

木屑在固定床焚烧中 HCl 的控制研究

蒋旭光, 李香排, 池涌, 严建华

(浙江大学热能工程研究所能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 通过管式炉试验, 研究了不同脱氯剂的脱氯效果, 并对同一种脱氯剂在不同工况下的脱氯情况进行对比, 确定最佳脱氯条件。试验证明, 钙基吸收剂的脱氯效率高于镁基吸收剂。CaO 脱氯的最佳条件是: 燃烧温度 500~600 °C, 停留时间 5~15 min。在高温段, 由于脱氯产物 CaCl₂ 的高温水解, CaO 的脱氯效率急剧降低。

关键词: HCl; 木屑; 燃烧; CaO; 吸收剂; 燃烧脱氯; 污染控制

中图分类号: TQ534 文献标识码: A

1 引言

由于垃圾成分的复杂性, 垃圾焚烧生成的污染物比化石燃料(煤、石油和天然气)燃烧生成的污染物更多、更复杂以及毒性更大。焚烧垃圾时除产生 SO₂、NO_x 和粉尘外, 还会产生 HCl 和毒性极大的有机污染物 PCDD/Fs。生活垃圾焚烧时产生的 HCl 浓度可达 100~1 000 mg/m³, 氯化物对人类、动植物和生态环境的危害已引起人们的重视, 美国已经要求将 HCl 浓度降低到 75 mg/m³ 以下。我国于 1996 年将氯化物列入 10 种大气环境质量监测有害污染物种^[1], 并制定了相应的法规, 氯化物污染控制已势在必行。

由于我国垃圾焚烧刚刚起步, 对于其产生的二次污染的防治工作经验不足。常规污染物如 SO₂ 和 NO_x 可以仿照燃煤锅炉的处理方法, 但是像 HCl 甚至 PCDD/PCDFs, 人们认识到它们的危害性较晚, 因此技术还很薄弱, 可用的技术和方法还不多。随着研究的深入, 利用钙基和镁基吸收剂燃烧脱氯作为一种经济实用的污染控制方法开始得到普遍应用^[2-6]。相比较于烟气脱氯来说, 燃烧脱氯的优势在于: 直接添加吸收剂, 工艺简单, 无需烟气脱氯庞大的设备投资和运行费用; 脱氯产物稳定, 不易导致

对水源和土壤的二次污染; 可以抑制烟气中酸性气体对锅炉尾部受热面的腐蚀。

本文通过管式炉试验, 研究了不同脱氯剂的脱氯效果, 并对同一种脱氯剂在不同工况下的脱氯情况进行对比, 确定最佳脱氯条件。同时探讨了其它因素对脱氯率的影响。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

以前人们将注意力主要集中在含氯量高的 PVC 塑料上。而对于含氯量较低的木块、纸张以及无机氯盐则研究较少, 但是随着经济的发展, 它们的产量将会越来越大, 而 HCl 排放与控制也必将引起人们的重视。因此本文选取试验材料为木屑, 元素分析见表 1。试验所用 CaO、CaCO₃、Ca(OH)₂、Na₂CO₃、NaHCO₃ 和 MgCO₃ 均为分析纯晶体粉末, 粒径在 50 μm 左右。

表 1 试验材料的工业分析与元素分析

试验 样品	工业分析/%					元素分析/%					氯含量 /μg·g ⁻¹
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	H _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	Na _{ad}	S _{ad}		
木屑	13.07	0.26	83.51	3.16	36.54	4.66	45.28	0.15	0.04	600	

2.2 实验装置与方法

脱氯剂对 HCl 析出抑制作用实验采用气态氯化物直接吸收分析方法, 固定床实验装置如图 1。

试样均布于 77 mm 瓷舟内, 置于 SK2-2.5-13TS 型高温定碳炉透明石英燃烧管(700 mm × φ18 mm) 高温段(90 mm), 在规定的燃烧条件下燃烧。燃烧温度由 KSY 型智能温控仪控制。燃烧管通入干空气或饱和空气, 空气流量 800 mL/min, 吸收液采用 0.1 mol/L 的 NaOH。反应气体产物经由两只内装

