

文章编号:1674-7607(2024)01-0109-09

DOI:10.19805/j.cnki.jcspe.2024.230014

NaHCO₃ 干法同步脱除垃圾烟气 HCl 和 SO₂ 实验研究

马如双¹, 丁得龙², 葛春亮², 吴哲鹏¹, 韦廷璠¹,
张屹覃¹, 戴尚访², 杨建国^{1,3}

(1. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 浙江天地环保科技股份有限公司, 杭州 311121; 3. 浙江大学 嘉兴研究院, 浙江嘉兴 314000)

摘要: 采用 NaHCO₃ 干法脱除垃圾烟气中的酸性污染物, 针对复杂烟气组分, 实验研究了多种关键因素对脱氯和脱硫的影响。结果表明: NaHCO₃ 干法脱酸受温度影响较小, 在 130~250 °C 温度范围内, HCl、SO₂ 脱除效率可分别达到 95%、90%; 增加反应时间可较显著地提升脱酸性能, 综合考虑环保及经济性, 在碱酸比为 1.1 时烟道反应段的停留时间控制在 1.25 s 以上、选择除尘器设计过滤风速为 0.60 m/min 左右较为合适; 烟气含水率小于 15% 时, 水蒸气对 SO₂ 的脱除具有较明显的促进作用; 在碱酸比 ≤ 1.0 时, HCl 具有明显的优先反应能力; 在碱酸比为 1.1 时, HCl 质量浓度每增加 100 mg/m³, SO₂ 脱除效率约下降 1.1%, SO₂ 排放质量浓度约增加 4 mg/m³, 而 HCl 脱除效率基本不受 SO₂ 质量浓度的影响。

关键词: 垃圾烟气; 脱酸; 干法; NaHCO₃; SO₂; HCl

中图分类号: X511

文献标志码: A

学科分类号: 610.30

Experimental Study on Simultaneous Removal of HCl and SO₂ from Waste Incineration Flue Gas by Dry Process with NaHCO₃

MA Rushuang¹, DING Delong², GE Chunliang², WU Zhepeng¹, WEI Tingfan¹,
ZHANG Yiqin¹, DAI Shangfang², YANG Jianguo^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Zhejiang Tiandi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 311121, China;
3. Jiaxing Research Institute, Zhejiang University, Jiaxing 314000, Zhejiang Province, China)

Abstract: The removal of acidic pollutants in waste incineration flue gas by NaHCO₃-based dry process was performed. For complex flue gas components, effects of various important factors on simultaneous removal of HCl and SO₂ were investigated. Results show that temperature has minor influence on the deacidification efficiency by NaHCO₃-based dry process. The removal efficiency of HCl and SO₂ can reach more than 95% and 90% within the temperature range of 130 to 250 °C, respectively. The deacidification efficiency can be improved significantly with the increase of reaction time. With the comprehensive consideration of environmental protection and economy, the residence time of above 1.25 s in ducts and the designed filtra-

收稿日期: 2023-01-09 修订日期: 2023-04-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2022ZFJH04); 浙江省能源集团科技资助项目(ZNKJ-2021-064)

作者简介: 马如双(1998—), 女, 河北沧州人, 硕士研究生, 研究方向为烟气污染物排放控制。

杨建国(通信作者), 男, 副研究员, 博士, 电话(Tel.): 0571-87951322; E-mail: yjg@zju.edu.cn。

tion velocity of 0.60 m/min in fabric filters are suitable at the stoichiometric ratio of NaHCO_3 to HCl and SO_2 (S_R) of 1.1. At the water fraction in flue gas $<15\%$, the steam can obviously promote the removal of SO_2 . At $S_R \leq 1.0$, the removal of HCl is preferred. At $S_R = 1.1$, the removal efficiency of SO_2 decreases by about 1.1% with the increase of HCl concentration by 100 mg/m³, while the emission concentration of SO_2 increases by about 4 mg/m³. However, SO_2 concentration in flue gas has no effect on the removal efficiency of HCl .

