文章编号: 0253-2409(2014)05-0560-07

电石渣在煅烧/氯化反应中的 HCl 脱除特性研究

谢 辛,李英杰

(山东大学能源与动力工程学院,山东济南 250061)

摘 要:采用钙基废弃物——电石渣煅烧后脱除 HCl。在煅烧/氯化反应器上研究脱氯反应温度、HCl体积分数、颗粒粒径和 煅烧温度对电石渣脱氯性能的影响。结果表明,电石渣在 700 ℃时取得最高氯化转化率;脱氯反应温度高于 650 ℃后,电石渣 氯化转化率均高于石灰石,电石渣高温脱氯更有优势。电石渣氯化转化率随反应气氛中 HCl体积分数提高呈线性增长。随 电石渣颗粒粒径增大,氯化转化率缓慢降低。高于 900 ℃的煅烧温度不利于电石渣脱除 HCl。煅烧后电石渣分布在 2~10 nm 的孔隙较多,氯化后分布在此孔径范围内的孔容和孔面积分别降低了 56.2% 和 62.2%,2~10 nm 孔隙是煅烧后电石渣吸收 HCl 的主要区域。

关键词:电石渣;煅烧反应;氯化反应;HCl脱除 中图分类号:X511 文献标识码:A

HCl removal characteristics of carbide slag in a calcination/chlorination reactor

XIE Xin, LI Ying-jie

(School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The carbide slag as a calcium-based waste was calcined and used to remove HCl. The effects of HCl removal reaction temperature, HCl volume fraction, particle size and calcination temperature on the dechlorination performance of carbide slag were examined in a calcination/chlorination reactor. The results show that the carbide slag has the highest chlorination conversion at 700 °C, and has higher chlorination conversions than limestone at the temperature above 650 °C. It indicates that the carbide slag has a better dechlorination performance at higher temperature. The chlorination conversion of carbide slag rises linearly with the increasing of HCl volume fraction. As the particle size increases, the chlorination conversion decreases slowly. The calcination temperature above 900 °C is adverse to the HCl removal by carbide slag. The calcined carbide slag possesses more pores in the range of 2 ~ 10 nm. And after chlorination, the volume and area of pores in 2 ~ 10 nm drop by 56. 2% and 62. 2%, respectively. The pores in 2 ~ 10 nm may be the dominating area for the calcined carbide slag to absorb HCl.

Key words: carbide slag; calcination reaction; chlorination reaction; HCl removal

随着煤等化石能源供应的日趋紧张,生物质、垃圾衍生燃料(RDF)以及医疗废物的燃烧和气化发电技术受到了广泛关注。这些燃料中氯含量较高^[1,2],在燃烧或气化时大部分 Cl 元素转化为HCl^[3~5]。作为继 SO₂、NO_x 后的第三大酸性污染源,HCl 不仅严重危害人类健康,形成酸雨破坏环境,还会导致设备严重腐蚀,危及电站安全性和经济性^[6]。

由于钙基吸收剂(石灰石、白云石等)来源广、 成本低,且具有一定脱氯能力,故考虑经济性和现实 情况,钙基脱氯剂是较为常见的选择^[6]。钙基吸收 剂脱除 HCl 的过程一般分为以下两个步骤:

煅烧反应:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$
 (1)

Ca(OH)₂→CaO+H₂O (2) 氯化反应:

$$CaO+2HCl \rightarrow CaCl_2+H_2O \tag{3}$$

Weinell 等^[7]在 60~1000 ℃发现,Ca(OH)₂的 氯化转化率高于 CaCO₃。郭小汾等^[8,9]和卿山 等^[10]研究发现,在 Ca(OH)₂、CaO 和 CaCO₃这三种 钙基吸收剂中,Ca(OH)₂脱氯效果最好。Partanen 等^[11]发现,850 ℃煅烧后白云石氯化转化率高于石 灰石。Sun 等^[12]认为,石灰石的脱氯性能不高,煅 烧沉淀碳酸钙在最佳温度下脱氯反应速率几乎是煅 烧石灰石的1.5倍。Shemwell 等^[13]研究了甲酸钙、 醋酸钙镁和丙酸钙三种有机钙的脱氯性能,结果表 明,在高温(800~1000 ℃)下有机钙的 HCl 脱除性 能明显高于 CaO 和 CaCO₃;700 ℃下有机钙的脱氯