收稿日期: 2004-01-02; 修订日期: 2004-07-14

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(59836210); 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(G1999022211-02)

作者简介: 蒋旭光(1965-)男, 浙江缙云人, 浙江大学教授

50 mL 吸收液多孔吸收瓶串联吸收。反应结束后将吸收液定容到 100 mL, 采用硫氰酸汞分光光度计法测量氯含量。反应气氛中, 饱和空气由水蒸气饱和器产生。实验表明, 该吸收方法对气态氯化物吸收效率达 94%, 完全满足实验要求^[7]。

件下, 不同脱氯剂 CaO、CaCO₃、Ca(OH)₂、MgCO₃ 的脱氯效果比较如图 2 所示。

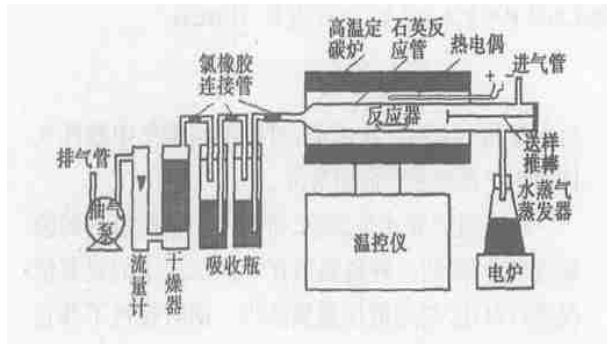


图 1 实验系统与吸收装置

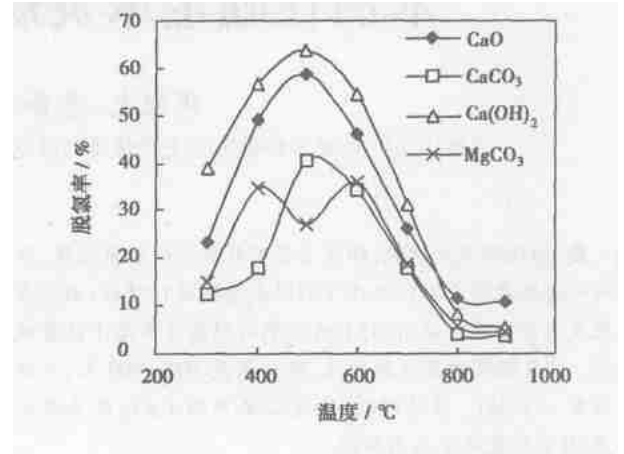
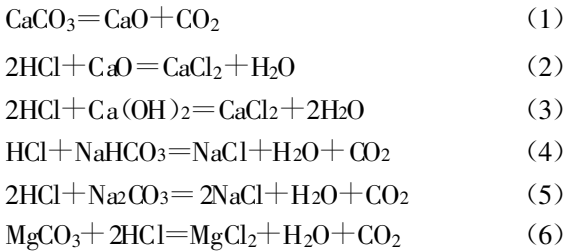


图 2 不同脱氯剂脱氯效果比较

脱氯剂与燃煤过程中析出的 HCl 主要存在反应为:



垃圾焚烧过程中添加脱氯剂旨在通过脱氯反应式(1)~式(6)使垃圾焚烧过程中析出的 HCl 气体固定在固态反应产物 CaCl₂ 或者 NaCl 中, 从而抑制气态氯污染物的析出。

从图中可以看出: CaO、CaCO₃、Ca(OH)₂ 3 条曲线都是脱氯效率随温度升高而增大, 在 500 °C 左右达到最大值, 然后随着温度的进一步升高而急剧下降。500 °C 时, Ca(OH)₂ 脱氯效率最高, 其次是 CaO、CaCO₃。MgCO₃ 的反应曲线是: 一开始脱氯效率随温度升高而增大, 在 400 °C 脱氯效率具有最大值, 然后脱氯效率随温度升高而下降, 但在 600 °C 又出现一个高峰, 随后又随温度升高急剧下降。这表明 MgCO₃ 在 600 °C 前分解, 分解物 MgO 对 HCl 的吸收使脱氯效率有所增加。整体看来, 在 400~600 °C 温度段, CaO 和 Ca(OH)₂ 具有较高的脱氯效率, 大致在 50%~65% 之间, 最高值可达 65.2%。而 CaCO₃ 和 MgCO₃ 的脱氯效率较低, 均在 40% 以下, 其中 MgCO₃ 的脱氯效率最低。这说明钙基脱氯剂的脱氯效果远高于镁基脱氯剂的脱氯效果。

