

水蒸气对氧化钙脱氯效率影响的实验研究

王蕊^{1,2} 聂睿^{1,2} 邓晶^{1,2} 田君国^{1,2} 徐永香¹ 盛宏至¹

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 本文采用实验方法, 在一个流化床反应器中研究 160~750°C 下水蒸气的存在对 HCl 脱除效率 (*RE*) 的影响。实验结果表明: 在低温区, 水蒸气对 *RE* 的影响不明显; 380°C 时水蒸气的存在抑制反应进行; 580°C 和 750°C 时, 脱除效率先下降, 当水蒸气含量达到 15% 时, 又呈现上升趋势。对于水蒸气含量为 5%、10% 和 15% 情况下, 580°C 的脱氯效率最高。最后通过对暴露的反应物表面积和 HCl 气体穿越产物层扩散过程的分析解释实验得到的规律。

关键词 水蒸气; 氧化钙; HCl 脱除效率

中图分类号: X701.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2009)05-0897-03

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF STEAM TO HCl REMOVAL EFFICIENCY BY CaO

WANG Rui^{1,2} NIE Rui^{1,2} DENG Jing^{1,2} TIAN Jun-Guo^{1,2} XU Yong-Xiang¹ SHENG Hong-Zhi¹

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract In this paper, the effect of steam to HCl removal has been investigated in the temperature range from 160°C to 750°C in a fluidized-bed incinerator. The results show that: at 160°C, the effect of steam is not obvious. As the steam concentration increases, the *RE* decreases at 380°C. At 580°C and 750°C, the *RE* decrease at the steam concentration of 5% and 10% and increase at 15%. It also reveals that CaO react more completely at 580°C than other temperatures in the steam concentration of 5%, 10% and 15%. It explains that the reaction process depends on the exposed surface area of the reactants and the diffusion process of gaseous HCl through the product layer.

Key words steam; calcium oxide; HCl removal efficiency

0 引言

固体废弃物焚烧过程中生成的 HCl 气体会产生很多负面的影响。作为腐蚀性气体, HCl 会污染环境, 对换热器金属表面产生高温腐蚀, 同时在尾气管路中造成低温腐蚀。更值得关注的是, 当换热装置从 400°C 到 250°C 的缓慢冷却过程中, 尾气中含有含氯化合物, 未燃尽的有机分子和一些催化物质(如包含重金属的飞灰), *de novo* (二恶英、呋喃从头合成) 反应就会发生^[1~3]。因此, 脱除 HCl 在尾气处理过程中是一项十分重要的工作。

脱除 HCl 有三种常用方法: 干法、半干法和湿法。相对于半干法和湿法, 干法脱氯具有无废水生成、过程简单、低投资低运行花费等优点, 前人做了很多干法脱氯的研究工作。但对于水蒸气在 HCl 和钙类吸收剂反应中的作用, 前人的工作是有限的。本文主要研究了流化床干法脱氯中水蒸气的存在对

CaO 脱除 HCl 气体的影响规律。

1 实验装置与方法

流化床实验装置如图 1, 反应器是一个石英管, 内装有石英烧结板, CaO 和砂子的混合物放置在该板上, 与通入的 HCl 气体发生反应, 热电偶直接控制该区域温度。气瓶供气, 浓盐酸和水按比例混合由注射泵注入汽化装置, 反应后尾气引入 NaOH 吸收液, 离子计用于测量吸收液中氯离子浓度。物料特性见表 1, 总气量 4 L/min, O₂ 含量 4%, HCl 0.1%, 水蒸气 1.5%~15%, N₂ 作为平衡气体。反应温度 160~750°C, 每个工况持续时间 1 h。氯化氢脱除效率 *RE* 计算公式如下^[4]:

$$RE = (1 - [HCl]_{出口} / [HCl]_{进口}) \times 100\% \quad (1)$$

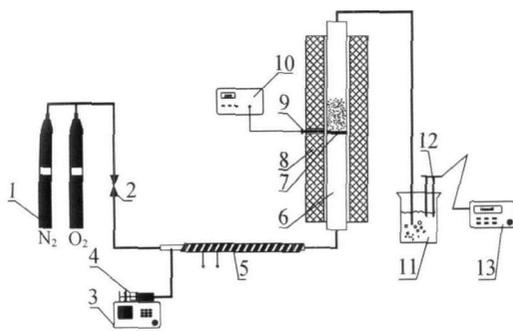
式中, $[HCl]_{进口}$ 和 $[HCl]_{出口}$ 分别表示反应前后气

