

流化床中焚烧处理含氯有机废液 HCl 排放及脱除研究

李诗媛, 别如山, 王 珩

(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江省 哈尔滨市 150001)

Experimental Study on the Emission and Removal of HCl from Incineration of Chlorinated Waste Water in Fluidized Bed

LI Shi-yuan, BIE Ru-shan, WANG Heng

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang Province, China)

ABSTRACT: The emission and removal of HCl from incineration of organic waste water which contains $C_2H_3Cl_3O_2$ have been investigated at 773-1173K in a bubbling fluidized bed. Experimental results show that organic Cl-HCl conversion increases as temperature increasing, and organic Cl-HCl conversion nearly is not influenced by excess air ratio. The capacity of CaO for binding HCl has been studied. The sorption rate of HCl increases as Ca/Cl mole ratio increasing, and decreases as initial CaO particle size increasing. With the temperature increasing, the sorption rate of HCl increases, and at 873K, it reaches the maximum, and then decreases with increasing in temperature. At the same temperature, the sorption rate of HCl is very high at the start of the reaction, and gradually decreases as reaction time increases. The higher the concentration of organic Cl in the waste water is, the higher the concentration of HCl gas and the sorption rate of HCl.

KEY WORDS: Thermal power engineering; Organic waste water; Incineration; Removal of HCl; The sorption rate of HCl; Organic Cl-HCl conversion

摘要: 对在流化床中焚烧处理含三氯乙醛 ($C_2H_3Cl_3O_2$) 的有机废液, 在773~1173K的温度范围内, 进行了废液焚烧时HCl的排放特性及在床料中添加CaO脱除HCl气体的实验研究。实验研究表明随着温度的升高有机Cl-HCl转化率增大, 相同温度下, 随着过量空气系数 α 的增大有机Cl-HCl转化率变化不大。实验研究了Ca/Cl摩尔比、温度、时间、CaO颗粒粒径和废液中三氯乙醛浓度对HCl去除率的影响。结果表明随着Ca/Cl摩尔比的增大, HCl去除率增加; 当温度低于

873K时, 随着温度的升高HCl去除率增大, 873K时达到最大, 然后随着温度的继续升高HCl去除率呈急剧下降趋势; 同一温度下, 在反应的初始阶段, HCl气体的去除率非常高。随着反应的继续进行, HCl去除率相应地迅速下降直至最后趋于缓慢; 随着CaO颗粒粒径的减小, HCl去除率增大; 随着废液中三氯乙醛浓度的增高, 烟气中HCl浓度增加, HCl去除率增大。

关键词: 热能动力工程; 有机废液; 焚烧; 脱氯; HCl去除率; 有机Cl-HCl转化率

1 引言

焚烧法是处理高浓度含氯有机废液的有效方法, 发达国家已广泛采用焚烧法处理高浓度有机废液。近几年, 国内的有机废液焚烧技术也取得了很大的进展。哈尔滨工业大学能源与环境工程中心、浙江大学热能工程研究所和东南大学等高等院校研究机构对废液焚烧技术进行了一系列系统的研究, 取得了一些有价值的研究成果^[1-3]。

含氯有机物焚烧完全的产物为HCl和 Cl_2 ^[4-5]。研究表明无论在缺氧燃烧还是富氧燃烧情况下, HCl的排放均远高于 Cl_x 的排放。Booty M.R.等人的实验研究表明, 在缺氧情况下, HCl的排放浓度比 Cl_x 高5~8个数量级。因而, 对于含氯有机废液在流化床中焚烧有机氯转化为HCl的排放特性以及脱除酸性气体HCl的研究十分必要。

脱除HCl的吸收剂通常为 $Ca(OH)_2$ 、CaO、 $CaCO_3$ 和白云石等。实验研究绝大多数采用固定床反应器。实验的温度范围主要集中在600℃以下。Weinell^[6]

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (B0317)。

认为在固定床反应器中500~600℃之间Ca(OH)₂、CaO脱除HCl的能力最强。Petri^[7]研究认为使用低孔隙率的吸收剂或者在高温情况下脱除HCl的效果均不佳。郭小汾^[8]等研究结果表明钙化物脱氯的最佳温度为600~700℃。金余其^[9]等研究认为在小型流化床中钙基的脱氯效率随温度变化不大，但是CaCO₃的颗粒大小对氯的脱除效率影响较大。本文将进行流化床中焚烧含有机氯废液HCl的排放特性以及利用CaO脱除HCl的实验研究。

