

水蒸气存在下氧化钙脱氯性能的实验研究

王蕊^{1,2} 王贵全^{1,2} 田君国^{1,2} 张金龙^{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 在一个模拟流化床反应器中, 研究 160~600°C 下水蒸气的存在对 CaO 脱除 HCl 的影响。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析产物成分, SEM 电镜对产物进行微观结构分析, 从而分析 CaO 的脱氯性能。实验结果表明: 随着水蒸气浓度增加, HCl 的净化效率呈现一个先下降后上升的趋势。XRD 分析表明, 产物的主要成分为 CaClOH, 在净化效率达到一定量时, 产物中生成了 Ca(OH)₂; SEM 电镜观测到中低温下产物的针状形态以及高温条件下疏松产物层的生成。

关键词 水蒸气; HCl; 脱氯性能

中图分类号: X701.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2010)03-0519-04

AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON THE EFFECT OF STEAM TO HCl REMOVAL CAPABILITY BY CaO

WANG Rui^{1,2} WANG Gui-Quan^{1,2} TIAN Jun-Guo^{1,2}

ZHANG Jin-Long^{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 The effect of steam to HCl removal has been investigated in the temperature range from 160°C to 600°C in a fluidized-bed incinerator. Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) are used to detect the morphological structure and the components of the products. The results show that: As the steam concentration increases, the removal efficiency decreases at first and then increases. XRD analysis show that the main components of the product is CaClOH, and Ca(OH)₂ is produced when the removal efficiency is up to a high level. SEM analysis finds that the spiculate structure of the product at mid- low temperature and the porous product layer at high temperature.

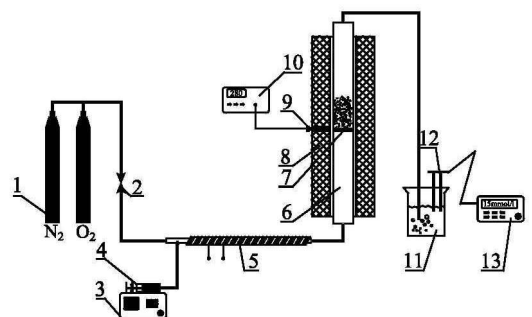
Key words steam; HCl; HCl removal capability

0 引言

工业以及日常生活中产生的废弃物主要有两种处理方式, 一是直接填埋, 二是焚烧处理。相对于填埋而言, 焚烧技术充分体现了废弃物处理“资源化、减量化、无害化”的原则, 具有减容 90%、减量 70%~80%、可实现垃圾资源化和能量回收的优点^[1], 在世界范围内得到了广泛应用。而在固体废弃物焚烧过程中, 会产生一定量的 HCl 气体, 其危害主要表现为: 对人体呼吸系统的损伤, 导致植物坏死, 对余热锅炉过热器产生高温腐蚀和尾部受热面的低温腐蚀^[2]。因此, 在焚烧炉尾气处理系统中, 脱除 HCl 气体是一项十分重要的工作。

1 实验装置与方法

流化床实验装置系统如图 1, 系统包括: 石英管



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-1型电极 13. PXSJ-216型离子计
图 1 实验装置图^[4]

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

模拟流化床反应器、电加热炉、供气装置、蒸气供

收稿日期: 2009-12-04; 修订日期: 2010-02-11

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.KJ CX-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。

给装置、尾气吸收装置、测量设备。反应工况见表 1, $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ 摩尔比 1~2, 反应温度 160~600°C, 每个工况反应持续时间 1 h。总气量为 4 L/min, O_2 的体积含量 4%, HCl 为 0.1%, 水蒸气 1.5%~20%, N_2 作为平衡气体。

氯化氢净化效率 RE 计算公式如下^[3]:

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

式(1)中 $[\text{HCl}]_{\text{出口}}$ 和 $[\text{HCl}]_{\text{进口}}$ 分别表示反应前后气体中 HCl 的摩尔浓度。