评价垃圾焚烧过程中吸收剂对氯析出的抑制与脱除效果采用脱氯率作为指标, 其定义为:

$$\eta_F = (F_{g1} - F_{g2}) / F_g \times 100\% \quad (7)$$

式中: η_F —脱氯率 / W %;

F_{g1} —试样空白工况析出的气态氯含量 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;

F_{g2} —添加吸收剂后工况析出的气态氯含量 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;

F_g —试样氯含量 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对于最佳脱氯温度, 李琦的煤中脱氯试验表明在 700 °C 时脱氯效果最佳^[8]。Claust E. Weinell 实验研究则表明^[9]: 600~1 000 °C 范围内, 1 000 mg/m³ 的 HCl 和 Ca(OH)₂ 在固定床进行反应, 试验进行 10~15 min。发现 500~600 °C 之间粘合力最大, 在 600 °C 左右石灰有最大转化率为 60%。所以本文认为最佳脱氯温度在 500~600 °C 之间。但是炉膛温度一般在 800 °C 以上, 因此可采取半预混半喷射两段式燃烧脱氯。

3 实验结果和分析

3.1 不同吸收剂的脱氯效果分析

试验温度在 300~900 °C 范围内变化, 停留时间为 30 min, Ca/Cl 摩尔比为 166, 气氛为饱和空气的条

3.2 温度对 CaO 脱氯效果的影响

在停留时间为 30 min、Ca/Cl 摩尔比为 166、气氛为饱和空气条件下, CaO 的脱氯效率随温度变化关

系如图 3 所示。

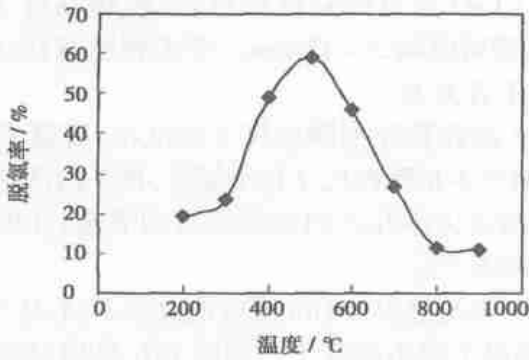


图 3 CaO 的脱氯效率随温度变化情况

低温时 CaO 的脱氯效率随温度升高而增大, 500 °C 时达到最大 65.2%, 随后随温度升高而急剧降低, 700 °C 时降为 30%。至 900 °C 时, 只有 10% 的脱氯效率。这是因为脱氯产物的高温稳定性较差造成的^[10]。流化床的料层温度一般在 800 ~ 950 °C 之间, 此时脱氯效率在 10% 左右, 采用预混燃烧脱氯方式效果不大, 可采用半预混半喷射两段式燃烧脱氯。因为脱氯率低的主要原因是脱氯剂喷入处的料层温度高, 在炉内停留时间长致使高温分解率提高; 而半预混半喷射两段燃烧脱氯方式下, 喷射的添加剂所处的反应空间温度相对较低, 脱氯产物在炉内停留时间也大大缩短, 这样有效降低了脱氯产物的分解率, 可以取得较好的脱氯效果。

