文章编号:1671-4814(2005)03-214-07

垃圾焚烧烟气中氯化氢的干法去除研究①

吴立,邓福生
(深圳市市政环卫综合处理厂,广东深圳 518029)

摘要:采用干态固定床实验装置系统,研究去除垃圾焚烧炉烟气中 HCl 气体的主要影响因素及其规律。结果表明:选择适当的摩尔比 α 和颗粒度较细小的吸收剂,吸收效率和吸收剂利用率会提高;温度对净化效率影响不大;HCl 气体浓度(ρ_{HCl})对吸收剂的吸收效率(η_{HCl})显著影响,ρ_{HCl}升高,则 η_{HCl}增大;含有少量杂质的工业碱性废渣的利用率要大于纯化学试剂吸收剂;HCl 气体排放标准在 75mg/m^3 时,可采用干法去除垃圾焚烧炉烟气中的 HCl 气体。

关键词:垃圾焚烧炉烟气;干法去除 HCl;碱性吸收剂
中图分类号:P701.2 文献标识码:A

由于城市生活垃圾一般有含氯成份的物质(如塑料等)存在,在焚烧处理过程中,排出的烟气中含有一定浓度的 HCl 气体。HCl 气体不仅对焚烧系统本身造成腐蚀,而且排向大气后污染大气环境,因而在垃圾的焚烧处理中必须考虑 HCl 气体的净化问题。深圳垃圾焚烧厂烟气中 HCl 的浓度一般在 120 ~ 150 mg/m^3 范围内,而我国《生活垃圾焚烧污染控制标准》[1] 中 HCl 排放标准为 75 mg/m^3。

常见的去除烟气中 HCl 方法有湿法、半干法和干法。由于干法的工艺和反应器都很简单,投资少、占地小,又无污水处理,排烟不需加热,虽然净化效率较低[2],但考虑到我国目前垃圾焚烧处理的投资能力及城市垃圾本身的组成和性质,还是值得应用和推广的。

脱除 HCl 的吸收剂可采用各种碱性粉末。虽可用 NaOH、KOH 等强碱,但因价格昂贵,而且易吸潮,不便喷洒,作为工程上的吸收剂是不可能的。国内可用的吸收剂有 $Ca(OH)_2$、CaO、$CaCO_3$ 和一些碱性工业废渣如电石渣、白泥等,主要成分分别是 $Ca(OH)_2$、$CaCO_3$ 等。这些吸收剂与 HCl 的反应式为:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 = H_2O + CO_2 \uparrow$$

本文通过建立干态固定床实验装置系统,选用 $Ca(OH)_2$、CaO 和电石渣作为吸收剂,从反应机理、反应的影响因素和反应温度、吸收剂颗粒度、摩尔比、HCl 气体浓度等方面来阐明提高干式吸收效率和实现反应条件的最优化。