表 1 床料及吸收剂特性

Table 1 The Characteristics of bed materials and sorbents

床料	石英砂	0.355~0.5 mm
吸收剂	分析纯 CaO	0.18~0.3 mm
质量比	石英砂: CaO	10:1

2 实验结果与分析

2.1 水蒸气对 HCl 净化效率的影响

图 2 和图 3 分别显示钙氯比为 1 和 2 两种情况下 HCl 的净化效率随水蒸气浓度变化的趋势。两图对比显示, 钙氯比为 2 时的净化效率明显大于 1, 说

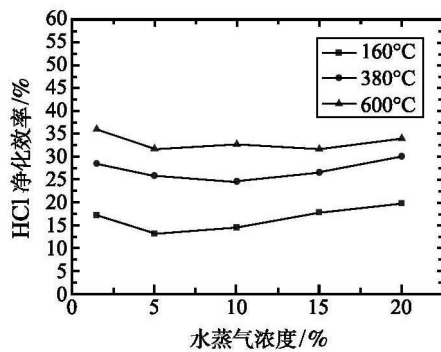


图 2 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 1$, 1 h 反应总脱氯效率

Fig. 2 HCl removal efficiency with molar ratio $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 1$

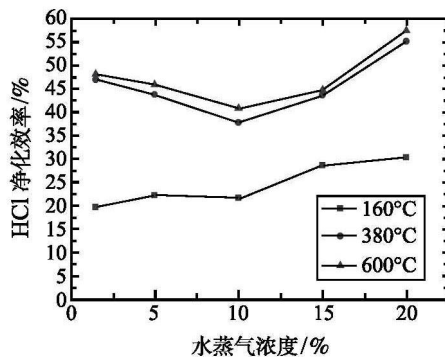


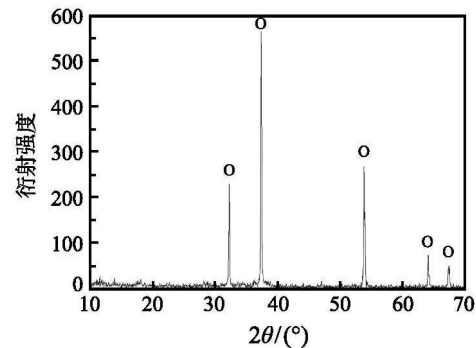
图 3 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 2$, 1 h 反应总脱氯效率

Fig. 3 HCl removal efficiency with molar ratio $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 2$

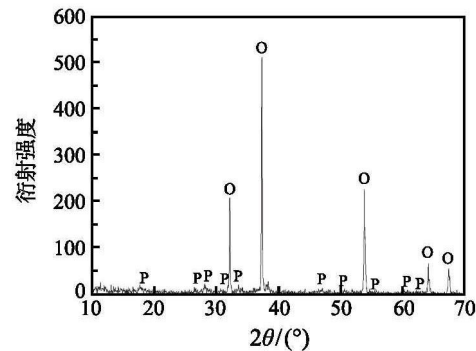
明加入多余的 CaO 促进反应进行。结果表明: 随着水蒸气含量的增加, 净化效率表现为一种先下降后上升的趋势。水蒸气的作用比较复杂, 在一定量下, 对反应起到抑制的作用, 而当浓度增大到一定程度后, 对反应的促进作用才慢慢显示出来。

