

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201712012

二氧化硫在氯化钙盐吸法应用中的反应特性

苏利鹏¹, 杜 谦¹, 王义德^{1,2}, 李喜梅¹, 王 敏¹, 高建民¹, 董 芃¹

(1.哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2.燕山大学 车辆与能源学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 为探索氯化钙盐吸条件下 SO₂ 可能的转化反应以及该类反应对氯化钙盐吸法测量烟气中 SO₃ 的影响特性, 采用一维立卧管式炉实验装置及控制变量法研究了水蒸气、氧气氛、温度、反应物浓度对 SO₂ 与 CaCl₂ 化学反应的影响, 并理论分析了 SO₂ 与 CaCl₂ 可能的化学反应过程及对 SO₃ 测量的影响. 结果表明: 在无 CaCl₂ 样品条件下, SO₂ 并不能发生均相反应; 在典型氯化钙盐吸法条件下, 只有当 H₂O 及 O₂ 同时存在时, SO₂ 可与 CaCl₂ 发生明显化学反应; 升高立卧管式炉温度及增加反应物浓度, SO₂ 的转化率相应升高, 转化率约在 2%~8%; 理论分析表明, 该反应在 200 °C 及典型取样气氛下属于慢化学反应, 在高浓度硫酸蒸汽存在下被严重抑制, 减小了对 SO₃ 测量的干扰, 一定程度上证明了氯化钙盐吸法测量 SO₃ 的可行性.

关键词: SO₂; SO₃; CaCl₂; 盐吸收法; 硫酸雾; 非均相反应; 缩芯模型

中图分类号: TK314

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2018)11-0178-07

Reactive characteristics of sulfur dioxide in the application of calcium chloride absorption method

SU Lipeng¹, DU Qian¹, WANG Yide^{1,2}, LI Ximei¹, WANG Min¹, GAO Jianmin¹, DONG Peng¹

(1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. College of Vehicles and Energy, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract: The main objectives are to explore the possible SO₂ conversion reactions under the condition of calcium chloride absorption method (CCAM) and the effects of these reactions on SO₃ measurement by the CCAM. The vertical-horizontal tube furnace and variable-controlling approach were used to study the influences of water vapor, oxygen atmosphere, temperature, reactant concentration on the chemical reaction between SO₂ and CaCl₂. On this basis, the possible chemical reaction mechanisms of SO₂ and CaCl₂ and the effects on SO₃ measurement were analyzed theoretically. The results showed that SO₂ could not undergo the homogeneous reactions in the absence of CaCl₂. Under typical conditions of CCAM, only when H₂O and O₂ existed simultaneously, an obvious chemical reaction between SO₂ and CaCl₂ could occur. The conversion rate of SO₂ can be improved with the increase of temperature and reactant concentration and the conversion rate is 2% to 8% approximately. Finally, the theoretical analysis demonstrated that the heterogeneous reaction was extremely week at 200 °C and under typical sampling atmosphere, and this reaction was severely inhibited in the presence of high concentration of gaseous H₂SO₄. Therefore, the effect of SO₂ interference on SO₃ measurement could be ignored, which proved the feasibility of the CCAM to some extent.

Keywords: SO₂; SO₃; Calcium Chloride; salt absorption method; sulfuric acid mist; heterogeneous reaction; shrinking core model

燃煤电厂, 特别是燃用高硫煤电厂, 可产生大量 SO₂^[1]. SO₂ 在炉膛及尾部烟道运输过程中会产生一种更难以脱除的污染物 SO₃^[2-5]. 在炉膛中, 若燃烧区域有富余氧分, 部分 SO₂ 向 SO₃ 的转化率约为 0.5%~1.5%^[6]. 炉膛外, 当烟气流经 SCR 装置时, 部分 SO₂ 在催化剂的作用下同样可转化为 SO₃, 转

化率约为 1%^[7-8]. 此外, 若烟道受热表面覆盖 Fe₂O₃、V₂O₅、SiO₂、Cr₂O₃ 等金属氧化物, 烟气中富含的大量 SO₂ 依然可以高效、快速地转化为 SO₃. 相比 SO₂, SO₃ 属于微量污染物, 生成量较低, 然而其造成的危害却不容忽视. 在炉膛中, SO₃ 与管壁表面的 Fe₂O₃ 反应生成结构疏松的硫酸铁, 从而造成管壁的腐蚀^[9]. 烟气中 SO₃ 含量的增加会使烟气酸露点相应升高, 增加了空预器及尾部管道被腐蚀的风险^[3, 10-12]. 特别对于装有 SCR 脱硝设备的机组, 在中高温^[13] 窗口条件下, SO₃ 浓度可增加一倍, 不仅会严重影响尾部管道, 还会与过量的氨气生成

收稿日期: 2017-12-04

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAA07B03);

国家自然科学基金创新群体项目(51421063)

作者简介: 苏利鹏(1991—), 男, 博士研究生;

高建民(1977—), 男, 教授, 博士生导师;

董 芃(1957—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 杜 谦, 403263232@qq.com

(NH_4) HSO_4 和 (NH_4) $_2\text{SO}_4$, 会堵塞催化剂表面活性位^[14-15]. 此外, 研究表明^[12], 当烟囱出口 SO_3 体积分数大于 10^{-5} 时, 就会产生“蓝羽”现象, 同时这种 SO_3 酸雾也是酸雨的直接来源.