① 收稿日期:2004-10-20
第一作者简介:吴立(1967 ~),男,福建龙岩人,高级工程师,从事垃圾焚烧二次污染研究、治理工作十余年。
万方数据

1　实验装置与实验方法

1.1　实验装置

实验装置及流程图如图 1 所示：

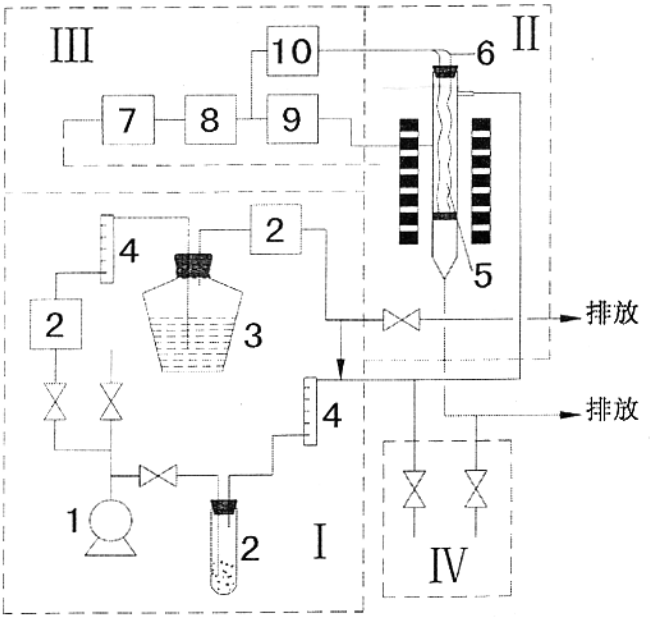


图 1　HCl 干法吸收热态固定床实验装置系统图

Fig. 1　The map of test equipment system of HCl dry fixed bed

1-泵 ;2-干燥器($CaCl_2$) ;3-HCl 发生瓶 ;4-流量计 ;5-固定床反应器 ;6-热电偶 ;7-电源 ;8-电源控制开关 ;9-炉温控制器 ;10-反应温度控制器 ;Ⅰ-烟气配制 ;Ⅱ-HCl 净化 ;Ⅲ-反应温控 ;Ⅳ-HCl 浓度检测

实验装置系统包括烟气模拟发生装置、HCl 气体浓度检测装置、HCl 气体净化装置、加热及温度控制装置。固定床净化器实际上是一根 1 m 左右长的玻璃管上所镶的烧结玻璃砂芯片，砂芯片为 1 号，它的孔隙大小在 80 ~ 120μm。选用玻璃砂芯片作固定床是因其孔隙均匀而且细小、玻璃材料能与玻璃管较好烧结固定，这样不仅使气流分布均匀而且反应床对吸收反应无附加催化或阻碍作用。

所有管道均采用玻璃管和聚氟乙烯塑料管，目的一是为了防腐蚀，二是对 HCl 气体无吸附作用，对实验结果无干扰，三是玻璃管透明，易于观察管上是否有水珠凝结，便于控制。在进行干法净化工艺研究时，考虑到操作上尽量容易方便，采用在电除尘器前直接将一段烟道作为反应器而不在高温烟道段另外安装反应器，因此实际工程上吸收反应温度将在 200 ~ 300℃ 范围内（因静电除尘器的允许工作温度为 200 ~ 300℃）。实验过程中利用加热炉将反应温度控制在此范围。固定床上和反应管外均设有测量热电偶以控制炉子的加热与恒温。由于国内没有 HCl 标准气源，本实验采用如下方法获得 HCl 气体：将压缩干空气鼓入密封的、浓度在 30% ~ 36% 的浓盐酸中带出。为了防止 HCl 在管道中达到露点而凝结和粘附于管道壁上，导致浓盐酸不能长期使用，采用干空气进入盐酸瓶，同时出口混合气体又通

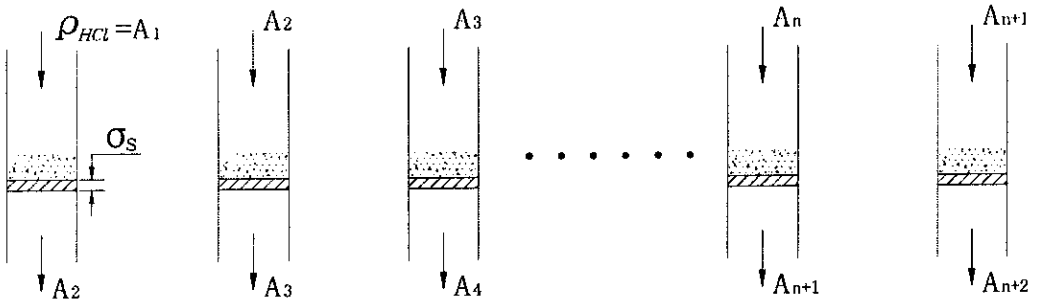
万方数据

过干燥器来去除水分。经过干燥后,模拟烟气中的 HCl 浓度就容易控制,实验数据就不受 HCl 在管壁上凝附或凝聚于管壁上的 HCl 再次蒸发的干扰和影响。改变进入浓盐酸瓶内的压缩空气量便可改变模拟烟气中 HCl 的浓度。通过实验证明:一定量的干压缩空气鼓入密封的浓盐酸瓶后带出的气流经过干燥后与干燥空气混合,浓度在 10 分钟内是稳定的。这里所谓的"模拟烟气",并没有完全模拟实际烟气的组分,而是为了分别测量单独的 HCl 存在和有 CO_2、H_2O 存在时 HCl 的吸收效率,所以模拟烟气的组分仅是空气与 HCl 气体的混合物或空气、HCl 气体、CO_2、H_2O 气体的混合物,但各种气体在"模拟烟气"中的浓度控制在实际烟气中相应组分的浓度范围内。