收稿日期: 2013-11-25;修回日期: 2014-01-12。

基金项目:国家自然科学基金(51376003);山东大学自主创新基金(2012TS053)。

联系作者:李英杰,副教授,博士,主要从事 CO2 捕集、燃烧和污染物控制方面的研究。E-mail: liyj@ sdu. edu. cn。

性能与 CaO 和 CaCO₃相当,600 ℃下反而低于 CaO。 因此,有机钙可用于高温下脱氯,但与常用钙基吸收 剂相比成本太高。钙基吸收剂脱除 HCI 的性能受 温度影响较大,存在最佳温度。蒋旭光等[14]认为, 钙基吸收剂的脱氯效率随温度升高而增大,在 700 ℃左右达到最大值。Weinell 等^[7] 和 Chyang 等^[15]发现,钙基吸收剂脱除 HCl 的最佳反应温度在 500~650℃。Wang 等^[16]认为,温度过高会引起吸 收剂脱氯性能急剧降低。Partanen 等^[11]和 Chyang 等^[15]实验发现,CaO 粒径越小,氯化转化率越高;但 Weinell 等^[7]认为,吸收剂吸收 HCl 能力基本不受 粒径影响。CO,存在会使 CaO 形成 CaCO,,产物层 扩散阻力较大,阻止 CaO 与 HCl 接触,降低脱氯性 能^[17]。反应气氛中水蒸气和 SO,对钙基吸收剂脱 氯性能的影响尚未形成一致结论^[18~21]。目前,石灰 石等常用钙基吸收剂脱氯性能相对较差,钙资源消 耗较多. 目高温下(>650 ℃) 脱氯效率明显下降。

电石渣是电石(CaC_2)水解生产乙炔(C_2H_2)过 程中产生的工业废弃物,其主要成分为 $Ca(OH)_2$ 。 据估算,每座氯碱厂一年平均排放9×10⁵~ 1.14×10⁶ t电石渣^[22]。若采用电石渣脱除 HCl,既 可以循环利用钙基废弃物,又能避免开采石灰石矿 山而带来的生态破坏。吴立等^[23]研究了电石渣在 200~300℃的低温脱氯特性,但目前关于电石渣中 温、高温(>500℃)脱氯的报道较少。电石渣与石灰 石的煅烧产物在微观结构上存在较大差异^[24],且电 石渣中含有较多杂质,例如 Al,可能增强 CaO 抗烧 结性能^[25]。这些差异可能导致电石渣脱氯性能与 石灰石不同。因此,有必要研究电石渣在中温、高温 下的 HCl 脱除特性。实验研究了电石渣煅烧/氯化 过程中的 HCl 脱除特性,并与石灰石进行对比。

1 实验部分

1.1 实验样品

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)对电石渣和石 灰石进行分析,结果见表 1。所用吸收剂颗粒粒径 一般小于 0.125 mm,在研究电石渣颗粒粒径对脱氯 性能影响时,粒径采用三个范围:<0.125 mm、0.125 ~0.28 mm、0.280~0.45 mm。

	表 1 电石渣和石灰石的化学成分组成
hle 1	Chemical components of carbide slag and li

Commonweat	Content w/%								
Component	CaO	MgO	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na ₂ O	Ti ₂ O	others	LOI *
Carbide slag	71.09	0.09	2.51	1.96	0.16	0.02	0.04	1.28	22.85
Limestone	52.08	1.32	3.32	0.53	0.03	0.02	-	0.47	42.23

*: loss on ignition

1.2 常压煅烧/氯化反应器系统

电石渣和石灰石的氯化实验在常压煅烧/氯化 反应器上进行,该系统包括煅烧反应器和氯化反应 器,可分别精确控制温度,其示意图见图1。





Figure 1 Schematic of the calcination/chlorination system

盛有样品(200 mg)的瓷舟首先在煅烧反应器 中充分煅烧,再进入氯化反应器中吸收 HCl。煅烧 温度为 850 ~ 950 ℃, 煅烧气氛为纯 N_2 ; CaO 和 HCl 反应温度为 500 ~ 900 ℃, 氯化气氛中 HCl 体积分数 为 0.05% ~ 0.30% (平衡气为 N_2)。反应气体通过 流量计进入反应器。样品煅烧 10 min 后全部分解 为 CaO, 因此, 煅烧时间选择为 10 min。样品煅烧和 氯化后的质量采用电子天平 (Mettler Toledo-XS105DU, 精度 0.1 mg) 测量, 通过氯化反应前后的 质量变化计算样品氯化转化率, 如式(4) 所示:

$$x_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{chl}}(t) - m_{\text{cal}}}{m_0 w} \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCl}_2} - M_{\text{CaO}}}$$
(4)