针对 SO_3 排放, 美国有 22 个州对燃煤电厂烟气中的 SO_3 提出了排放限值, 其中 14 个州的排放限值质量浓度低于 6 mg/m^3 ^[16]. 德国虽未单独规定 SO_3 排放限值, 然而却限制 SO_2 及 SO_3 总的排放质量浓度为 50 mg/m^3 ^[17]. 我国上海地区也于 2017 年推出了硫酸雾排放质量浓度低于 5 mg/m^3 的标准. 然而, 由于 SO_3 浓度低、活性大以及高浓度 SO_2 等因素的干扰, 使得烟气中 SO_3 浓度的精确检测一直是难点. 虽然见诸于报道的 SO_3 检测技术较多, 但是各有其缺陷, 导致国内目前尚无统一的、广泛认可的检测技术. 相对而言, Cheney 等^[18] 提出的人为控制冷凝法 (Controlled Condensation Method, 简写 CCM) 被认为测量电厂低浓度 $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 最精确的方法, 该方法也被很多人所推荐使用^[19-20]. 然而, CCM 装置复杂, 硫酸蒸汽易损失, 螺旋管分离超细硫酸雾液滴的效率难以保证, 因此限制了 CCM 技术的进一步发展. 此外, 异丙醇法也是一种较为常用的 SO_3 测试方法. 然而, 由于 SO_2 在异丙醇中可溶解, 使得该方法有较大误差. 该方法的主要干扰物还包括氟化物/逃逸氨等^[16].

相比于 CCM 方法, 盐吸收法是一种更为简单的 $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 测量方法, 已被多个学者所验证^[21-24], 其原理是: 含有硫酸气溶胶的烟气被加热到酸露点温度以上并通过一个装有 NaCl 盐的吸收管, H_2SO_4 蒸汽被 NaCl 盐吸收产生硫酸根离子, 随后收集样品通过离子色谱等非在线法进行测量. NaCl 盐在吸收 H_2SO_4 蒸汽的同时, 会释放出 HCl 气体. 理论上, 通过监测 HCl 气体可间接获得 H_2SO_4 蒸汽浓度, 从而实现在线测量. Hirosh 利用此原理研究并证实了 NaCl 盐吸法在线测量 SO_3 的可能性. 然而 NaCl 与 H_2SO_4 蒸汽非单一性质反应, 反应物 H_2SO_4 蒸汽与产物 HCl 的化学计量系数之比并不恒定. 在 NaCl 基础上, Vainio 等^[25] 首次选用 CaCl_2 作为吸收剂进行了初步研究, 结果表明 H_2SO_4 蒸汽与 CaCl_2 反应生成的 HCl 体积分数之比恒为 1:2, 且 SO_2 在硫酸蒸汽测量中并不形成干扰, 是一种可行的在线检测方法. 同时, 研究也指出当硫酸蒸汽不存在时, SO_2 会产生一定程度的消耗, 表明 SO_2 在盐吸收管中发生了微弱反应. 然而, Vainio 并未对其进行进一步研究.

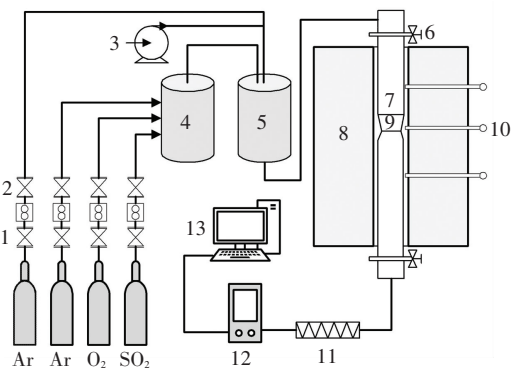
基于此, 本文对 SO_2 在 CaCl_2 吸收管中所发生

的反应及反应所需条件进行了实验探索, 并分析了其可能的反应机制, 为 CaCl_2 盐吸法的进一步应用提供指导.

1 实验装置及方法

1.1 实验系统

本文所用实验装置如图 1 所示, 主要由石英管反应器、配气系统、增湿系统、分析测量系统等组成. 其中, 石英管反应器可耐 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 高温, 中部设计为磨砂缩口结构, 与同样做成磨砂结构的石英吊篮配合使用, 以达到密封效果. 配气系统由气瓶、质量流量计 (MFC)、混气罐等组成. 进入石英管反应器的气流分为两路, 一路由纯净氩气和水蒸气组成, 气流量为 0.75 L/min ; 另一路由 Ar 、 SO_2 和 O_2 组成, 气流量同样为 0.75 L/min . 增湿系统由微型注射泵 (型号 TYD01-01)、伴热装置、缓冲罐组成, 通过微型泵精确给水及加热汽化, 实现不同水蒸气浓度的气流供给. 测试系统由两级过滤器、烟气分析仪 (Testo 340) 组成, 用来监测反应器后 SO_2 浓度变化.



1—减压阀; 2—质量流量计; 3—注射泵; 4—混合器; 5—缓冲室; 6—阀门; 7—反应器; 8—管式炉; 9—吊篮; 10—热电偶; 11—过滤器; 12—烟气分析仪; 13—电脑

图 1 实验系统

Fig.1 Schematic profile of experimental system

1.2 实验方法

实验前, 使用高精度电子天平称取足量 CaCl_2 颗粒并放入真空干燥箱, 设定温度为 $300\ ^\circ\text{C}$, 使 CaCl_2 颗粒表面水分完全蒸发. 2 h 后, 将充分干燥的 CaCl_2 样品放入干燥皿, 冷却至室温后装入密封袋备用. 为进行干/湿 CaCl_2 颗粒实验对比, 称取 1 g CaCl_2 颗粒放置于室温条件下, 180 s 后立即装入石英管反应器以避免潮湿颗粒黏结.