收稿日期: 2008-11-20; **修订日期:** 2009-04-08

基金项目: 国家自然科学基金 (No.50476081); 国家“863”项目 (No.2003AA644040); 中国科学院知识创新项目 (No.KJJCX-SW-L07)

作者简介: 王蕊 (1980), 女, 北京人, 博士研究生, 主要从事与燃烧有关尾气处理的研究。

体中 HCl 的摩尔浓度。



1. 气瓶 2. 质子流量计 3. 医用注射泵 4. 注射器 5. 电加热汽化装置 6. 石英管反应器 7. 石英砂筛板 8. 电加热炉 9. 控温热电偶 10. 温度控制器 11. 样品吸收液 12. PCI-I型电极 13. PXSJ-216型离子计

图1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

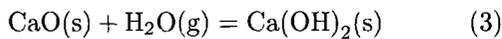
表1 床料及吸收剂特性

Table 1 The characteristics of bed materials and sorbents

床料	石英砂	0.3~0.5 mm
吸收剂	分析纯 CaO(大于 98 wt.%)	0.18~0.355 mm
质量比	石英砂: CaO	10:1

2 实验结果与分析

2.1 水蒸气的作用



公式 (2) 说明水蒸气的存在促进逆向反应的进行, 释放出 HCl 气体, 对 CaO 吸收 HCl 的反应起到抑制的作用。从另一个角度来看, 水蒸气与固体 CaO(16.9 cm³/mol) 发生化学反应, 生成摩尔体积数更高的 Ca(OH)₂(33.1 cm³/mol)^[5,6], 见公式 (3)。摩尔体积的变化将造成吸收剂表面的裂解, 产生一定量的裂缝, 于是暴露出更多 CaO 和 HCl 反应的接触表面, 因而促进消耗 HCl 反应的进行。

2.2 水蒸气对 HCl 脱除效率的影响

图 2 和图 3 显示了温度从 160°C 到 750°C, 水蒸气对 HCl 脱除效率的影响, Ca²⁺/Cl⁻ 分别为 1 和 2。从图中可以看出, 160°C 时, HCl 脱除效率在 20% 到 40% 之间, 水蒸气的影响不太明显; 当温度提高到 380°C 时, 随着水蒸气含量的增加, HCl 脱除效率逐渐下降; 而当温度达到 580°C 和 750°C 时, 脱氯效率先降低, 当水含量达到 15% 时, 又呈现为上升趋势。在这两个温度下, 水蒸气含量 1.5% 的情形, 脱氯效果最好。

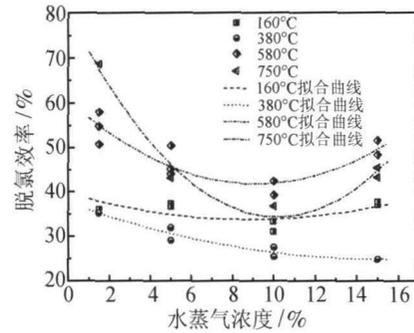


图 2 Ca²⁺/Cl⁻=1 的脱氯效率

Fig.2 HCl removal efficiency with molar ratio Ca²⁺/Cl⁻=1

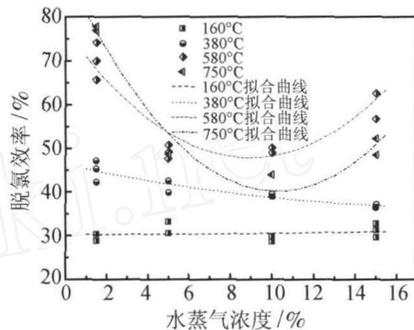


图 3 Ca²⁺/Cl⁻=2 的脱氯效率

Fig.3 HCl removal efficiency with molar ratio Ca²⁺/Cl⁻=2

将上述二图中 160°C 的数据取出, 得到钙氯比对脱氯效率的影响, 如图 4 所示。很显然, 用 CaO 吸收 HCl, 加入吸收剂的量越大, 脱除效果会越好, 实验中 380、580、750°C 这三个温度符合这个规律。但是, 温度为 160°C 时, 加入多余的 CaO 反而造成了 HCl 脱除效率的下降。