2.2 脱氯产物成分及其随水蒸气含量、温度的变化

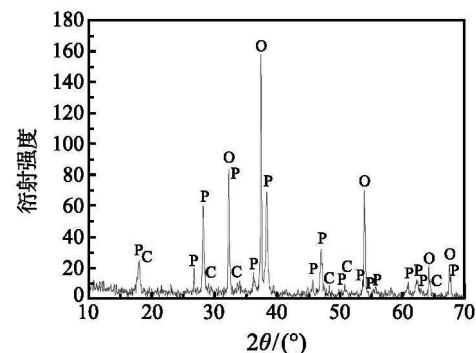
图 4 是对部分样品进行 XRD 分析得到的衍射图。160°C, 水蒸气含量 1.5%: 反应率很低, 产物中没有含氯的晶体物质; 而当水蒸气含量达到 10% 时, 反应率提高, 产物是 CaClOH , 它是 CaO 和 HCl 反应过程的初期产物形式^[5,6]; 380°C, 1.5% 水蒸气: 温度升高, 产物为 CaClOH , 并且在较低水含量下有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成, 从另一个角度上证实, 反应率有了明显的提高, 反应后的水已经具备一定的规模, CaO 反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 600°C: 产物仍以 CaClOH 的形



(a) 160°C, 1.5% 水蒸气



(b) 160°C, 10% 水蒸气



(c) 380°C, 1.5% 水蒸气

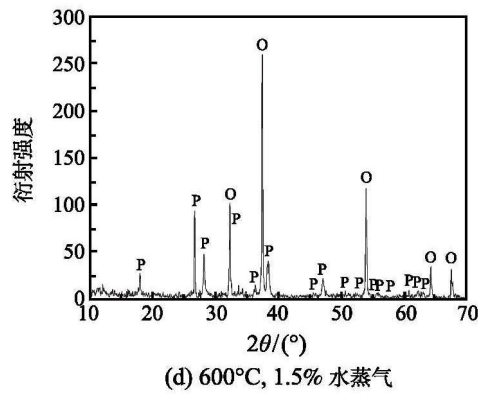


图4 样品 XRD 衍射图

(O: CaO, C: Ca(OH)₂, P: CaClOH, Ca²⁺/Cl⁻ = 2)

Fig. 4 XRD analysis of the samples

(O: CaO, C: Ca(OH)₂, P: CaClOH, Ca²⁺/Cl⁻ = 2)

式存在, 与没有 Ca(OH)₂ 的生成, 高温下 Ca(OH)₂ 易分解为 CaO。此时 Ca²⁺/Cl⁻ = 2, CaO 过量, 反应不充分, 产物都是以 CaClOH 的形式存在, 并未发现终产物 CaCl₂ 的生成。

2.3 产物微观结构对脱氯性能的影响

对产物做 SEM 电镜扫描, 用于分析固体颗粒物微观结构变化。160°C, 水含量为 10% 时, 产物表面的粒状物黏合在一起, 并观察到黏着的针状物质, 这被认定为产物形态, 见图 5。

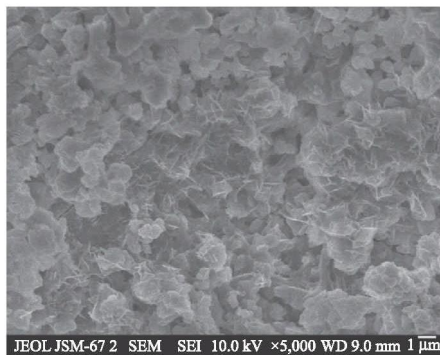
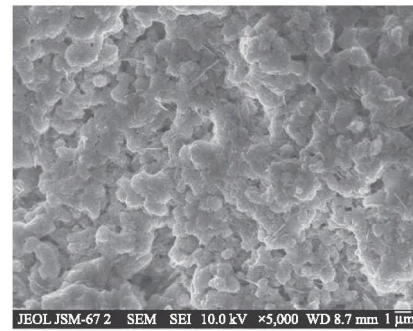
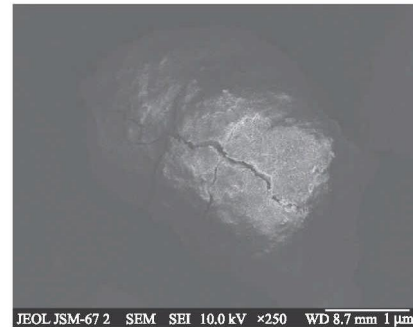
图5 160°C, Ca²⁺/Cl⁻ = 2, ×5000Fig. 5 160°C, Ca²⁺/Cl⁻ = 2, ×5000