蒸汽伴热温度设定为 $165\ ^\circ\text{C}$, 在此条件下, 假定由注射泵供给的微量水分被高温气流完全汽化并全部进入反应器. 此外, 假定完全汽化的水蒸气为理想气体, 通过理论折算获得 $0.5\ \%$ 及 $5.0\ \%$ 体积

分数的气流. 实验通过控制变量法依次对不同反应物成分及不同反应条件下的 SO_2 浓度变化进行监测, 以此来判定反应是否进行以及反应的强弱. 为减少实验过程中的干扰因素, 每组实验称取相同质量的 1 g CaCl_2 颗粒, 每组实验持续 30 min 并重复 3 次取平均值. 本文所有实验工况及反应条件如表 1 所示.

表 1 实验工况及条件

Tab.1 Experimental conditions

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	初始 SO_2 体积分数/ 10^{-6}	O_2 体积分数/%	H_2O 体积分数/%	CaCl_2
200	455	0	0	无
200	455	0	0	干燥
200	455	0	0	潮湿
200	455	0	0.5~5.0	无
200	455	0	0.5	干燥
200	455	0	5.0	干燥
200	455	0.2~5.0	0	无
200	455	1.0	0	干燥
200	455	1.0	0	潮湿
200	455	1.0	5.0	无
200	455	1.0	5.0	干燥
240	455	1.0	5.0	干燥
300	455	1.0	5.0	干燥
200	455	0.2~5.0	5.0	干燥
200	980	1.0	5.0	干燥

在实验完成之后, 收集一定反应条件下的固体反应产物进行硫酸根离子分析, 以此验证 SO_2 确被 CaCl_2 所吸收. 将反应完成后的固体产物溶于 10 mL 去离子水中, 将此溶液置于 250 mL 烧杯中, 加水至 150 mL, 加入 2 滴甲基红指示剂以及 2 mol/L 的盐酸溶液至红色, 加热 10 min. 之后, 加入过量氯化钡溶液 (100 g/L) 直到不再出现沉淀为止. 使用恒重的玻璃坩埚过滤沉淀, 并用去离子水反复洗涤沉淀物至没有氯离子为止. 将沉淀物在 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h, 随后冷却至室温称重. 硫酸根质量浓度为

$$w = (m_1 - m_2) \times 0.4115 \times 1000/V.$$

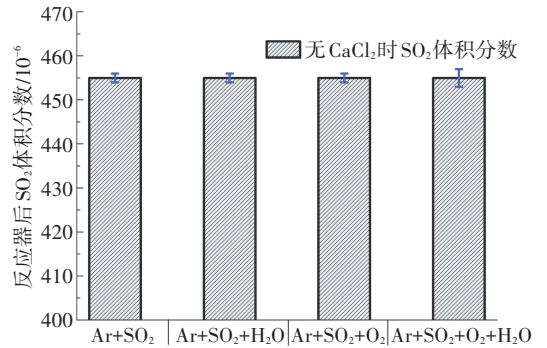
式中: w 为硫酸根离子质量浓度, mg/L; m_1 为坩埚加硫酸钡质量, mg; m_2 为坩埚质量, mg; V 为试液体积, mL.

2 结果及讨论

2.1 均相条件对 SO_2 反应的影响

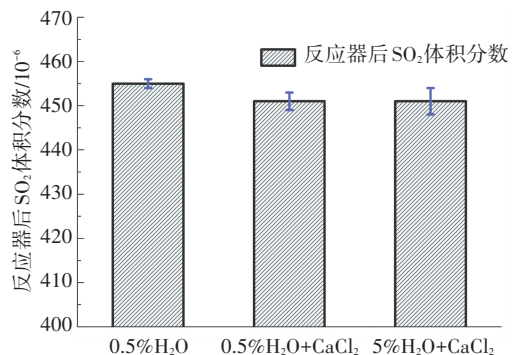
为了明确 SO_2 在盐吸收管中能否发生均相反应, 需要在无 CaCl_2 样品条件下进行空样实验. 首先

在 Ar 气流中对 SO_2 浓度进行标定, 其次分别选择 $\text{Ar}+\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ar}+\text{SO}_2+\text{O}_2$ 以及 $\text{Ar}+\text{SO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ 进行实验, 结果如图 2 所示. 在水蒸气以及 O_2 单独存在条件下, SO_2 浓度并未减少. 即使在水蒸气以及 O_2 混合气氛下, SO_2 浓度误差较单独气氛有所增加, 然而 SO_2 浓度平均值依然没有降低. 因此, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以及典型的烟气气氛下, SO_2 并不会发生均相反应.