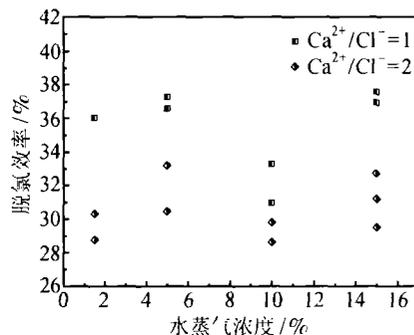


图 4 160°C 不同钙氯比的脱氯效率

Fig.4 HCl removal efficiency at 160°C with different molar ratio

2.3 反应物空隙变化及 HCl 向内部反应物扩散过程的分析

两个因素影响反应过程。其一, 在 CaO 吸收 HCl 的同时, CaO 和水蒸气也会发生化学反应, 生成 Ca(OH)₂, 促进其与 HCl 的反应。另外, 随着化学反应的进行, 生成物 CaCl₂ 及水合 CaCl₂ 越来越多,

产物层越来越厚, 因而, 阻碍 HCl 气体穿越产物层向内部吸收剂扩散参与反应。

160°C 时, 烟气中水的状态是及其不稳定的。当实验温度接近水蒸气的饱和温度时, 水蒸气比较容易在吸收剂表面液化^[7]。160°C 时, $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^{-}=1$ 的情况比 2 时的 CaO 量少一半, 同样的水蒸气量下, CaO 表面所能获得的水蒸气量要比 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^{-}=2$ 的情形多一倍, 于是多余的水蒸气更容易激活 CaO 的表面活性, 促进反应进行, 也就是图中显示出 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^{-}=1$ 的脱除效率反而比 2 时的多。

当温度达到 380°C 时, RE 是随着水蒸气量增加下降的, 这是由于 CaCl_2 产物层逐渐稠化造成的。当温度大于 200°C 时, CaCl_2 和水生成 $\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{O}$, 于是产物的体积会随着水蒸气量的增加而逐渐变大, 产物层被压缩得越来越紧密, 对 HCl 的扩散造成很大的阻力, 反应终止得较快。

在高温区, 吸收剂表面容易形成相对松散、多孔的产物层, HCl 和水蒸气向内部反应物表面的扩散阻力相对较小。与低温相比, RE 相对较高。图中显示含水量 5%, 10% 和 15% 时的 RE 比 1.5% 的小, 说明水的存在抑制反应进行。然而, 580°C 时, 水蒸气 15% 的 RE 比 5% 和 10% 的有了明显的提高, 这跟表面孔隙扩张有一定关系。当水蒸气浓度达到一个相对充分量的时候, 在产物层内部生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 总量越来越多, 内部体积的膨胀使得外部表面孔隙扩张, 膨胀的产物层暴露出更多的新鲜反应物。此外, 在这个高温情况下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 也会不断分解为 CaO, 这种摩尔体积的减小以及不断地释放水蒸气的过程也会增加颗粒微孔数量, 增加 HCl 和反应物的接触表面积, 促进反应进行^[8]。 CaCl_2 的熔点是 772°C, Neumann 等人提出 CaCl_2 -CaO 液态的最低存在温度为 750°C, 同时存在着 6 mol%CaO 的共晶成分。因此, 温度高于 750°C 时, CaCl_2 和 CaO 熔融的液体状态形成, 局部的熔融使得吸收剂颗粒黏性很大^[9,10]。根据实验观察, 本工作中, 水蒸气含量为 1.5% 时, 并未发生床料的凝聚结块现象, 所以 HCl 的 RE 没有受到反应物熔融状态的负面影响, 更多的受到高温带来的稀松产物层的促进作用影响。但当水蒸气含量增大时, 过多的水蒸气导致熔融状态的形成, 抑制反应进行。