图 6 中, 380°C 的产物也是颗粒物黏着的形态, 说明反应进行的相对充分一些, 在很低的放大倍数下, 非常明显地看到颗粒表面的裂纹, 这足以证明 Ca(OH)₂ 的生成起到增大反应物表面积的作用。

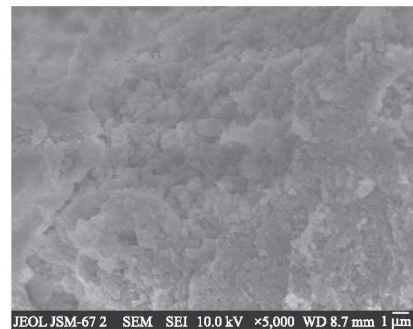
图 7 中, 高温与中低温相比, 产物表面更加疏松, 颗粒呈现出一种松碎的表面形貌, 越是疏松, 表面积就越大, 气固反应物的接触机率越大, HCl 和水蒸气向内部反应物表面的扩散相对阻力较小^[7], 反应也就越容易进行, 同时, Ca(OH)₂ 在高温下很容



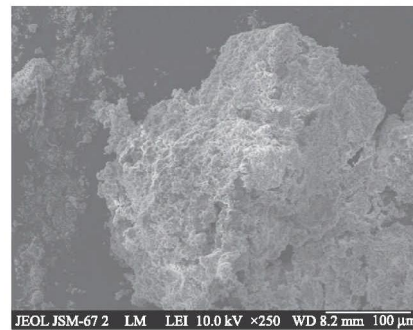
(a) ×5000



(b) ×250

图6 380°C, Ca²⁺/Cl⁻ = 2, 1.5% 水蒸气
Fig. 6 380°C, Ca²⁺/Cl⁻ = 2, 1.5% steam

(a) ×5000



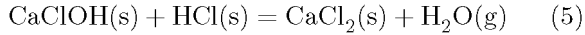
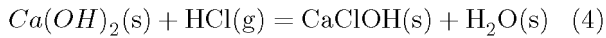
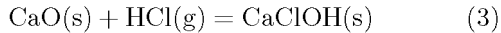
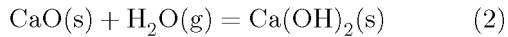
(b) ×250

图7 600°C, Ca²⁺/Cl⁻ = 2, 1.5% 水蒸气
Fig. 7 600°C, Ca²⁺/Cl⁻ = 2, 1.5% steam

易分解为 CaO, 摩尔体积的减少以及释放出水蒸气将大大提高颗粒中孔隙的数量, 从而增大了 HCl 与反应物的接触表面积, 促进反应^[8,9]。这就验证了高

温下脱氯效率高的实验结果。

2.4 水蒸气对 CaO 脱氯性能的影响



式(2)~(5)显示 CaO 吸收 HCl 过程中主要的反应步骤。CaO 或 Ca(OH)₂ 与 HCl 反应生成 CaClOH 和 CaCl₂^[10,11], 同时会有水的生成, 单从化学反应的角度来看, 多余水蒸气的存在会促进逆向反应的进行, 释放 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)^[8,9], 摩尔体积的变化将造成吸收剂的裂解, 在吸收剂表面上产生一定量的裂缝, 暴露出更多的新鲜 CaO, 此时吸收剂和 HCl 反应的接触表面积大幅度提高, 于是促进反应向着消耗 HCl 的方向进行。因此, 水蒸气对 CaO 和 HCl 反应表现出促进和抑制的双重作用, 这种复杂的影响过程正如前面所述, 不同的工况条件表现出不同的反应规律。