图 2 SO_2 空样浓度标定Fig.2 SO_2 concentration under homogeneous conditions

2.2 无水氯化钙条件下 SO_2 非均相反应特性

为了探究 SO_2 发生非均相反应所需条件, 实验在 O_2 和水蒸气单独存在条件下进行. 首先, 在无氧条件下, 将 SO_2 及不同水蒸气浓度的混合气通入装有 CaCl_2 样品的反应器, 结果如图 3 所示. 在空样体积分数为 455×10^{-6} 对比下, 体积分数 0.5% H_2O 条件下的 SO_2 浓度略为降低. 在体积分数 5.0% H_2O 条件下, SO_2 浓度误差区间较体积分数 0.5% H_2O 条件下有所增加, 然而其平均浓度并未降低. 综合来看, 两种水蒸气浓度条件下的 SO_2 体积分数都只轻微减小 3×10^{-6} , 这可以认为是 CaCl_2 物理吸附的结果. 因此, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 及该反应气氛下, SO_2 与 CaCl_2 并未发生化学反应.

图 3 无氧条件下 SO_2 体积分数Fig.3 SO_2 volume concentration without oxygen

同样, 在无 H_2O 条件下, 将 SO_2 及 O_2 混合气通入放有干燥 CaCl_2 样品的反应器, 出口 SO_2 浓度如图 4 所示. 相比无氧及均相条件, 有氧条件下的 SO_2 浓度误差带有所增加, 然而平均浓度并未明显

减少. 因此, 在 200 °C 及无 H₂O 非均相条件下, 损失的微量 SO₂ 以物理吸附为主, 并未发生明显的化学反应.

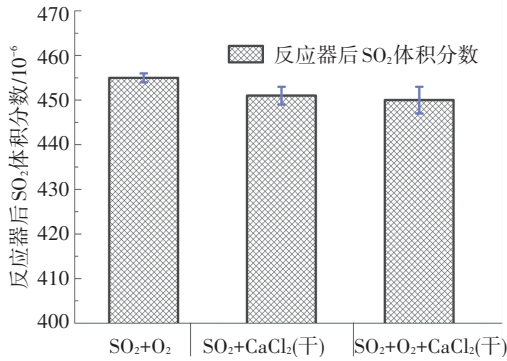


图 4 无水蒸气条件下 SO₂ 体积分数

Fig.4 SO₂ volume concentration without water vapor

在 O₂/H₂O/SO₂/Ar 气氛下, 给定 H₂O 体积分数为 5.0 %, O₂ 浓度以及 SO₂ 浓度对 CaCl₂ 吸收 SO₂ 的影响分别如图 5 及图 6 所示.

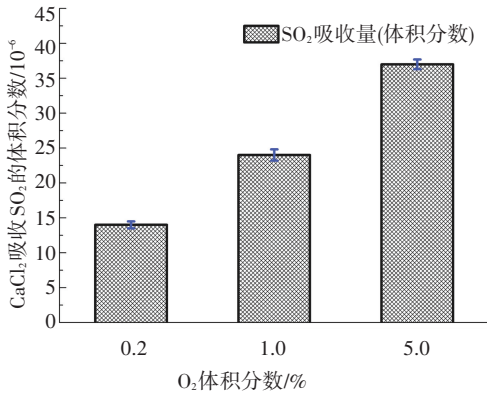


图 5 O₂ 浓度变化对 CaCl₂ 吸收 SO₂ 的影响

Fig.5 Effect of oxygen volume concentration on the reaction between SO₂ and CaCl₂

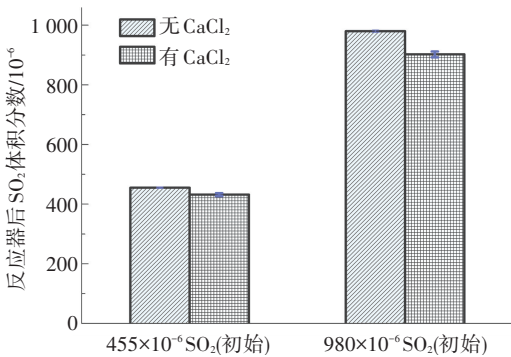


图 6 SO₂ 体积分数变化对 CaCl₂ 吸收 SO₂ 的影响

Fig.6 Effect of reactant (SO₂) on the reaction between SO₂ and CaCl₂

随着 O₂ 浓度及 SO₂ 浓度的增加, CaCl₂ 样品对

SO₂ 的吸收率明显增加. 这是由于随着反应物浓度的增加, 促进了 SO₂ 向 H₂SO₄ 蒸汽的转化, 使得反应速率相对增加. 然而, SO₂ 整体吸收率仍然较低, 即使在体积分数 5.0% O₂ 条件下, SO₂ 吸收率约为 8%. 反应温度对 SO₂ 与 CaCl₂ 非均相反应的影响如图 7 所示. 随着反应温度的增加, SO₂ 的吸收率有所增加, 这与绝大多数反应的反应速率随温度升高而增大相似. 温度升高, 气体分子的运动速率增大, 不仅使气体分子在单位时间内碰撞频率增加, 更使气体分子的能量增加, 活化分子比例增加, 提高了反应的效率.

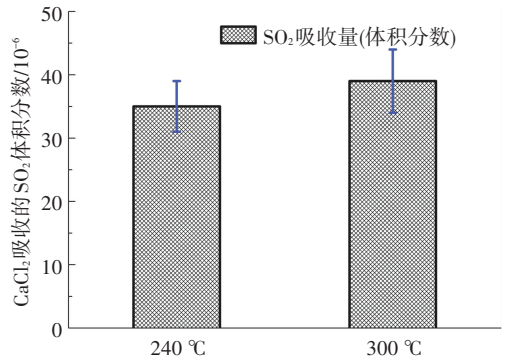


图 7 反应器温度对 CaCl₂ 吸收 SO₂ 的影响

Fig.7 Effect of temperature on the reaction between SO₂ and CaCl₂

为验证减少的 SO₂ 被 CaCl₂ 所吸收, 实验收集了体积分数 5.0% O₂ 条件下的固体反应产物, 并对其中的硫酸根离子量进行了分析, 结果如表 2 所示.