3 结 论

本实验的结果表明流化床反应器中, 水蒸气对 CaO 脱除 HCl 效率的影响随温度的变化, 表现出不同的趋势。160°C 的结果说明加入多余吸收剂对反

应过程没有促进效果, 多余的水蒸气激活了 CaO 的活性促进反应进行。380°C, 随着水蒸气含量增加, RE 降低, 这是由于生成了紧密的 CaCl_2 产物层。高温区, 由于水蒸气的存在造成了反应物表面空隙的扩张, 随着水蒸气含量的增加, RE 呈现一个先下降后上升的趋势。最后解释了反应过程受到反应物暴露的表面积以及 HCl 气体通过产物层向反应物内部扩散过程的共同影响。

参 考 文 献

- [1] Moustakas K, Fatta D, Malamis S, et al. Demonstration Plasma Gasification/Vitrification System for Effective Hazardous Waste Treatment. *J. Hazard. Mater.*, 2005, B123: 120-126
- [2] 陈彤, 李晓东, 严建华, 等. 垃圾焚烧炉飞灰中二英的分布特性. *燃料化学学报*, 2004, 32(1): 59-64
CHEN Tong, LI Xiao-Dong, YAN Jian-Hua, et al. Distribution of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) in Fly Ashes from Municipal Solid Waste Incinerators. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, 32(1): 59-64
- [3] 严建华, 陆胜勇, 李晓东, 等. 流化床垃圾焚烧炉飞灰中二英的分布. *工程热物理学报*, 2004, 25(1): 155-158
YAN Jian-Hua, LU Sheng-Yong, LI Xiao-Dong, et al. Dioxin Contents in Fly Ash from a Fluidized Bed Co-Firing Incinerator. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2004, 25(1): 155-158
- [4] 林瑜, 魏芄, 陈德珍, 等. 石灰对 HCl 气体净化效率的温度特性. *工程热物理学报*, 2004, 25(2): 337-340
LIN Yu, WEI Peng, CHEN De-Zhen, et al. Temperature Behavior of Gaseous HCl Adsorption by Slaked Limes. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2004, 25(2): 337-340
- [5] 逢锦福, 张衍国, 张秋鹏, 等. 用于干式脱污的 CaO 蒸汽活化实验研究. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(6): 56-59
PANG Jin-Fu, ZHANG Yan-Guo, ZHANG Qiu-Peng, et al. Experimental Study of Steam Activation of Calcium-Based Sorbents for Dry-Scrubbing Dechlorinate. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2006, 7(6): 56-59
- [6] 祁海鹰, 由长福, 王爱军, 等. 温度对脱硫剂钙利用率和蒸汽活化效果的影响. *工程热物理学报*, 2003, 24(4): 717-719
QI Hai-Ying, YOU Chang-Fu, WANG Ai-Jun, et al. Influence of Temperature on Enhancing Calcium Conversion Rate of Sorbent and Effects of Steam Reactivation. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2003, 24(4): 717-719
- [7] Jozewicz W, Chang J. Bench-Scale Evaluation of Calcium Sorbents for Acid Gas Emission Control. *Environ. Prog.*, 1990, 9(3): 137-142
- [8] Duo W, Kirkby N F. Kinetics of Reaction with Calcium and Sodium Sorbents for IGCC Fuel Gas Cleaning. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51(11): 2541-2546
- [9] BIE Ru-Shan, LI Shi-Yuan, YANG Li-Dan. Reaction Mechanism of CaO with HCl in Incineration of Wastewater in Fluidized Bed. *Chem. Eng. Sci.*, 2005, 60: 609-616
- [10] Partanen J, Backman P, Backman R, et al. Absorption of HCl by Limestone in Hot Flue Gases. Part I: the Effects of Temperature, Gas Atmosphere and Absorbent Quality. *Fuel*, 2005, 84: 1664-1673