式中, x_{CaCl_2} 为样品氯化转化率; m_0 为吸收剂初 始质量,mg;w 为初始样品中 CaO 含量,%; m_{cal} 为样 品完全煅烧后质量,mg;t 为氯化时间,min; $m_{chl}(t)$ 为煅烧样品氯化t后的质量,mg; M_{CaO} 和 M_{CaCl_2} 分别 为 CaO 和 CaCl_2的摩尔质量, g/mol_o

1.3 微观结构分析

从煅烧/氯化反应器中对煅烧电石渣和石灰石

以及氯化电石渣分别取样。用电子扫描显微镜 (SEM, SUPRATM 55)观察样品的表观形貌,并进 行能谱分析(EDS, oxford INCA sight X)检测表面 元素。利用氮吸附仪(Micromeritics ASAP 2020)分 析样品孔分布特性,比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算,比孔容和孔面积采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对电石渣脱氯性能的影响

Wang 等^[26]认为,钙基吸收剂的脱氯过程初期 为化学反应控制的快速反应阶段,随反应进行进入 受产物层扩散控制的慢速反应阶段。图2为反应温 度对电石渣和石灰石煅烧后脱氯的影响,煅烧温度 850 ℃, HCl 体积分数 0.15%。由图 2(a)、图 2(b) 可知,不同温度下随时间延长到 60 min 过程中,电 石渣和石灰石的氯化转化率几乎呈线性增长,说明 吸收剂脱氯反应一直处于快速阶段,与相关研究结 果^[6,11,26]一致。电石渣和石灰石的 *x*_{CaCl2}随温度变化 而存在差异,两种吸收剂均存在最佳温度范围。图 3 对比了电石渣和石灰石在不同温度下经过60 min 氯化反应后的 *x*_{CaCl2},发现电石渣最佳反应温度为 700 ℃,而石灰石最佳反应温度为 650 ℃;在 650 ~ 900 ℃电石渣的 *x*_{CaCl2}差距不大,且均高于石灰石;从 最佳反应温度升高到 900 ℃,石灰石的氯化转化率 降低了 13.1%,而电石渣只下降了 9.8%。这表明 电石渣比石灰石更适合在高温下脱除 HCl,例如在 循环流化床锅炉中使用电石渣脱氯。









and limestone chlorination for 60 min at different temperatures

2.2 反应气氛中 HCl 体积分数对电石渣脱氯性能 的影响

图4为HCl体积分数对电石渣脱氯的影响,煅

烧温度为850℃,脱氯反应温度为700℃。由图4 (a)可知,HCl体积分数对电石渣的脱氯性能有较 大影响。时间延长到60min过程中,不同HCl体积 分数时电石渣脱氯均处于快速阶段;氯化转化率随 HCl体积分数提高而增加。当HCl体积分数从 0.05%增加到0.30%时,*x*_{CaCl2}提高了2.42倍。图4 (b)显示了经过60min氯化反应后电石渣在不同 HCl浓度下的脱氯性能,*x*_{CaCl2}与HCl体积分数近似 成线性关系,拟合为下式:

$$x_{\text{CaCl}_2} = a + b\varphi_{\text{HCl}} \tag{5}$$

式中, *φ*_{HCl}为反应气氛中的 HCl 体积分数, %; *a* 和 *b* 为拟合常数, 分别为 0.028 7 和 1.008 3。

郭小汾等^[8]发现,随 HCl 浓度增大,石灰石煅 烧产物 CaO 的氯化反应速率明显提高,脱氯速率与 HCl 浓度成正比。这表明,HCl 体积分数对电石渣 氯化性能的影响与石灰石类似。