表 2 反应前后硫酸根离子质量浓度

Tab.2 Mass concentration of sulfate anion before and after reaction

反应条件	SO ₄ ²⁻ 质量浓度 / (mg · L ⁻¹)	
	反应前	反应后
体积分数为 5% O ₂ 和 5% H ₂ O, 200 °C	26.9	1 195.6
	25.7	1 193.2
	23.8	1 188.7

2.3 潮解氯化钙条件下 SO₂ 非均相反应特性

为验证 SO₂ 发生非均相反应的条件, 将 1 g CaCl₂ 干燥样品潮解之后放入反应器并通入 SO₂ 及 O₂ 混合气, CaCl₂ 样品潮解曲线如图 8 所示, 反应最终结果如图 9 所示. 由图 9 可知, 反应后 SO₂ 最终浓度相较无 H₂O 气氛及干燥 CaCl₂ 条件并未减小. 然而, 相比干燥 CaCl₂ 条件, SO₂ 与潮湿 CaCl₂ 样品反应过程却有明显不同, 如图 10 所示. 潮湿 CaCl₂ 样品条件下, SO₂ 浓度在反应过程中明显偏低且最终稳定浓度相比干燥条件明显滞后. 干燥 CaCl₂ 条件下, SO₂ 在物理吸附过程中较快达到平衡. 潮解之后

的 CaCl_2 样品在反应器 200 °C 条件下, 水分快速蒸发, 使得反应器中短暂存在 $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合气氛. 在此混合气氛下, SO_2 与 CaCl_2 样品发生了极慢化学反应, 使 SO_2 浓度明显减小. 然而, 水蒸气在反应过程及气流携带作用下不断消耗, 最终成为 SO_2/O_2 混合气氛, SO_2 浓度也随之稳定.

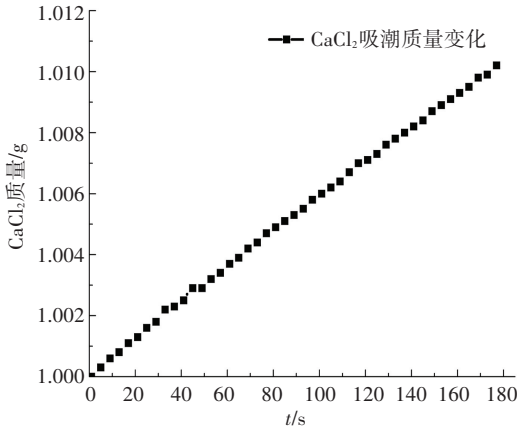


图8 室温条件下 CaCl_2 吸潮曲线

Fig.8 Moisture absorption curve of CaCl_2 at room temperature

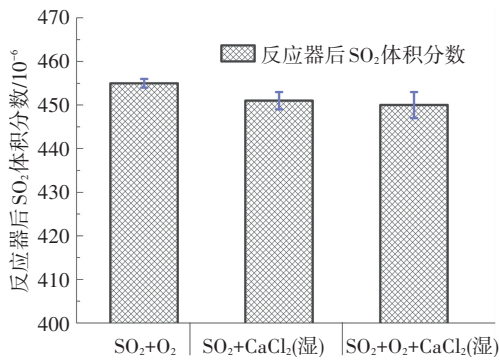


图9 潮解氯化钙条件下 SO_2 体积分数

Fig.9 SO_2 volume concentration with wetted CaCl_2

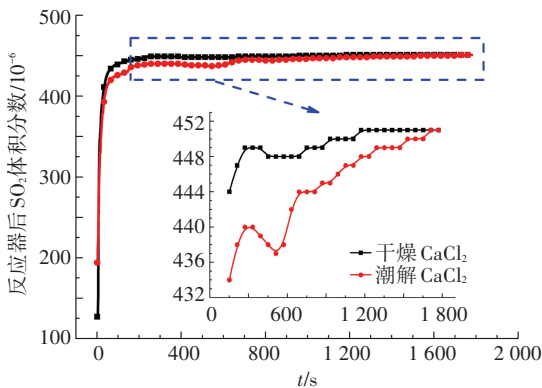


图10 反应过程中 SO_2 体积分数变化对比

Fig.10 Comparison of SO_2 volume concentration in entire reaction process

2.4 SO_2 与 CaCl_2 非均相反应过程

由前述可知, 只有当 O_2 和 H_2O 同时存在时, SO_2 与 CaCl_2 才能发生明显的化学反应. 然而, 此反

应速率较低, 且有研究^[14]表明, 该反应在硫酸蒸汽存在条件下并不能进行, 也即硫酸蒸汽的存在抑制了该反应. 基于此, 本文推出了 SO_2 与 CaCl_2 可能的反应发生过程. 首先, CaCl_2 基质的存在提供了气相反应发生的场所, 使得被吸附的少量 SO_2 与 O_2 首先发生极慢反应, 生成极少量的 SO_3 , 如方程(1)所示. 由于此反应速率极低, SO_2 消耗量相比物理吸附并不明显, 因此在图4中并未出现 SO_2 浓度明显减少的情况. 同时, 研究表明^[26-29], SO_3 在水蒸气存在条件下能够快速转换成 H_2SO_4 蒸汽且随温度呈现明显的负相关, 反应过程如方程(2)及(3)所示. 通过理论计算^[22]的 SO_3 反应结果如图11所示.