2 实验装置及测试仪器

实验采用高为1100mm，内径为32mm，外径为42mm的耐高温镍铬不锈钢管作为鼓泡流化床反应器，采用电加热装置。实验系统示意图见图1。温度由热电偶及温度控制器自动控制。流化空气来自于空气压缩机，经流量计后加热到150℃进入风室。鼓泡流化床的流化情况可以通过U形管压差计或者炉膛顶部的观察窗获得。采用兰格BT00-100M型蠕动泵向床内给液，给液量通过蠕动泵专用软管的内径和泵头转速控制，平均流量为60g/h。给液管为内径1mm的不锈钢管，给液点距布风板240mm。

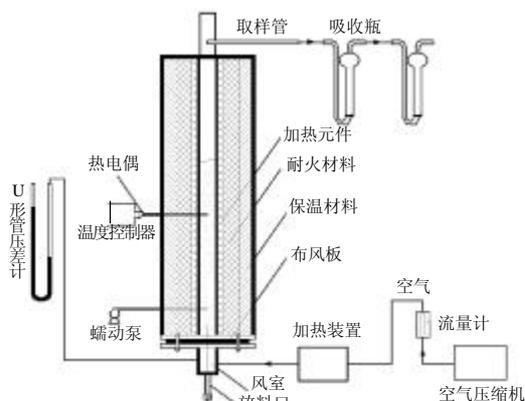


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

实验中取样点设在离布风板1000mm处。高温烟气经长200mm、外径为6mm的耐热不锈钢管引出，为了不使烟气中的水分凝结，取样管采用保温措施，保证HCl气体不被凝结。烟气经过多孔玻板吸收瓶，吸收其中的HCl气体，为减小误差，在实验中将焚烧产生的烟气全部通入吸收瓶进行吸收。吸收液是浓度为0.5mol/L的氢氧化钠溶液。吸收液中氯离子的浓度通过MIA-3型微机化多功能离子分析仪利用硝酸银电位滴定法确定。

实验中采用粒径范围为200~355μm的石英砂为床料。脱除HCl时采用CaO分析纯试剂作为吸收剂，

纯度为98%，粒径范围为200~355μm。实验时事先将CaO颗粒均匀混合在床料中，然后再将掺有CaO的床料加入到流化床中，以实现与含氯有机废液充分的均匀混合反应。

实验选用成分为三氯乙醛(C₂H₃Cl₃O₂)1%、乙醇21.66%、水77.34%的溶液来模拟含氯有机废液。除研究过量空气系数对HCl排放的影响实验外，其它实验均在空气流量为0.1m³/h，过量空气系数 α 为1.0下进行。

3 含三氯乙醛废液在流化床中焚烧HCl的排放特性

3.1 过量空气系数对HCl排放的影响

有机Cl-HCl转化率定义为
有机Cl-HCl转化率=

$$\frac{\text{实际排放的HCl的浓度}}{\text{假定三氯乙醛中所有Cl完全转化为HCl}} \times 100\% \quad (1)$$

废液从进入床内气化燃烧后到采气出口的平均停留时间约为4~6s(按表观速度计算)，流化数为3~7。图2为废液中有机Cl转化为HCl的转化率随过量空气系数的变化规律。

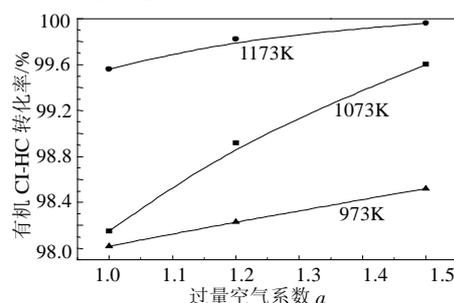


图2 有机Cl-HCl转化率与过量空气系数的关系
Fig. 2 Organic Cl-HCl conversion vs α at different temperature

从图中可以看出，相同温度下，随着过量空气系数 α 的增大含三氯乙醛废液焚烧有机Cl-HCl转化率略有增大，但增加量很小。原因是根据Bose和Senkan通过对氯代有机物的研究^[10]，三氯乙醛的氧化反应方程式为