2.3 颗粒粒径对电石渣脱氯性能的影响

图 5 为电石渣颗粒粒径对其脱氯性能的影响, 煅烧温度为 850 °C,脱氯反应温度为 700 °C,HCl体 积分数为 0.15%。由图 5 可知,随电石渣颗粒粒径 的增加,其氯化转化率略有减小;粒径较小的电石渣 能够取得更大 x_{CaCl_2} ,但与大颗粒电石渣相比,提高效 果并不明显。例如,经过 60 min 氯化反应后粒径小 于0.125 mm的电石渣 x_{CaCl_2} 仅比 0.28 ~0.45 mm 时提 高了 8.7%。这表明,颗粒粒径对电石渣的氯化性能 影响不大,原因可能是粒径仅在初始反应阶段影响 氯化反应,由于反应时间较长(20~60 min),故颗粒 内部的扩散阻力对电石渣脱氯反应影响较小。



2.4 煅烧温度对电石渣脱氯性能的影响

为了考虑在循环流化床燃烧中使用电石渣脱除 HCl,所以煅烧温度选择为850~950℃。煅烧温度 对电石渣脱氯性能的影响见图6。图6中脱氯反应 温度为 700 ℃, HCl 体积分数为 0.15%。电石渣在 不同温度煅烧后, 在最佳反应温度 700 ℃下脱除 HCl。由图 6 可知, 电石渣的 x_{CaCl_2} 随煅烧温度升高 而略有降低, 例如, 煅烧温度由 850 ℃ 升高到 950 ℃, 电石渣60 min后的 x_{CaCl_2} 降低了 12.3%。较 高煅烧温度有利于电石渣分解成 CaO, 但过高温度 会加剧电石渣的烧结^[22],烧结会导致电石渣煅烧得 到的 CaO 孔隙减少, 这对于 HCl 的脱除是不利的。 为了保证电石渣具有较好的脱氯性能, 煅烧温度应 低于 900 ℃。



on dechlorination performance of carbide slag

2.5 微观结构分析

煅烧后石灰石和电石渣的微观形貌见图 7(a)、 图 7(b),图 7(c)为煅烧电石渣氯化 60 min 后的 SEM 照片,煅烧温度为 850 ℃,脱氯反应温度为 700 ℃,HCl体积分数为 0.15%。由图 7 可知,与煅 烧石灰石相比,煅烧电石渣孔隙更加丰富,大部分孔 隙孔径小于 200 nm, 而且孔隙之间的连通性较好, 为吸收 HCl 提供了充足扩散通道和反应场所, 因此, 电石渣的氯化性能更好。氯化后的电石渣颗粒 出现明显团聚现象, 表面孔隙堵塞明显, 200 nm 以 下孔隙显著减少。吸收剂的表面孔隙被氯化产物堵塞。对图7(c)矩形区域进行 EDS 分析,结果见图 8。由图 8 可知,该区域有较高 Cl 元素分布,表明有 CaCl₂ 生成。



图 7 煅烧石灰石和电石渣及氯化后的 SEM 照片 Figure 7 SEM images of calcined limestone, calcined carbide slag and chlorinated carbide slag (a): calcined limestone; (b): calcined carbide slag; (c): chlorinated carbide slag



氯化 60 min 后的比表面积和比孔容, 煅烧温度 850 ℃, HCl体积分数0.15%。由表2可知, 氯化后 电石渣比表面积和比孔容分别下降了 37.6% 和 31.3%。图9为煅烧石灰石、煅烧电石渣和煅烧电 石渣氯化后的孔分布特性。

表 2 电石渣在煅烧/氯化反应中的比表面积和比孔容 Table 2 Surface areas and pore

volumes of carbide slag by calcination/chlorination reactions

Comula	Surface area	Pore volume		
Sample	$A / (\mathbf{m}^2 \cdot \mathbf{g}^{-1})$	$v / (\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1})$		
Calcined carbide slag	10.265	0.048		
Chlorinated carbide slag	6.401	0.033		



图 9 石灰石与电石渣的孔容和孔面积分布 Figure 9 Pore volume and area distributions of limestone and carbide slag (a); pore volume distribution; (b); pore area distribution

由图9可知,煅烧电石渣在10~150 nm的孔容 和孔面积低于煅烧石灰石,但在2~10 nm的孔容和 孔面积更大。如图9(a)所示,煅烧电石渣氯化后 2~10 nm孔容明显减少,10~150 nm则变化不大。 煅烧电石渣氯化后 2~10 nm 的孔容减少了56.2%, 而 10~150 nm 的孔容只减少了 8.4%。煅烧电石 渣在 2~10 nm 的孔面积占有相当大的比例,氯化后 这部分孔面积的降低比例高达 62.2%。因此,电石 渣吸收 HCl 的主要场所可能是 2~10 nm 的孔隙。