HCl 气体浓度的测量在实验中采用硫氰酸汞比色法(HJ/T27 – 1999)。

1.2 实验方法

为比较某种参数改变时吸收效果的改变,必须维持其它反应参数不变。而在固定床上,各种反应参数却是相互关联的,比如烟气中 HCl 浓度改变时,要维持(吸收剂/HCl)反应摩尔比不变,就必须适当改变吸收剂的用量,也就是改变吸收剂在固定床层上的厚度,但这时 HCl 气体与吸收剂之间的接触反应时间就改变了。本实验第一次采用如下创造性的方法来保证某种参数改变时 HCl 气体与吸收剂之间的接触反应时间不变:每一次试验中多次测量 HCl 的进出口浓度,事先调节好一次进口浓度值,测量某反应条件下的出口浓度值;然后维持所有反应条件不变,调整第二次进口浓度为第一次出口浓度值;第三次进口浓度为第二次出口浓度值……持续下去直至所有的气体反应时间累加起来为一定值。实验方法示意图如下:



$$\tau = (n+1) \times \frac{\sigma_s}{\omega_0} = \tau_0$$

σ_s 为吸收剂在固定床上的厚度;ω_0 为烟气通过反应管的空筒流速;τ_0 是一定值反应时间。从上式确定某次试验的反复测量次数 n + 1。

实验前通入不含 HCl 的空气将炉子(反应器)升温到所需温度,当炉温恒定时再通入 HCl 气体,这样可保持反应温度恒定不变。

2 实验结果

在整理实验数据时作如下假定:

(1)吸收剂料层在反应过程中恒温,且整体等温;

(2)整个吸收剂料层与气体接触均匀,无径向浓度差、速度差;

(3)吸收剂颗粒均匀而且为球形。

万方数据

2.1　$Ca(OH)_2$、CaO、电石渣的最大利用率

一定条件下吸收剂的最大利用率不仅与 HCl 的吸收效率有关，而且还关系到吸收剂的回用问题。如果吸收剂的可利用率高，则在工程实际中，可将收集的飞灰进行回用，减少吸收剂的消耗，节省运行费用。实验中当一定量的某种吸收剂置于固定床上时，连续通入 HCl 气体，并每分钟采样检测，当出口浓度与进口浓度相等时，认为吸收剂已达到最大利用率。图 2 表示实验结果：