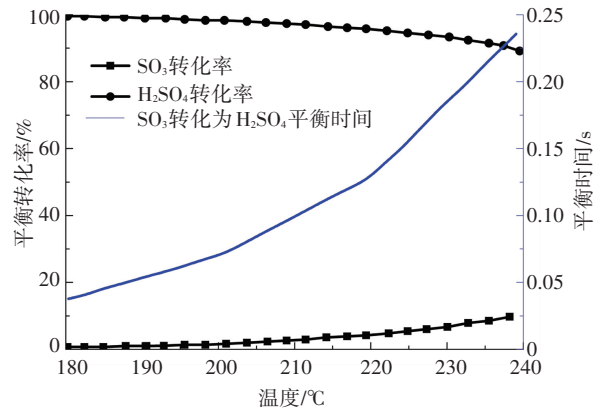
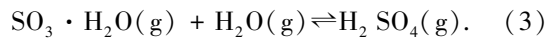
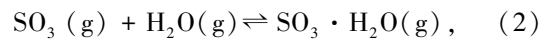
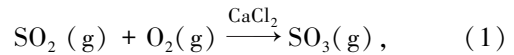
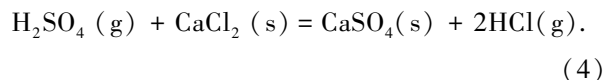


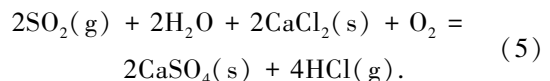
图11 SO_3 反应平衡转化率及平衡时间

Fig.11 Equilibrium conversion rate and equilibrium time for SO_3 reaction

在体积分数 5.0% H_2O 及 200 °C 条件下, SO_3 反应生成 H_2SO_4 蒸汽的转化率高达 99% 以上, 且达到反应平衡所需的时间极短. 由此可知, 水蒸气的存在使得反应器中极微量的 SO_3 快速消耗, 推动了 SO_2 向 SO_3 转化的同时也促进了 SO_3 向 H_2SO_4 蒸汽的转化. 最终, SO_2 在水蒸气及氧化性气氛下能与 CaCl_2 发生慢化学反应, 如方程(1)~(4)所示:



SO_2 的整体反应方程如式(5)所示.



由于此反应是气-固相非催化反应, 气速高, 通过气膜的外扩散阻力很小, 又因为较低的转化率使得固体产物层很薄, 所以此反应符合化学反应控制下的缩芯模型. 当化学反应为速率控制步骤时, 反应速率满足如下方程:

$$4\pi R_c^2 k c_{\text{SO}_2} = -\frac{4\pi\rho_{\text{CaCl}_2}}{bm_{\text{CaCl}_2}} R_c^2 \frac{dR_c}{dt} -$$

$$\frac{\rho_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2}} \int_{R_s}^{R_c} dR_c = bkc_{\text{SO}_2} \int_0^t dt..$$

式中: R_c 为未反应芯半径, k 为反应速率常数, c_{SO_2} 为 SO_2 气相主体浓度, ρ_{CaCl_2} 为 CaCl_2 样品密度, b 为 CaCl_2 反应物化学计量数, m_{CaCl_2} 为 CaCl_2 相对分子质量. 积分后可得反应时间 t 表达式:

$$t = \frac{\rho_{\text{CaCl}_2} R_s}{bkm_{\text{CaCl}_2} c_{\text{SO}_2}} [1 - (1 - x_B)^{1/3}].$$

根据实验数值并代入相关常数量可得 CaCl_2 反应率在 SO_2 、 H_2O 及 O_2 气氛下与反应时间的关系式:

$$t = 8.93 \times 10^3 \times [1 - (1 - x_B)^{1/3}]. \quad (6)$$

式中: $t(\text{min})$ 为反应时间, R_s 为原始固体反应物半径, 本文取值 2 mm, x_B 为反应物转化率. 由式(6)可知, 较小的转化率对应较长的反应时间, 反应极微弱. 而当硫酸蒸汽存在时, SO_2 与 CaCl_2 间的非均相反应被进一步削弱, 使得 SO_2 对氯化钙盐吸法测量 SO_3 的影响可忽略不计, 一定程度上证实了氯化钙盐吸法测量 SO_3 的可行性.

3 结 论

1) 在 200 °C 下, SO_2 在 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛中不能发生均相反应, 因此排除了 SO_2 均相反应对氯化钙盐吸法测量的干扰.

2) 在 O_2 或 H_2O 气氛单独存在条件下, SO_2 并不能与 CaCl_2 发生非均相反应. 而只有当 O_2 、 H_2O 同时存在时, SO_2 与 CaCl_2 发生极慢化学反应, 且反应随着浓度增加及温度升高, 反应速率缓慢提高.

3) CaCl_2 表面化学反应为其速率控制步骤, 整体反应符合气-固相非催化缩芯模型. 而 H_2SO_4 蒸汽存在下的抑制机理使得该反应对氯化钙盐吸法测量 SO_3 并不能形成严重干扰, 一定程度上证明了此种方法测量 SO_3 的可行性.

