  $\text{SO}_3$  的去除是与干燥的颗粒发生固相反应。吸收的颗粒十分细小,反应活性很高,被  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  包裹着产生的效果如同“爆米花”效应,干燥的反应物随粉尘在静电除尘器(ESP)中除去。

### 4.2 吸收剂选择

#### (1) 类型与用量<sup>[11-12]</sup>

钠基盐有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、天然碱(主要成分为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ )、倍半碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )等,钙基盐有  $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$  等;镁基盐有  $\text{MgO}$ 、 $\text{Mg(OH)}_2$  等。碱性不同,摩尔比也不同。例如采用干式脱除三氧化硫喷吹碱性颗粒摩尔比为: $\text{SO}_3$  与  $\text{Mg(OH)}_2$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$ 、倍半碳酸钠摩尔比分别为 1:3、1:5、1:8、1:6。而喷射液态摩尔比则是 1:(1~2)。吸收剂用量除了考虑类型外还应考虑烟气的烟气量以及  $\text{SO}_3$  的去除率,同时还与锅炉的运行负荷有关。

#### (2) 粒径

粉末状吸收剂的粒径一般在 40~100  $\mu\text{m}$  之间,较液态吸收剂粒径大,若粒径较大,将会导致吸收剂在烟道内的分布不均,影响吸收剂对  $\text{SO}_3$  的吸收,降低对  $\text{SO}_3$  的去除效率,从而增加运行成本。

#### (3) 停留时间

吸收剂在烟道的停留时间取决于烟气流速、烟道尺寸等。喷射液体的反应停留时间最低控制在 1 s,以保证  $\text{SO}_3$  足够的去除效率,同时避免和空预器间的不必要的化学反应和副反应。过长的停留时间也会导致副反应生成硫酸氢钠,对空预器产生不利影响。

### 4.3 喷吹位置

喷吹位置的不同会带来不同的脱除效果,一般推荐在 SCR 出口喷吹,但是当 SCR 到空预器之间反应停留时间不充足时,可在 SCR 上游设喷射点。一般推荐的喷吹点还有空预器后或者炉内喷射。

### 4.4 喷射单元

#### (1) 喷枪与喷嘴

在喷射液态吸收剂时,确保喷枪雾化效果好,保证吸收剂能够均匀分布到烟道中。建议根据烟道内烟气气流组织 CFD 模拟来确定喷枪和喷嘴的最佳位置。同时还应考虑到相邻喷嘴间的距

离、喷嘴与烟道内壁上、下、左、右四个壁面的距离、相邻主喷嘴的距离、喷嘴与水平面的夹角等对喷射的影响。

应根据实际情况设置主喷嘴的组数、每组主喷嘴的个数、主喷嘴中小喷嘴的个数及出口流速。提高喷嘴流速可增加吸收剂分布的均匀度,但这样不仅会增加喷嘴的耗气量,降低烟气温度,提高空压机的功率,增加能耗,同时也会加大吸收剂对喷嘴的磨损,缩短喷嘴的使用寿命。喷嘴数量、布置角度及出口流速的选择应保证吸收剂与烟气的均匀混合,同时尽量减小烟道阻力。

### (2) 增强措施

采取适当的措施可以增强吸收剂在烟道中分布的均匀度。例如设置扰流板增加混合度;设置防磨板减小烟气对喷嘴的磨损,并优化调整,最大限度减小烟道阻力。

## 5 应用实例

某 300 MW 机组采用 SCR 脱硝,脱硝入口烟气参数如下表 4 所示。

表 4 SCR 脱硝入口烟气参数

项目	单位	数据	备注
1 BMCR 工况 SCR 脱硝入口烟气参数			
-烟气量	Nm <sup>3</sup> /h	1 186 158	标态,湿基,6%O <sub>2</sub>
-烟气量	Nm <sup>3</sup> /h	1 098 765	标态,干基,6%O <sub>2</sub>
-烟温	℃	366	
2 BMCR 工况 SCR 脱硝入口烟气成分			
-H <sub>2</sub> O	vol%	7.368	标态,湿基,实 O <sub>2</sub>
-O <sub>2</sub>	vol%	6.899	标态,干基,实 O <sub>2</sub>
-N <sub>2</sub>	vol%	80.058	标态,干基,实 O <sub>2</sub>