3 结 论

反应温度对钙基废弃物的脱氯性能有较大影响。电石渣最佳脱氯反应温度为 700 ℃;在 650 ~ 900 ℃电石渣氯化转化率差距不大,均高于石灰石, 比石灰石更适合在高温下脱除 HCl。

电石渣氯化转化率随反应气氛中 HCI 体积分数提高而增加,氯化转化率与 HCI 体积分数成线性 关系。随电石渣粒径增大,氯化转化率略有减小。 随煅烧温度升高电石渣氯化转化率略有降低,煅烧 温度应低于900℃。

2~10 nm 的孔隙是电石渣吸收 HCl 的主要区域。与煅烧石灰石相比,煅烧电石渣 2~10 nm 的孔 容和孔面积明显较高,这是电石渣具有更高氯化性能的原因。

采用钙基废弃物电石渣脱除 HCl,可以循环利 用钙基废弃物,避免开采石灰石矿山而带来的生态 破坏,具有较好前景。

参考文献

- [1] CORELLA J, TOLEDO J M, MOLINA G. Performance of CaO and MgO for the hot gas clean up in gasification of a chlorine-containing (RDF) feedstock[J]. Bioresour Technol, 2008, 99(16): 7539-7544.
- [2] 李晓东,杨忠灿,陆胜勇,严建华,倪明江. 城市生活垃圾氯含量测定方法的研究[J]. 燃料化学学报,2002,30(6):563-568.
 (LI Xiao-dong, YANG Zhong-can, LU Sheng-yong, YAN Jian-hua, NI Ming-jiang. Study on determination methods for chlorine content in municipal solid waste (MSW)[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(6):563-568.)
- [3] EINVALL J, PARSLAND C, BENITO P, BASILE F, BRANDIN J. High temperature water-gas shift step in the production of clean hydrogen rich synthesis gas from gasified biomass[J]. Biomass Bioenergy, 2011, **35**(S1): S123-S131.
- [4] 余春江,骆仲泱,张文楠,方梦祥,周劲松,岑可法.碱金属及相关无机元素在生物质热解中的转化析出[J].燃料化学学报,2000,28 (5):420-425.

(YU Chun-jiang, LUO Zhong-yang, ZHANG Wen-nan, FANG Meng-xiang, ZHOU Jin-song, CEN Ke-fa. Norganic material emission during biomass pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, **28**(5): 420-425.)

- [5] 蒋旭光,李香排,池涌,严建华.木屑焚烧过程中氯化氢排放特性研究[J]. 燃料化学学报,2004,32(3):307-311.
 (JIANG Xu-guang, LI Xiang-pai, CHI Yong, YAN Jian-hua. Emission characters of HCl during sawdust incineration[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(3):307-311.)
- [6] 李香排, 蒋旭光, 李琦, 池涌, 严建华. 钙基脱氯剂固定床脱氯动力学模型[J]. 化工学报, 2004, 55(8): 1280-1284.
 (LI Xiang-pai, JIANG Xu-guang, LI Qi, CHI Yong, YAN Jian-hua. Kinetic model of dechlorination of Ca-based sorbents in fixed-bed[J].
 Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2004, 55(8): 1280-1284.)
- [7] WEINELL C E, JENSEN P I, JOHANSEN K D, LIVBJERG H. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: Kinetics and sorption capacity[J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(1): 164-171.
- [8] 郭小汾,杨雪莲,李海滨,陈勇,谢克昌. 钙化物对 HCl 的脱除动力学研究[J]. 中国环境科学,2000,20(3):212-214.
 (GUO Xiao-fen, YANG Xue-lian, LI Hai-bin, CHEN Yong, XIE Ke-chang. Study on the kinetics of hydrochloric acid removal by calcium compound[J]. China Environmental Science, 2000, 20(3):212-214.)
- [9] 郭小汾,杨雪莲,李海滨,陈勇,李凡,谢克昌. 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. (GUO Xiao-fen, YANG Xue-lian, LI Hai-bin, CHEN Yong, LI Fan, XIE Ke-chang. The characteristic of chlorine removal by calcium[J]. Journal of Environmental Sciences, 2000, 20(6):776-780.)
- [10] 卿山,王华,何屏,吕国强. 医疗废物焚烧过程中脱氯机理和试验[J]. 环境工程,2007,25(3):66-70.
 (QING Shan, WANG Hua, HE Ping, LV Guo-qiang. Dechloridization mechanism and experiment in incineration process of medical wastes
 [J]. Environmental Engineering, 2007, 25(3):66-70.)
- [11] PARTANEN J, BACKMAN P, BACKMAN R, HUPA M. Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part I: The effects of temperature, gas atmosphere and absorbent quality[J]. Fuel, 2005, 84(12/13): 1664-1673.
- [12] SUN Z C, YU F C, LI F X, LI S G, FAN L S. Experimental study of HCl capture using CaO sorbents: Activation, deactivation, reactivation, and ionic transfer mechanism[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(10): 6034-6043.
- [13] SHEMWELL B, LEVENDIS Y A, SIMONS G A. Laboratory study on the high-temperature capture of HCl gas by dry-injection of calciumbased sorbents[J]. Chemosphere, 2001, 42(5/7): 785-796.
- [14] 蒋旭光,李琦,李香排,严建华,池涌. 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.