参考文献

[1] 李伟, 李诗媛, 徐明新, 等. 循环流化床富氧燃烧 SO_2 排放和石灰石脱硫特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(27): 3932. DOI: 10.13334/j.0258-8013.psee.2014.23.013
LI Wei, LI Shiyuan, XU Mingxin, et al. Study on SO_2 emission and limestone desulfurization characteristics for oxy-fuel circulating fluidized bed combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(27): 3932. DOI: 10.13334/j.0258-8013.psee.2014.23.013

[2] OFFEN G. Modeling of SO_3 formation process in coal-fired boilers: EPRI Report[R]. [S.l.]: Electric Power Research Institute, 2007

[3] 常景彩. 柔性集尘极应用于燃煤脱硫烟气深度净化的试验研究

[D]. 济南: 山东大学, 2011

CHANG Jingcai. Experimental study on flexible collection electrode applied in advanced purification for coal-fired flue gas following WF-GD[D]. Jinan: Shandong University, 2011

[4] 楼清刚. 燃煤过程中 SO_3 生成的试验研究[J]. 能源与环境, 2008(6): 46. DOI: 10.16189/j.cnki.nygc.2008.06.002
LOU Qinggang. Study on the formation mechanism of SO_3 during coal burning[J]. Energy and Environmental, 2008(6): 46. DOI: 10.16189/j.cnki.nygc.2008.06.002

[5] 王宏亮, 薛建明, 许月阳, 等. 燃煤电站锅炉烟气中 SO_3 的形成及控制[J]. 电力科技及环保, 2014, 30(5): 17
WANG Hongliang, XUE Jianming, XU Yueyang, et al. Formation and control of SO_3 from coal-fired power plants[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2014, 30(5): 17

[6] 郝吉明. 燃煤二氧化硫污染控制技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 45
HAO Jiming. Technical manual for sulfur dioxide pollution control in coal combustion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 45

[7] 陈晓露, 赵钦新, 鲍颖群, 等. SO_3 脱除技术实验研究[J]. 动力工程学报, 2014, 34(12): 966
CHEN Xiaolu, ZHAO Qinxin, BAO Yingqun, et al. Experimental research on removal technology of SO_3 [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2014, 34(12): 966

[8] MITSUI Y, IMADA N, KIKKAWA H, et al. Study of Hg and SO_3 behavior in flue gas of oxy-fuel combustion system[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(S1): S143. DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.05.017

[9] 樊泉贵, 闫维平, 闫顺林, 等. 锅炉原理[M]. 北京: 中国电力出版社, 2008: 182
FAN Quanguai, YAN Weiping, YAN Shunlin, et al. Boiler principle [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2008: 182

[10] OTSUKA N. Effects of fuel impurities on the fireside corrosion of boiler tubes in advanced power generating systems—a thermodynamic calculation of deposit chemistry[J]. Corrosion Science, 2002, 44(2): 265. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00060-9

[11] 肖雨亭, 贾曼, 徐莉, 等. 烟气中三氧化硫及硫酸雾液滴的分析方法[J]. 环境科技, 2012, 25(5): 43
XIAO Yuting, JIA Man, XU Li, et al. The analytic method of sulfur and sulfuric acid mist in flue gas[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 25(5): 43

[12] 闫君. 湿式静电除雾器脱除烟气中酸雾的试验研究[D]. 济南: 山东大学, 2010
YAN Jun. Experimental study on removal of acid mist from flue gas using wesp[D]. Jinan: Shandong University, 2010

[13] 梁红亮, 郭宾彬. SCR 催化剂的研究应用状况和发展方向[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 18(14): 120
LIANG Hongliang, GUO Binbin. The present situation of the research on and application of SCR catalysts and development requirements[J]. Sci-Tech Information Development & Economy, 2008, 18(14): 120

[14] 沈伯雄, 施建伟, 杨婷婷, 等. 选择性催化还原脱氮催化剂的再生及其应用评述[J]. 化工进展, 2008, 27(1): 64. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2008.01.022
SHEN Boxiong, SHI Jianwei, YANG Tingting, et al. Regeneration technologies of SCR catalysts and their applications[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(1): 64. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2008.01.022