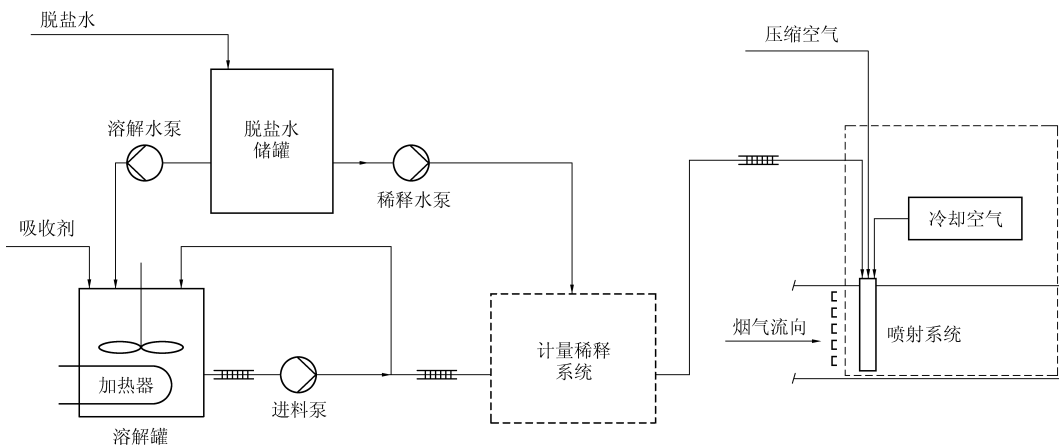


图 2 湿法碱基喷吹技术脱除 SO<sub>3</sub> 工艺流程

续表

项目	单位	数据	备注
-CO <sub>2</sub>	vol%	12.976	标态,干基,实 O <sub>2</sub>
-SO <sub>2</sub>	vol%	0.067	标态,干基,实 O <sub>2</sub>
3 BMCR 工况 SCR 脱硝入口污染物浓度			
-SO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	1 644	标态,干基,6%O <sub>2</sub>
-SO <sub>3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	85	标态,干基,6%O <sub>2</sub>
-NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	400	标态,干基,6%O <sub>2</sub>

拟在 SCR 脱硝装置出口喷射 25% 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液脱除 SO<sub>3</sub>, SCR 脱硝系统 SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 转化率按 1% 考虑,因此碱基喷吹系统入口 SO<sub>3</sub> 浓度按 100 mg/Nm<sup>3</sup> 设计,主要设计参数如表 5 所示。

表 5 碱基喷吹系统设计参数

项目名称	单位	数据
入口 SO <sub>3</sub> 浓度	mg/Nm <sup>3</sup>	100
出口 SO <sub>3</sub> 浓度	mg/Nm <sup>3</sup>	10
碱基	/	25% 碳酸钠溶液
碱基/SO <sub>3</sub> 摩尔比	/	2
脱除率	%	90
碳酸钠耗量	kg/h	270
碳酸钠溶液耗量	kg/h	1 080

系统流程如图 2 所示,系统主要包括碱液溶解制备系统、计量稀释系统、碱液喷射系统。碱液溶解制备系统主要包括脱盐水储罐、溶解罐、溶解水泵及进料泵;计量稀释系统主要包括稀释水泵、稀释水流量计、碱溶液流量计、密度计和流量控制阀组;碱液喷射系统包括喷枪和喷嘴,喷枪与喷嘴连通,喷嘴布置于烟道内。