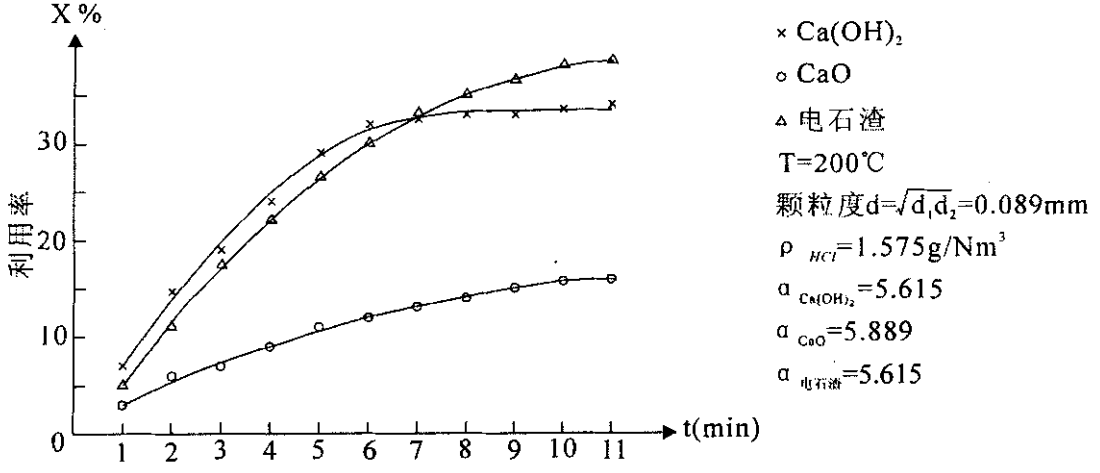


图 2　各种吸收剂的最大利用率

Fig. 2　The utilization of different absorbents

实验中对电石渣按 95.71% $Ca(OH)_2$ 计算，其它成分按 4.29% 的惰性杂质计算。

可见，在实验条件下，$Ca(OH)_2$ 和 CaO 经过 10 分钟逐渐达到其最大利用率。纯 CaO 的利用率最小，只有 15% 左右。纯 $Ca(OH)_2$ 的利用率在 32% 左右。而电石渣在 10 分钟后利用率已达 37% 以上，但仍没有达到其最大利用率，说明某些杂质的存在有利于 HCl 的吸收，或者电石渣具有比纯 $Ca(OH)_2$ 更良好的内孔结构。

2.2　摩尔比 α 对吸收效果的影响

吸收剂的用量多少在化学比量关系上表现为反应摩尔比。在实际工程中，摩尔比是一个很重要的数据。摩尔比过小，HCl 的净化效果将达不到要求；而摩尔比过大，不仅增加吸收剂的费用，而且喷射与除尘负担加重，运行费用也增加，同时吸收并不随摩尔比的增加而成正比例地增加，导致吸收剂利用率下降造成浪费。因此合理地确定摩尔比值的范围是非常重要的。吸收效率随 α 改变的实验结果如图 3。

实验结果表明：在实验条件下，随吸收剂用量的增加即摩尔比 α 的增大，HCl 的吸收效率升高。电石渣的吸收效果几乎与纯 $Ca(OH)_2$ 相当，比较好，纯 CaO 的吸收效果比较差。但当纯 $Ca(OH)_2$ 和电石渣的 $\alpha > 6$、CaO 的 $\alpha > 8$ 时，吸收效率不再明显增加。所以如果实际工程中希望用提高 α 来提高吸收效率，在一定条件下是无意义的。

CaO 的 α 影响范围与 $Ca(OH)_2$ 和电石渣稍有不同的原因可作如下分析：CaO 的吸收效率本来较低，CaO 的利用率很小，增加摩尔比后，可利用的吸收剂份量增加，因而相对提高了吸收效率。

万方数据

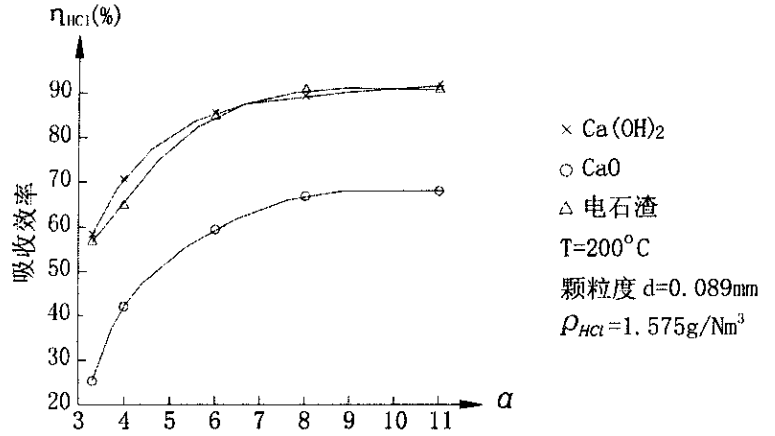


图 3 吸收效率与摩尔比 α 的关系

Fig. 3 The relation between absorption efficiency and HCl mol.