3.3 停留时间对 CaO 脱氯率的影响

在燃烧温度为 500 °C、Ca/Cl 摩尔比为 166 以及气氛为饱和空气条件下, CaO 的脱氯率随时间变化如图 4。

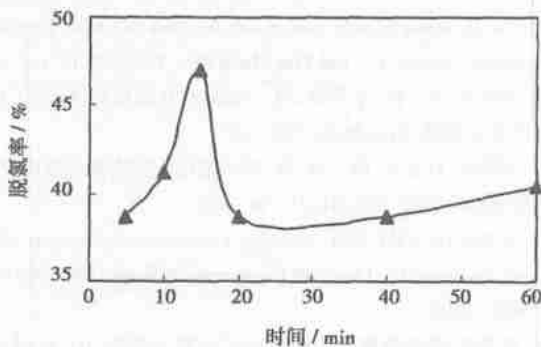


图 4 CaO 的脱氯效率随时间变化情况

从图上可以看出: 脱氯效率最佳的停留时间在 5 ~ 15 min 之间。流化床的反应时间可以满足这一

要求。并且, 停留时间并非越长越好。停留时间越长, 脱氯效率不但没有提高, 反而有所下降。同时朱廷钰在循环流化床的试验也表明^[11]: 气体停留时间并非越长越好, 这是由于一方面气体操作气速要满足循环流态化的要求, 就必须维持一定的气速。另一方面反应到一定程度后, 气体停留时间的延长对改善净化效率的影响将不明显, 而气速的继续降低或导致反应器体积的增大或使气体处理量下降。

3.4 CaO 颗粒大小对脱氯率的影响

在燃烧温度为 400 °C、Ca/Cl 摩尔比为 166、停留时间为 30 min 以及气氛为饱和空气条件下, CaO 的颗粒大小与脱氯率的变化关系如图 5。

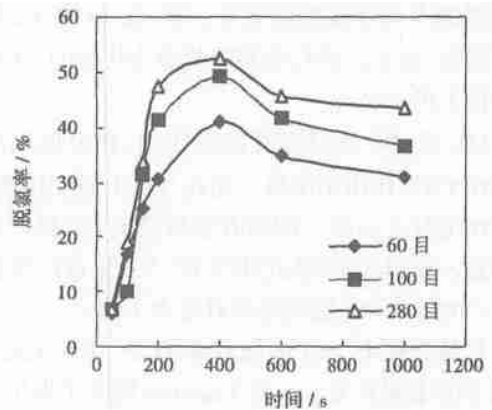


图 5 CaO 颗粒大小对脱氯率的影响

从图中可以看出: 随着颗粒尺寸的减小, 脱氯率增加明显。说明要想使脱除效率得到提高, 必须尽可能选用小粒径的试剂。这一些结论与 G. Mura 和 A. Lallai 的研究结果一致^[12], 他们认为: CaO 表面含有大量的孔隙, 当石灰石的孔隙越多时, 反应转化率越高。而粒径减小, HCl 脱除效率增加。这是由于粒径减小比表面积增大, 与 HCl 反应速率加快。而且粒径减小使其容易附着在韧粒子表面, 增大它的平均停留时间, 使净化效率提高。这也说明了要想提高脱氯率, 就必须降低 CaO 粒度, 提高比表面积。

张淑新研究了石灰石的微观孔隙结构^[13], 她发现: 随着颗粒的减小, 压入汞总量随之增大, 即总孔容积(包括颗粒内部的孔容积和颗粒之间的孔容积)增大。粒径从 98 μm 变化到 40 μm 时, 孔容积从 0.009 cm^3/g , 增大到 0.088 cm^3/g 剧增到 0.165 cm^3/g 。由数据的变化可知, 粒径的减小对微观孔隙结果影响是非常大的。

同时吸收剂孔径分布对脱除 HCl 有重要影响。小孔能在单位吸收剂质量较小的情况下提供更大的

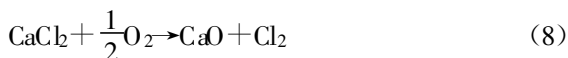
孔隙表面积,但其入口易于堵塞,而且一旦孔隙被完全穿透和利用,吸收剂粒径的减小不但不能帮助其脱 HCl 反而由于夹带量增大,使脱 HCl 效率下降;大孔可提供通向吸收剂内部的便利通道,却又不能提供多少反应面积。所以良好的活性强的吸收剂将在大小孔之间找到适当的平衡,并提供很大的孔隙容积。朱廷钰的实验表明^[11]:粒径在 < 0.1 mm 和 0.1 ~ 0.2 mm 范围内脱除效率变化不大,正是以上两个相反因素共同作用的结果。