从中可以得出随着过量空气系数的增大，即氧气的浓度增大，燃烧反应更加充分完全，因而HCl的生成量增多，所以导致有机Cl-HCl转化率稍有增大。

3.2 温度对HCl排放的影响

图3为废液中有机Cl转化为HCl的转化率随温度的变化规律。从图中可见，随着温度的升高有机Cl-HCl转化率增大。温度为773K时，有机Cl-HCl转化率仅为75%，温度超过873K后，有机Cl-HCl

转化率增大到98%以上。温度为1173K时,有机Cl-HCl转化率为99.96%。造成低温下有机Cl-HCl转化率较低的原因是有机物的氧化分解生成了一些不完全燃烧产物,导致有机Cl-HCl转化率较低^[11]。

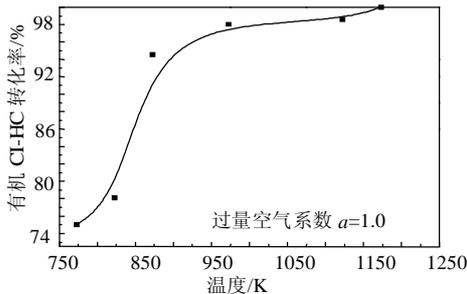


图3 有机Cl-HCl转化率与温度的关系

Fig. 3 Organic Cl-HCl conversion vs temperature

4 流化床中利用CaO脱除HCl气体的实验研究

4.1 两个定义

将分析纯CaO添加到流化床床料中,分别研究Ca/Cl摩尔比、温度、时间、CaO颗粒粒径和废液中三氯乙醛浓度对HCl去除率的影响。

HCl去除率定义为

HCl去除率 =

$$\left(1 - \frac{\text{加入CaO后HCl的排放浓度}}{\text{不加入CaO时HCl的排放浓度}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

CaO转化率定义为

CaO转化率 =

$$\frac{\text{参加反应完全转化为CaCl}_2\text{的CaO的质量}}{\text{加入的CaO的总质量}} \times 100\% \quad (4)$$

4.2 Ca/Cl摩尔比对脱除HCl气体的影响

Ca/Cl摩尔比分别取1、2、3.5、5、7。其中Ca/Cl摩尔比 = (CaO的添加质量 × 钙的含量 / 40.1) /

$$\frac{\text{(三氯乙醛的消耗量} \times \text{氯的含量)} / 35.5 \times \text{有机Cl-HCl转化率}}{\quad} \quad (5)$$

图4为温度在873K和973K下, Ca/Cl摩尔比对HCl去除率的影响关系曲线。从图中可以看出,在同一温度下,随着Ca/Cl摩尔比的增大, HCl去除率增加,但是当Ca/Cl摩尔比大于3.5以后, HCl去除率增加逐渐缓慢。原因是CaO与HCl的反应在开始阶段受化学反应控制,随着反应的进行, CaO颗粒的表面逐渐形成产物层,之后一段时间里受化学反应和产物层扩散共同控制,当所有的CaO颗粒表面被产物层覆盖后,该反应完全受产物层扩散控制。整个反应的速率与HCl气体在产物层中的扩散速率关系

较大,与CaO的质量关系相对较小,所以进一步增大CaO的用量, HCl的去除率呈缓慢增加趋势, CaO的转化率逐渐降低^[12-13]。

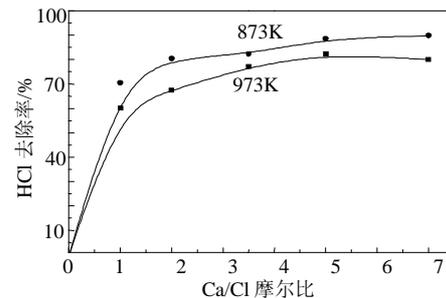
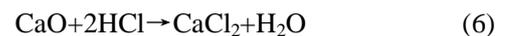


图4 HCl去除率与Ca/Cl摩尔比的关系

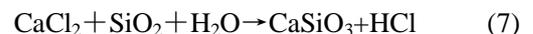
Fig. 4 The sorption rate of HCl vs Ca/Cl at different temperature