(JIANG Xu-guang, LI Qi, LI Xiang-pai, YAN Jian-hua, CHI Yong. Chloride of emission control by calcium-based and magnesium-based sorbents during coal combustion [J]. Journal of China Coal Society, 2003, 28(6): 626-630.)

- [15] CHYANG C S, HAN Y L, ZHONG Z C. Study of HCl absorption by CaO at high temperature [J]. Energy Fuels, 2009, 23(8): 3948-3953.
- [16] WANG Z Q, HUANG H T, LI H B, WU C Z, CHEN Y. HCl formation from RDF pyrolysis and combustion in a spouting-moving bed reactor[J]. Energy Fuels, 2002, 16(3): 608-614.
- [17] CHIN T, YAN R, LIANG D T. Study of the reaction of lime with HCl under simulated flue gas conditions using X-ray diffraction characterization and thermodynamic prediction [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(23): 8730-8738.
- [18] MATSUKATA M, TAKEDA K, MIYATANI T, UEYAMA K. Simultaneous chlorination and sulphation of calcined limestone[J]. Chem

Eng Sci, 1996, **51**(11): 2529-2534.

- [19] FONSECA A M, ORFAO J J, SALCEDO R L. Kinetic modeling of the reaction of HCl and solid lime at low temperatures [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(12): 4570-4576.
- [20] PARTANEN J, BACKMAN P, BACKMAN R, HUPA M. Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part III: Simultaneous absorption with SO₂[J]. Fuel, 2005, 84(12/13): 1685-1694.
- [21] NIMMO W, PATSIAS A A, HALL W J, WILLIAMS P T. Characterization of a process for the in-furnace reduction of NO_x , SO_2 , and HCl by carboxylic salts of calcium[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, **44**(12): 4484-4494.
- [22] LI Y J, SUN R Y, LIU C T, LIU H L, LU C M. CO₂ capture by carbide slag from chlor-alkali plant in calcination/carbonation cycles[J]. Int J Greenh Gas Control, 2012, 9: 117-123.
- [23] 吴立,邓福生. 垃圾焚烧烟气中氯化氢的干法去除研究[J]. 资源调查与环境, 2005, 26(3): 214-219.
 (WU Li, DENG Fu-sheng. Study on the dry removal of HCl in flue gas in waste cinerator[J]. Resources Survey & Environment, 2005, 26 (3): 214-219.)
- [24] CHENG J, ZHOU J H, LIU J Z, CAO X Y, CEN K F. Physicochemical characterizations and desulfurization properties in coal combustion of three calcium and sodium industrial wastes [J]. Energy Fuels, 2009, 23(5): 2506-2516.
- [25] WU S F, LI Q H, KIM J N, YI K B. Properties of a nano-CaO/Al₂O₃CO₂ sorbent[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(1): 180-184.
- WANG W Y, YE Z C, BJERLE I. The kinetics of the reaction of hydrogen chloride with fresh and spent Ca-based desulfurization sorbents [J].
 Fuel, 1996, 75(2): 207-212.