3.5 其它因素对脱氯率的影响

李琦的研究同时指出^[7]:CaO 的脱氯效率随着 Ca/Cl 摩尔比的增大而增大,说明可以通过增加 CaO 添加量的方法增强脱氯效果。但 Ca/Cl 增大,净化效率提高,却是以消耗更多吸收剂为代价的,往往造成经济上的不合理。

CO₂ 对 HCl 的脱除有抑制作用,在最低反应温度 400 °C 时,作用不明显。而在 500 °C 时变得明显,在 600 °C 时尤为高。即随着温度升高,抑制作用愈加明显。李威武的研究中发现^[14]:当 CO₂ 含量从 0% ~ 30% 时,HCl 的脱除率有较大下降。

钙基物质与 HCl 的脱除率不高,还与 CaCl₂ 在高温下的水解有关。A. D. Lawrence 研究了发生在流化床中的 3 种与 CaCl₂ 相关的可能反应^[2]:



发现:只有反应式(10)在流化床中是显著的,并且随着温度的升高,CaCl₂ 失重速率升高。研究表明:CaCl₂ 在 700 °C 左右发生高温水解反应,并且随着温度和停留时间的增加而增大,空气中水蒸气含量对水解率有显著影响。

4 结 论

针对垃圾焚烧中氯污染实际,确立了燃烧脱氯技术的实用性和合理性;通过固定床的管式炉燃烧试验研究燃烧过程中钙基吸收剂对气态氯化物的抑制及影响因素研究,系统地研究了吸收剂种类、燃烧温度、停留时间、吸收剂粒径以及微观结构等因素对脱氯效果的影响。

(1) 镁基脱氯剂的脱氯效率远小于钙基脱氯剂

的脱氯效率。

(2) CaO 脱氯的最佳条件是:燃烧温度 500 ~ 600 °C,停留时间 5 ~ 15 min。考虑到经济性,Ca/Cl 摩尔比不宜太大。

(3) 随着脱氯剂颗粒尺寸的减小,脱氯率增加明显,但并不是颗粒尺寸越小越好,良好的活性强的吸收剂将在大小孔之间找到适当的平衡,并提供很大的孔隙容积。

(4) 钙基物质与 HCl 反应的效率不高,还与 CaCl₂ 在高温下的水解有关。同时 CO₂ 也能对脱氯反应起抑制作用。

参考文献:

- [1] DOU BIN LIN, GAO JIN SHENG. A study on the reaction kinetics of HCl removal from high-temperature coal gas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 72(1): 23-33.
- [2] LAWRENCE A D, BU J. The reactions between Ca-based solids and gases representative of those found in a fluidized-bed incinerator[J]. *Chemical Engineering Science* 2000 55(24): 6129-6137.
- [3] XIE WEI, PAN WEI PING. Behavior of chloride during coal combustion in an AFBC system[J]. *Energy and Fuels*, 1999, 13(3): 585-591.
- [4] DOU W, SEVILL J P K. Formation of product layers in solid-gas reactions for removal of acid gases[J]. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49(24A): 4429-4442.
- [5] 郭小汾,李凡.钙化合物的种类对脱氯特性的影响[J].环境科学学报,2000,20(6):776-780.
- [6] 郭小汾,杨雪莲,谢克昌,等.钙化物对 HCl 的脱除动力学研究[J].中国环境科学,2000,20(3):211-214.
- [7] 李琦.煤燃烧过程中氯化氢控制机理研究[D].杭州:浙江大学,2003.
- [8] 蒋旭光,李琦,李香排.燃煤过程中钙基及镁基吸收剂对 HCl 吸收作用的试验研究[J].煤炭学报,2003,28(6):626-630.
- [9] WEINELL CLAUST E, JENSEN PETER I, KIM DAM JOHANSEN, et al. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: kinetics and sorption capacity[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(1): 164-171.
- [10] 蒋旭光,李琦,李香排,等. CaCl₂ 的高温稳定性研究[J].燃料化学学报,2003,31(6):553-557.
- [11] 朱廷钰,肖云汉,陈凡,等.循环流化床脱除氯化氢研究[J].环境科学学报,2001,21(2):194-197.
- [12] MURA G, LALLAI A. Reaction kinetics of gas hydrogen chloride and limestone[J]. *Chemical Engineering Science* 1994, 49(24A): 4491-4500.
- [13] 张淑新.高效低廉燃烧固氯剂的开发与研究[D].杭州:浙江大学,2003.
- [14] 李威武.废弃物燃烧中含氯有害物质的生成和控制研究[D].杭州:浙江大学,1999.