4.3 温度对脱除HCl气体的影响

由图4可知,当Ca/Cl摩尔比大于3.5时, Ca/Cl摩尔比对HCl去除率的影响已经不明显,所以在以下实验中Ca/Cl摩尔比均取3.5。图5是温度在773~1173K范围内, HCl去除率的变化规律。从图中可以看出,随着温度的升高HCl去除率增大, 873K时达到最大,然后随着温度的继续升高HCl去除率呈急剧下降趋势。这是因为CaO与HCl的反应在温度高于600℃下反应在相当长的一段时间里受化学反应和产物层扩散共同控制^[12],但其反应为放热反应



一方面随温度升高向逆反应方向进行,导致HCl去除率降低;另一方面焚烧的废液含大量的水分,在床料石英砂(主要成分为SiO₂)的作用下加速了逆反应的进行,因而CaO转化率降低^[13]。SiO₂、H₂O与CaCl₂之间的反应为



在实际以煤为辅助燃料的流化床焚烧炉中,由于煤灰中含有SiO₂,所以在实际操作温度下加入石灰石脱除HCl气体, HCl去除率很低,原因与此相同。

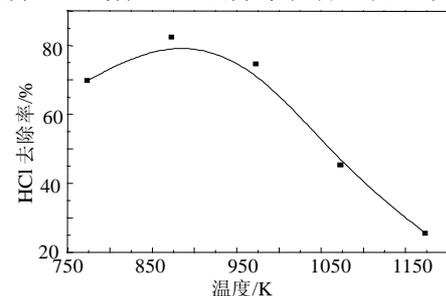


图5 HCl去除率与温度的关系

Fig. 5 The sorption rate of HCl vs temperature

4.4 HCl去除率随时间的变化规律

图6、图7为温度分别在873K、973K和1073K下

CaO转化率和HCl去除率随时间的变化规律。从图中可以看出，同一温度下，在反应的初始阶段，CaO转化为CaCl₂的转化率随着时间迅速增加。此时，HCl气体的去除率非常高。随着反应的继续进行，CaO的转化率随时间增加的趋势逐渐变缓，HCl去除率也相应地迅速下降。当反应到1200s后，CaO转化率随时间缓慢地呈线性增加，但是曲线的斜率比反应初始阶段明显减小，相应地HCl去除率的变化也趋于缓慢。这是由于在反应的初始阶段，产物层尚未完全生成，整个反应完全受化学反应控制，反应速度较快，但是当反应一段时间后，产物层逐渐形

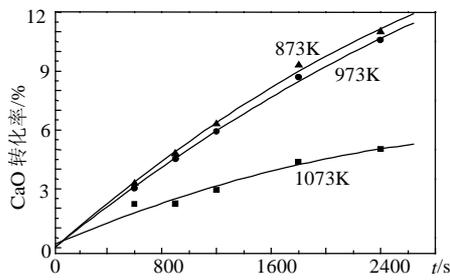


图6 CaO转化率随时间的变化规律

Fig. 6 CaO conversion vs time at different temperature

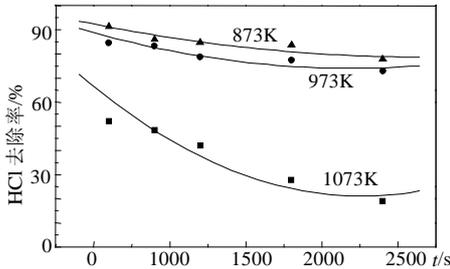


图7 HCl去除率随时间的变化规律

Fig. 7 The sorption rate of HCl vs time at different temperature

成，HCl气体通过产物层的扩散阻力越来越大，使得反应逐渐受化学反应和产物层扩散共同控制，从而导致CaO转化率的增加逐渐趋于缓慢，同时HCl去除率也相应逐渐减小并且减小速度趋于缓慢^[13]。

4.5 CaO颗粒粒径对HCl去除率的影响

本实验选用4种粒径范围的分析纯CaO颗粒分别在873K和973K下，反应1200s得出HCl去除率随CaO粒径大小的变化规律。CaO的4种粒径范围分别为：90~200 μm 、200~355 μm 、355~500 μm 、500~630 μm 。

图8为HCl去除率随CaO颗粒粒径的变化规律。从图中可以看出，同一温度下，随着CaO颗粒粒径的减小HCl去除率增大。原因在于CaO颗粒越小，单位质量的CaO所能够提供的反应面积就越大。而且，