2.3 HCl 气体浓度对吸收效果的影响

垃圾焚烧炉烟气中 HCl 气体的浓度是经常变化的，其大小主要受垃圾成分的影响，如果选用固定的某一吸收剂的剂量，则在烟气中 HCl 浓度降低时，会造成吸收剂的浪费；反之，又可能达不到要求。如能确定吸收效果随 HCl 气体浓度变化的规律，则在燃烧不同成分的垃圾时，可适当调整吸收剂的用量。同时，深圳市城市生活垃圾塑料成分含量较低，烟气中 HCl 气体浓度也不高，能否在 HCl 浓度本身不高的情况下采用干式净化来达到高标准的排放要求，或者 HCl 浓度低时是否更容易达到排放要求是本项实验要确定的内容。实验结果如图 4：

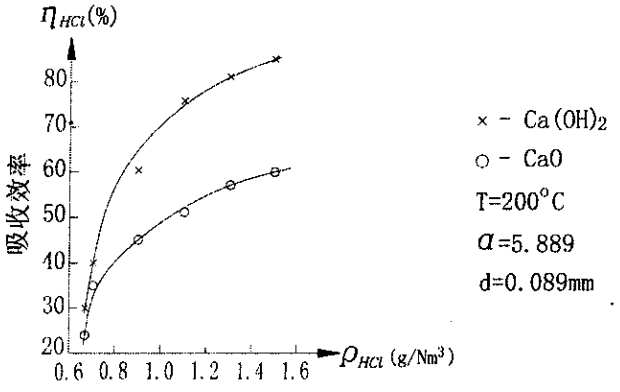


图 4 吸收效率与 HCl 浓度的关系

Fig. 4 The relation between absorption efficiency and HCl concentration

图 4 表明吸收效率与 HCl 气体浓度对 $Ca(OH)_2$ 的吸收能力有显著的影响，ρ_{HCl} 升高，则吸收效率也增大，反之，ρ_{HCl} 下降，吸收效率也大幅度降低。而对 CaO 所产生的影响，虽然也是随着 ρ_{HCl} 下降，CaO 对 HCl 吸收效率也相对降低，但降低幅度不如 $Ca(OH)_2$ 那样明显。这项结果也可作为前面对吸收效率影响进一步说明：因为使用 CaO 作吸收剂时，η_{HCl} 的大小对 ρ_{HCl} 并不特别敏感，在实验中增加 CaO 的用量后，CaO 对较低浓度的 HCl 的具有一定的吸收能力，所以仍能继续使吸收效率提高。

万方数据

可见,在烟气中 HCl 浓度本身较低的情况下,采用干式净化使排烟浓度达到较高标准,并不是十分容易的。ρ_{HCl}的影响原因包括两个方面:一是 HCl 气体的扩散能力;二是吸收剂的吸附能力。如果吸收剂能强烈吸附反应气体则最终吸收效果受浓度影响较小。

2.4　反应温度对吸收效果的影响

为确定合适的反应温度范围,以便在合适的排烟段安装 HCl 净化装置,在 200 ~ 300℃范围内改变反应温度,以观察反应温度改变时对吸收效果的影响。实验结果如图 5:

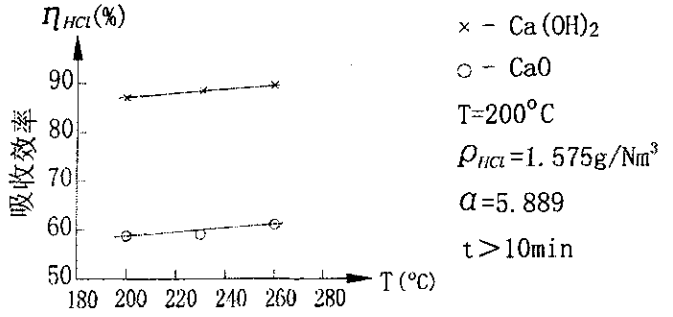


图 5　吸收效率与反应温度的关系

Fig. 5　The relation between absorption efficiency and reaction temperature

实验结果表明:随着温度的上升,$Ca(OH)_2$ 和 CaO 的吸收效率略呈上升趋势。但总的效果是:在此温度段范围内,温度的改变对吸收效率影响不大。

2.5　吸收剂颗粒度对吸收效果的影响

对吸收剂颗粒度的要求关系到吸收剂的破碎能耗等。本实验对 CaO 和电石渣分别进行了四种和三种颗粒度实验,结果如图 6 和图 7:

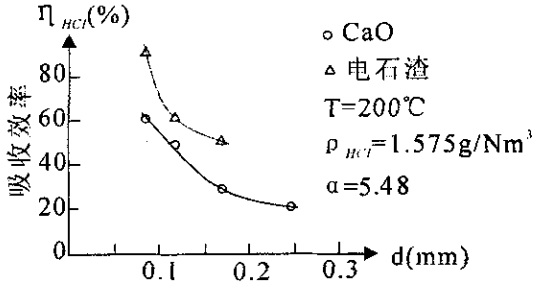


图 6　吸收效率与吸收颗粒度的关系

Fig. 6　The relation between absorption efficiency and granularity of absorbent

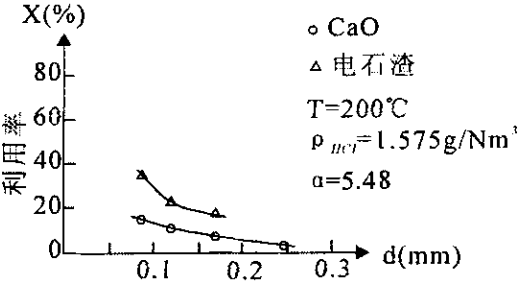


图 7　吸收利用率与吸收颗粒度的关系

Fig. 7　The relation between utilization of absorption and granularity of absorbent

可见,吸收剂颗粒愈细,其吸收能力愈强,同时吸收剂利用率也明显呈上升趋势。只有当吸收剂的几何平均外径小于 0.15 mm 时,才能获得较好的吸收效果。

2.6　其他影响

实际排放的烟气中,还含有少量的 CO_2、H_2O、SO_2、HF 等气体,对 HCl 的吸收效果有影响。有关这方面的研究结果表明 SO_2、HF 等强酸性气体在吸收剂有足够量时,一般不影响 HCl 的吸收率。CO_2 在 T > 500℃时,对吸收率不影响,而在 200 ~ 300℃时,对 HCl 的吸收率

万方数据

略有降低。H_2O 气体在 200 ~ 300℃ 时,会使 HCl 的吸收率提高,在 T > 400℃ 时,会降低 HCl 的吸收率。综合考虑,在 T 为 200 ~ 300℃ 时,这些因素对 HCl 吸收率影响比较小。

3 讨论

(1)垃圾焚烧烟气中 HCl 气体的干式净化效率受吸收剂种类、颗粒大小、用量、反应温度和烟气中 HCl 的浓度等因素影响。对于选定的吸收剂,降低吸收剂的颗粒大小,提高反应温度和延长吸收剂与烟气的接触时间,可以提高烟气 HCl 干式吸收效率。

(2)在反应温度为 200 ~ 300℃,烟气中 HCl 浓度为 150 mg/m^3 左右时,要使烟气中 HCl 的排放浓度低于 75 mg/m^3(国家标准),使用吸收剂 $Ca(OH)_2$、CaO、电石渣的用量应满足反应的摩尔比分别为接近 3、大于 4.5、接近 3,此时干式净化效率为 46% 以上。

参考文献

[1] GB18485 - 2001. 生活垃圾焚烧污染控制标准[S].
[2] (日)新井纪男. 燃烧生成物的发生与抑制技术[M]. 北京 科学出版社. 2001:234 ~ 235.

On the dry removal of HCl in waste cineration

WU Li, DENG Fu-sheng
(*Shenzhen Refuse Incineration And Mul - Treatment Plant*, *Shenzhen* 518029, *China*)

Abstract

The main influence factors and pattern of removal of gas HCl in flue gas are studied by using the test equipment system of dry fixed bed . The result indicates: the absorption efficiency and absorbent use will be improved if absorbent of proper mole rate and tiny absorbent are chosen. There is little influence of temperature on purification efficiency. The concentration of gas HCl (ρ_{HCl}) has significant influence on the efficiency of absorbent (η_{HCl}) . If ρ_{HCl} rises, the η_{HCl} will increases. The rate of usage of industrial alkalinity waste residue is bigger than that of purified chemical absorbent. When the discharged standard of HCl is 75 mg/m^3, dry removal method can be used to remove HCl in flue gas.

Key words: flue gas; dry removal of HCl; alkalinity absorbent

万方数据