3 结 论

本文研究了钙氯比、温度、水蒸气浓度对 CaO 脱除 HCl 气体反应的影响。结果表明: 温度 160~600°C 范围内, 随着水蒸气浓度增加, HCl 的净化效率呈现一个先下降后上升的趋势。通过 XRD 分析表明, Ca²⁺/Cl⁻ = 2 的工况下, 产物的主要成分为 CaClOH, 在净化效率达到一定量时, 产物中生成了 Ca(OH)₂。利用 SEM 电镜分析产物微观结构, 160°C 时, 针状的产物形态; 同时, 高温稀松产物层的生成验证了净化效率高的实验规律。实验说明要获得更高的 HCl 脱除效率, 就要提供更高的反应温度, 更长的反应时间以及适量的水蒸气含量。

参 考 文 献

[1] 李现勇, 肖云汉, 蔡睿贤. 城市垃圾焚烧处理的能源化技术分析 [J]. 动力工程, 2003, 23(1): 2196-2200

LI Xianyong, XIAO Yunhan, CAI Ruixian. Analysis of Waste-To-Energy Technology for Municipal Waste Incineration [J]. Power Engineering, 2003, 23(1): 2196-2200

[2] 陶丽娟, 王国庆, 别如山. 生活垃圾焚烧处理及二次污染物控制 [J]. 锅炉技术, 2004, 35(4): 76-80

TAO Lijuan, WANG Guoqing, BIE Rushan. Incineration of Municipal Solid Waste and Control Process of Pollutants [J]. Boiler Technology, 2004, 35(4): 76-80

[3] 林瑜, 魏尧, 陈德珍, 等. 石灰对 HCl 气体净化效率的温度特性 [J]. 工程热物理论, 2004, 25(2): 337-340

LIN Yu, WEI Peng, CHEN Dezhen, et al. Temperature Behavior of Gaseous HCl Adsorption by Slaked Limes [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2004, 25(2): 337-340

[4] 王蕊, 聂睿, 邓晶, 等. 水蒸气对氧化钙脱氯效率影响的实验研究 [J]. 工程热物理论, 2009, 30(4): 897-900

WANG Rui, NIE Rui, DENG Jing, et al. An Experimental Study of the Effect of Steam to HCl Removal Efficiency by CaO [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(4): 897-900

[5] Jatta Partanen, Peter Backman, Rainer Backman, et al. Absorption of HCl by Limestone in Hot Flue Gases. Part I: The Effects of Temperature, Gas Atmosphere and Absorbent Quality [J]. Fuel, 2005, 84: 1664-1673

[6] Jatta Partanen, Peter Backman, Rainer Backman, Mikko Hupa. Absorption of HCl by Limestone in Hot Flue Gases. Part II: Importance of Calcium Hydroxychloride [J]. Fuel, 2005, 84: 1674-1684

[7] W Duo, N F Kirkby. Kinetics of Reaction with Calcium and Sodium Sorbents for IGCC Fuel Gas Cleaning [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(11): 2541-2546

[8] 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 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(6): 56-59

PANG Jinfu, ZHANG Yanguo, ZHANG Qiupeng, et al. Experimental Study of Steam Activation of Calcium-Based Sorbents for Dry-Scrubbing Dechlorinate [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(6): 56-59

[9] 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 [J]. 工程热物理论, 2003, 24(4): 717-719

QI Haiying, YOU Changfu, WANG Aijun, et al. Influence of Temperature on Enhancing Calcium Conversion Rate of Sorbent And Effects of Steam Reactivation [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(4): 717-719

[10] Gullett BK, Jozewicz W, Stefanski LA. Reaction Kinetics of Ca-Based Sorbents with HCl [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1992, 31: 2437-2446

[11] Jozewicz W, Gullett B K. Reaction Mechanisms of Dry Ca-Based Sorbents with Gaseous HCl [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1995, 34: 607-612