在同一转化率下，粒径增大，产物层厚度增大，气体通过产物层的扩散阻力增大，因此CaO转化率便减小，相应地HCl去除率也降低。

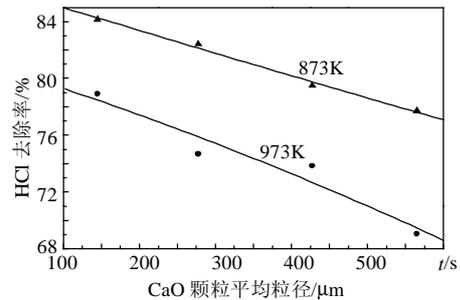


图8 HCl去除率随CaO颗粒粒径的变化规律

Fig. 8 The sorption rate of HCl vs CaO initial particle size at different temperature

4.6 废液中三氯乙醛 (C₂H₃Cl₃O₂) 浓度对HCl去除率的影响

本实验选用含不同浓度三氯乙醛废液在 973K 下进行实验，其中废液中三氯乙醛的浓度分别为 1%、2% 和 3%。图 9、10 分别为 HCl 去除率和 HCl 最终排放浓度随废液中三氯乙醛浓度的变化规律。

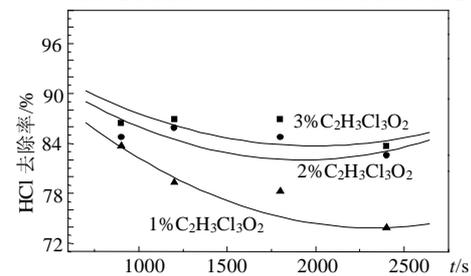


图9 HCl去除率随废液中三氯乙醛浓度的变化规律

Fig.9 The sorption rate of HCl vs time at different concentration of C₂H₃Cl₃O₂

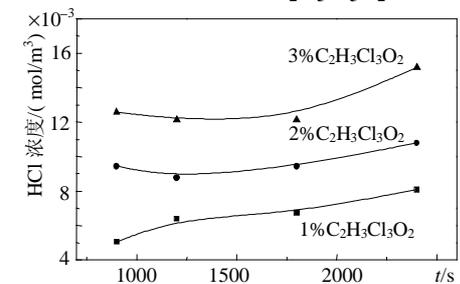


图10 HCl最终排放浓度随废液中三氯乙醛浓度的变化规律

Fig. 10 The concentration of gaseous HCl vs time at different concentration of C₂H₃Cl₃O₂

从图中可以看出，在相同Ca/Cl摩尔比下，随着废液中三氯乙醛浓度的增大，HCl去除率升高，HCl最终排放浓度相应增大。原因是废液中三氯乙醛浓度增大，相应地焚烧产生的HCl浓度便增大，化学反应和产物层扩散的速率都相应加快，因此CaO转化率增大，导致HCl去除率升高。由于CaO与HCl之间的气固化学反应速率 $v = kC_{\text{HCl}}^2$ ，但是该反应只

在反应的开始阶段受化学反应控制, 然后便受化学反应和产物层扩散共同控制, 所以整个反应的速率不与HCl浓度的平方成正比, 因而导致HCl去除率增加量较小, HCl最终排放浓度呈增大趋势。

5 结论

含三氯乙醛废液在流化床中焚烧HCl排放特性实验研究得出, 随着温度的升高有机Cl-HCl转化率增大, 温度为773K时, 有机Cl-HCl转化率仅为75%, 当温度超过873K后, 有机Cl-HCl转化率增大到98%以上。在相同温度下, 随着过量空气系数 a 的增大有机Cl-HCl转化率稍有增大, 但增大量很小。

流化床中利用CaO脱除HCl气体的实验研究得出如下结论:

(1) 随着Ca/Cl摩尔比的增大, HCl去除率增加, 当Ca/Cl摩尔比大于3.5以后, HCl去除率增加逐渐趋于缓慢。

(2) 随着温度的升高HCl去除率增大, 873K时达到最大, 然后随着温度的继续升高HCl去除率呈急剧下降趋势。

(3) 同一温度下, 在反应的初始阶段, CaO转化率随着时间迅速增加, 此时, HCl气体的去除率非常高。随着反应的继续进行, CaO的转化率随时间增加的趋势逐渐变缓, HCl去除率也相应地迅速下降。当反应到1200s后, HCl去除率的变化趋于缓慢。