[15] FLEIG D, NORMANN F, ANDERSSON K, et al. The fate of sul-

- phur during oxy-fuel combustion of lignite [J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 383. DOI: 10.1016/j.egypro. 2009.01.052
- [16] 张悠. 烟气中 SO_3 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_3 measurements in flue gas [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013
- [17] 赵瑞, 刘毅, 李延兵, 等. 浅谈燃煤电站 SO_3 检测方法 & 脱除策略 [J]. *神华科技*, 2015, 13(5): 62
- ZHAO Rui, LIU Yi, LI Yanbing, et al. Review on the SO_3 detection method and removal strategy in coal-fired power plants [J]. *Shenhua Science and Technology*, 2015, 13(5): 62
- [18] CHENEY J L, HOMOLYA J B. Sampling parameters for sulfate measurement and characterization [J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13(5): 584
- [19] JAWOROWSKI R, MACK S. Evaluation of methods for measurement of $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ in flue gas [J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1979, 29(1): 43. DOI: 10.1080/00022470.1979.10470750
- [20] KOEBEL M, ELSENER M. Schwefeltrioxid bestimmung in abgasen nach der isopropanol methode; eine kritische betrachtung [J]. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 1997, 57(5): 193
- [21] COOPER D, FERM M. Jämförelse av mätmeter för bestämning av SO_3 koncentrationer i rökgas [R]. Göteborg: Institutet för Vattenoch Luftvaardsforskning (IVL), 1994
- [22] FLEIG D, VAINIO E, ANDERSSON K, et al. Evaluation of SO_3 measurement techniques in air and oxy-fuel combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(9): 5537. DOI: 10.1021/ef301127x
- [23] COOPER D. Optimization of a NaCl adsorbent tube method for SO_3 measurements in combustion flue gases [R]. Göteborg: Institutet för Vattenoch Luftvaardsforskning (IVL), 1995
- [24] COOPER D, ANDERSSON C. Bestämning av SO_3 i Rökgas med NaCl-metoden-en jämförelse av olika metoder [R]. Göteborg: Institutet för Vattenoch Luftvaardsforskning (IVL), 1997
- [25] VAINIO E, FLEIG D, BRINK A, et al. Experimental evaluation and field application of a salt method for SO_3 measurement in flue gases [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(5): 2767. DOI: 10.1021/ef400271t
- [26] LOVEJOY E, HANSON D, HUEY L G. Kinetics and products of the gas-phase reaction of SO_3 with water [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(51): 19911. DOI: 10.1021/jp962414d
- [27] JAYNE J, POSCHL U, CHEN Y, et al. Pressure and temperature dependence of the gas-phase reaction of SO_3 with H_2O and the heterogeneous reaction of SO_3 with $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(51): 10000. DOI: 10.1021/jp972549z
- [28] MOROKUMA K, MUGURUMA C. Ab initio molecular orbital study of the mechanism of the gas phase reaction $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$: Importance of the second water molecule [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(22): 10316
- [29] KOLB C, JAYNE J, WORSNOP D. Gas phase reaction of sulfur trioxide with water vapor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(22): 10314

(编辑 杨波)

(上接第 170 页)

- [4] ABDELHAMID A, KRISHNAMURTHY P, TIPPER D. Resource scheduling for heterogeneous traffic in LTE virtual networks [C]// *IEEE International Conference on Mobile Data Management*. New Jersey: IEEE Press, 2015: 173. DOI: 10.1109/MDM.2015.34
- [5] FAN Bo, TIAN Hui, YAN Xiao. A generic framework for heterogeneous wireless network virtualization: virtual MAC design [C]// *2016 IEEE Wireless Communications and Networking Conference*, New Jersey: IEEE Press, 2016: 1. DOI: 10.1109/WCNC.2016.7564845
- [6] 庞晓丹, 李薇薇, 孙茜, 等. LTE 无线网络虚拟化中切片调度策略 [J]. *电信科学*, 2017, 33(2): 66. DOI: 10.11959/j.issn.1000-0801.2017041
- PANG Xiaodan, LI Weiwei, SUN Qian, et al. LTE wireless network virtualization [J]. *Telecommunications Science*, 2017, 33(2): 66. DOI: 10.11959/j.issn.1000-0801.2017041
- [7] 焦健, 聂胜贤, 杨轶, 等. 面向深空通信的分布式系统 Raptor 码传输机制 [J]. *宇航学报*, 2016, 37(10): 1232. DOI: 10.3873/j.issn.1000-1328.2016.10.011
- JIAO Jian, NIE Shengxian, YANG Yi, et al. Distributed systematic Raptor coding scheme in deep space communications [J]. *Journal of Astronautics*, 2016, 37(10): 1232. DOI: 10.3873/j.issn.1000-1328.2016.10.011
- [8] 赵旦峰, 司徒佳希, 梁明坤, 等. 基于算术编码的低冗余 LT 码及其在安全通信中的应用 [J]. *系统工程与电子技术*, 2016, 38(2): 409. DOI: 10.3969/j.issn.1001-506X.2016.02.25
- ZHAO Danfeng, SI Jiashi, LIANG Mingshen, et al. Low redundancy LT code based on arithmetic coding and its application in secure communication [J]. *System Engineering and Electronics*, 2016, 38(2): 409. DOI: 10.3969/j.issn.1001-506X.2016.02.25
- [9] WU Jiyan, YUEN C, WANG Ming, et al. TCP-oriented Raptor coding for high-frame-rate video transmission over wireless networks [J]. *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, 2016, 34(8): 2231. DOI: 10.1109/JSAC.2016.2577178
- [10] VICENTE N, SILVA V, ANDRADE J, et al. Mobile 4K / 2K / HD Video streaming supported by real-time FEC RaptorQ codes [J]. *IEEE Transactions on Consumer Electronics*, 2016, 62(4): 405. DOI: 10.1109/TCE.2016.7838093
- [11] IETF RFC 6330 (2011): RaptorQ forward error correction scheme for object delivery [S]. IETF Proposed Standard, 2011.
- [12] SESIA S, TOUFIK I, BAKER M 著; 马霓, 夏斌, 译. LTE—UMTS 长期演进理论与实践 [M]. 北京: 人民邮电出版社, 2012: 274
- SEZIA S, TOUFIK I, BAKER M, et al. LTE—The UMTS long term evolution from theory to practice [M]. Beijing: Posts & Telecom Press. 2012: 274

(编辑 苗秀芝)