occupies a middle position between the above-cited two elements, resulting in a volatility expressed as $As > Cd > Cr$. Tests have proved that with a rise in temperature the volatility of these elements also gradually increase, and $As \gg Cd > Cr$. **Key words:** trace element; release; As; Cd; Cr

高温低氧燃烧过程中 NO_x 排放规律研究 = **A Study of NO_x Emission Mechanism during a High-temperature and Low-oxygen Combustion Process** [刊, 汉] / ZHONG Shui-ku, MA Xian-guo (Power Engineering Institute under the Shanghai University of Science & Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093), ZHAO Wu-fei, SHUI Xiang-rong (Shanghai No. 711 Research Institute, Shanghai, China, Post Code: 200011) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 483 ~ 486

An experimental investigation was conducted of the NO_x emission mechanism during the process of high-temperature and low-oxygen combustion. The NO_x emission mechanism was identified under various air-preheating temperatures and different oxygen-contents of preheated air. Meanwhile, CFD (computational fluid dynamics) general software has been employed to perform a numerical calculation of the NO_x emission concentration during the high-temperature and low-oxygen combustion process, resulting in the acquisition of some general law-conforming relationships. **Key words:** high-temperature air combustion, NO_x emission, experimental investigation, numerical calculation

木屑在固定床焚烧中 HCl 的控制研究 = **Research on the Control of HCl during the Incineration of Sawdust in a Fixed Bed** [刊, 汉] / JIANG Xu-guang, LI Xiang-pai, CHI Yong, et al (Education Ministry Key Laboratory on Energy Clean Utilization and Environmental Engineering under the Thermal Energy Engineering Institute of Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5) — 487 ~ 490

Through tube-furnace tests the dechlorination effectiveness of various dechlorinating agents was investigated. By comparing the dechlorination results of the one and the same dechlorinating agent under various operating conditions the optimum dechlorination conditions were determined. The results of tests indicate that the dechlorination efficiency of calcium-based absorbents is higher than that of magnesium-based absorbents. The optimum dechlorination conditions of CaO can be given as follows: combustion temperature 500 - 600 °C, residence time 5 - 15 min. At a high temperature section the dechlorination efficiency of CaO is reduced drastically due to the high-temperature hydrolysis of dechlorination product $CaCl_2$. **Key words:** HCl, sawdust, combustion, CaO, absorbent, combustion dechlorination, pollution control

基于模糊方法的垃圾焚烧炉燃烧控制系统 = **Combustion Control System of a Fuzzy Logic-based Municipal Solid Waste (MSW) Incinerator** [刊, 汉] / SHEN Kai, LU Ji-dong, LIU Gang, et al (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 491 ~ 494

As an item of mature technology for refuse waste-heat utilization refuse incineration systems have found increasing applications in China. The combustion process control of a refuse incinerator constitutes the basis for the stable operation of such incinerators. The authors have conducted a study of the refuse incineration process by making use of a fuzzy method-based control strategy. The fuzzy control algorithm of refuse incineration is briefly described and compared with conventional PID (proportional, integral and differential) control algorithm. The continuous operation of a specific unit based on the recommended algorithm has been realized with a relatively high effectiveness. **Key words:** refuse incineration, fuzzy control, incinerator, fuzzy method

改变进气流量实现可调回流区位置的研究 = **A Study of the Realization of an Adjustable Recirculation-zone Location through the Change of Inlet Airflow Rates** [刊, 汉] / FU Wei-biao, GONG Jing-song (Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal En-