将碳酸钠固体通过料斗车输送至溶解罐,颗粒粒径 $\leq 30$  mm;向溶解罐中加入脱盐水获得稀释碱液,并加热稀释碱液的温度至 $30\sim 40$  °C,通过计量稀释系统调节稀释碱液的质量浓度至25%;将压缩空气和稀释碱液分配至设置于烟道中的喷射系统中,并根据烟道中 $\text{SO}_3$ 的浓度、烟气流速以及稀释碱液的质量浓度控制稀释碱液流量和压缩空气的压力。在喷嘴的烟气上游配置均质混流器,有效保证烟气与吸收剂的充分混合,在接近吸收 $\text{SO}_3$ 化学反应计量比的条件下,通过优化的工艺保证喷射碱液雾化液滴的高比表面积,以此获得高的反应活性,实现90%以上的 $\text{SO}_3$ 脱除效率。

## 6 结论

现有的燃煤机组普遍存在一定量的 $\text{SO}_3$ ,故会带来一系列的问题,包括脱硝催化剂失活、催化剂磨损、空气预热器堵塞等。由于上述问题的存在导致SCR脱硝装置效率下降,电厂能耗升高,并影响燃煤机组的正常运行。

采用湿法碱基喷吹技术,根据CFD仿真模拟结果,在特定区域向烟道中喷射碱基溶液,可以有效脱除烟气中的 $\text{SO}_3$ ,实现90%以上的脱除效率,大幅降低催化剂连续喷氨的运行温度,实现脱硝装置的全负荷运行。同时还能减少空预器硫酸氢铵结晶的风险,降低了烟囱出口形成蓝羽的可能性。

## 参考文献

[1] 郭彦鹏,狄华娟,潘丹萍,等. 燃煤烟气中 $\text{SO}_3$ 的形成及其

控制措施[J]. 中国电力, 2016, 49(8): 154-156.

- [2] G. Offen. Modeling of  $\text{SO}_3$  formation process in coal-fired boilers [R]. California: Electric Power Research Institute, 2007.
- [3] LAWRENCE P, ELLIOTT L, STANGER R, et al. High temperature conversion of  $\text{SO}_2$  to  $\text{SO}_3$ : Homogeneous experiments and catalytic effect of fly ash from air and oxy-fuel firing [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11): 7243-7251.
- [4] JURNG J. A novel  $\text{TiO}_2$ -supported  $\text{V}_2\text{O}_5$  SCR catalyst for De  $\text{NO}_x$  at low temperatures and pilot-scale evaluation at a waste incinerator [J]. Waste Management, 2017, 61: 283-287.
- [5] MITSUI Y, IMADA N, KIKKAWA H, et al. Study of Hg and  $\text{SO}_3$  behavior in flue gas of oxy-fuel combustion system [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(12): 143-150.
- [6] 向柏祥,赵从振,丁艳军,等. 烟气酸露点的测量和预测模型分析[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2015, 55(10): 1117-1124.
- [7] 张林,李阳春. 空预器堵灰的原因分析及处理措施[J]. 热力发电, 2008, 37(10): 43-45.
- [8] 曾碧群,姚友工,杨博,等. SCR烟气脱硝过程中硫酸氢铵的形成原因及清理方法[J]. 华电技术, 2015, 37(1): 40-44.
- [9] Zhiqiang Wang, Qingchao Huan, Chenlu Qi, et al. Study on theremoval of coal smoke  $\text{SO}_3$  with CaO [J]. Energy Procedia, 2012, 14: 1911-1917.
- [10] R. E. Moser.  $\text{SO}_3$ 's impacts on plant O & M: Part III [EB/OL]. <https://www.powermag.com/so3s-impacts-on-plant-om-part-ii>, 2007-04-15.
- [11] 邵媛,徐劲松. 燃煤烟气 $\text{SO}_3$ 检测及控制技术探讨[J]. 东北电力技术, 2016, 37(4): 49-52.
- [12] 陈晓露,赵钦新,鲍颖群,等.  $\text{SO}_3$ 脱除技术实验研究[J]. 动力工程学报, 2014, 34(12): 966-971.