(4) 同一温度下, 随着CaO颗粒粒径的减小HCl去除率增大。

(5) 随着废液中三氯乙醛浓度的增大, 烟气中HCl浓度增高, 在相同Ca/Cl摩尔比下, HCl去除率随之增大, HCl排放浓度也相应增加。

致谢

本文承哈尔滨工业大学跨学科交叉性研究基金项目(HIT.MD2001.15)资助, 特此致谢。

参考文献

- [1] 别如山, 杨励丹, 李季, 等. 国内外有机废液的焚烧处理技术[J]. 化工环保, 1999, 19(3): 148-154.
Bie rushan, Yang Lidan, Li Ji, et al. Incineration technology for waste organic liquor at home and abroad[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1999, 19(3): 148-154.
- [2] 别如山, 樊庆铎, 梁志华, 等. 流化床焚烧技术在处理实验室有机废液中的应用[J]. 动力工程, 2003, 23 (5): 2717-2720.
Bie Rushan, Fan Qingxin, Liang Zhihua, et al. Research on fluidized bed incineration technology treating organic waste liquid from laboratory and application[J]. Power Engineering, 2003, 23 (5): 2717-2720.
- [3] 吕宏俊, 李晓东, 严建华, 等. 有机废液焚烧处理的几个关键问题研究[J]. 电站系统工程, 2004, 20 (4): 9-12.
Lü Hongjun, Li Xiaodong, Yan Jianhua, et al. Study on several key issues in incineration of organic wastewater[J]. Power System Engineering, 2004, 20 (4): 9-12.
- [4] Booty M R, Bozzelli J W, Ho W P, et al. Simulation of a three-stage chlorocarbon incinerator through the use of a detailed reaction mechanism: chlorine to hydrogen mole ratios below 0.15 [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29 (12): 3059-3063.
- [5] 蒋旭光, 李香排, 池涌, 等. 流化床中典型垃圾组分与煤混烧时HCl排放和脱除研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24 (8): 210-214.
Jiang Xuguang, Li Xiangpai, Chi Yong, et al. Experimental study of emission of HCl on incinerating of typical MSW components and coal in fluidized bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24 (8): 210-214.
- [6] Weinell C E, Jensen P I, Dam J K, et al. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: kinetics and sorption capacity [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31(1): 164-171.
- [7] Petrini S, Eklund H, Bjerle I. HCl-Absorption durch Kalkstein [J]. Aufbereitungstechnik 1979, 20(6): 309-311.
- [8] 郭小汾, 杨雪莲, 李海滨. 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.
Guo Xiaofen, Yang Xuelian, Li Haibin. Study on the kinetics of hydrochloric acid removal by calcium compound[J]. China Environmental Science, 2000, 20 (3): 211-214.
- [9] 金余其, 徐旭, 李威武, 等. 城市垃圾焚烧HCl排放与脱除试验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7 (4): 270-273.
Jin Yuqi, Xu Xu, Li Weiwu, et al. Experimental research on emission and capture of HCl in MSW incineration[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2001, 7 (4): 270-273.
- [10] Bose D S M, Senkan. On the combustion of chlorinated hydrocarbons-trichloroethylene[J]. Combustion Science and Technology, 1983, 35(n1-14): 187.
- [11] 别如山, 李鑫, 杨励丹, 等. 含氯有机废水在流化床中焚烧HCl生成与控制的实验研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4): 394-399.
Bie Rushan, Li Xin, Yang Lidan, et al. Experimental study on the formation and control of hcl from incineration of chlorinated waste in fluidized bed[J]. ACTA Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(4): 394-399.
- [12] 李诗媛. 实验室产生的含氯有机废液在流化床中焚烧处理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001.
Li Shiyuan. Study of chlorinated organic waste water from lab in fluidized bed[J]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2001.
- [13] Rushan Bie, Shiyuan Li, Lidan Yang. Reaction mechanism of CaO with HCl in incineration of wastewater in fluidized bed[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60 (3): 609-616.

收稿日期: 2005-08-23。

作者简介:

李诗媛 (1979-), 女, 博士研究生, 研究方向为有机废液与生活垃圾的洁净焚烧处理;

别如山 (1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为有机废液与生活垃圾的洁净焚烧处理。

(编辑 贾瑞君)