Key words: waste incineration flue gas; deacidification; dry process; NaHCO_3 ; SO_2 ; HCl

垃圾焚烧发电是垃圾资源化、减量化、无害化处理的最佳工艺。据统计,自2019年至2030年全国将建成900多座垃圾焚烧电厂^[1],我国正逐步推进构建以焚烧发电为主的垃圾处理格局。由于垃圾成分复杂,其在焚烧过程中会产生 HCl 、 SO_2 、 NO_x 、颗粒物、二噁英等污染物^[2]。随着垃圾焚烧设施规模的增大,亟需开发运行成本低、简单高效的烟气净化工艺^[3]。

HCl 和 SO_2 气体是垃圾焚烧烟气中的主要酸性污染物,其脱除技术可分为湿法、半干法、干法3种。以石灰石-石膏法为代表的湿法脱酸技术具有较高的脱除效率^[4],但是由于其存在工艺流程复杂、投资运行成本较高、脱酸废水难处理^[5]等问题,在我国垃圾焚烧电厂中应用相对较少;在半干法脱酸技术中,旋转喷雾干燥技术应用相对广泛^[6],其脱除过程会受到近绝热饱和温度、入口烟温、停留时间、浆液浓度等因素的影响^[7-9],对温度场、流场、碱基浓度场的要求较高^[10],容易发生脱酸效率下降、设备结垢堵塞等问题^[11]。相较于湿法和半干法脱酸,干法脱酸技术无明显温降和废水处理问题,通过将碱性脱酸剂 NaHCO_3 粉末直接注入烟道并将布袋除尘器作为反应器,就可以实现 HCl 和 SO_2 的高效脱除^[12]。如果布袋除尘器选用涂覆有脱硝催化剂的催化滤袋^[13-14],则可以同时实现垃圾烟气的脱酸、除尘和脱硝。

在采用 NaHCO_3 干法同时脱除 HCl 、 SO_2 的过程中,不同垃圾烟气特性参数对 HCl 、 SO_2 脱除反应的影响程度可能不同。Verdone 等^[15]利用固定床反应器开展了 NaHCO_3 干法脱除 HCl 实验,研究发现 HCl 浓度和烟气湿度对 HCl 脱除效率几乎没有影响。Wu 等^[16]建立了 NaHCO_3 和 SO_2 在烟道和布袋除尘器内的反应模型。Dal Pozzo 等^[17]通过固定床实验研究了 NaHCO_3 单独与 HCl 、 SO_2 反应时的最佳温度,发现 HCl 、 SO_2 分别在 210 °C 和 150 °C 具有最高的脱除效率。李坚等^[18]通过自制实验

台进行了干法脱硫实验,研究表明增大入口 SO_2 浓度有利于提高脱硫效率,烟气中的粉尘对脱硫反应也具有一定的促进作用。Verdone 等^[19]对 NaHCO_3 干法同时脱除 HCl 、 SO_2 反应的热力学平衡体系进行了数值计算。上述研究基本上是针对单一酸性气体与 NaHCO_3 反应的实验研究,或对于同时脱除 HCl 、 SO_2 的模拟研究。真实的垃圾烟气成分比较复杂, HCl 、 SO_2 与 NaHCO_3 的反应具有竞争性,此外,水蒸气和粉尘对实际脱酸反应可能会存在一定的影响,布袋灰层还存在二次脱酸的作用。因此,对于复杂组分垃圾烟气采用干法同时脱除 HCl 、 SO_2 时,有必要开展更加全面的实验研究。

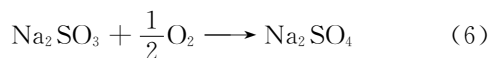
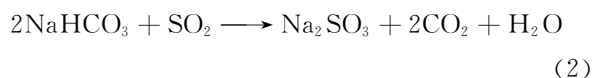
笔者通过搭建以烟道和布袋除尘器为核心反应器的实验台,在模拟接近真实垃圾烟气的条件下,研究了在 NaHCO_3 干法同时脱除 HCl 、 SO_2 反应过程中,烟气温度、反应时间、碱酸比、烟气含水率、 HCl 和 SO_2 浓度等因素对干法脱酸效率的影响,以期对 NaHCO_3 干法脱酸在垃圾焚烧电厂的工业化应用设计提供指导。

1 反应原理

干法脱酸反应系统由烟道和布袋除尘器串联组成,将 NaHCO_3 粉末注入烟道后,其会与烟气中的 HCl 、 SO_2 气体在混合流动过程中发生初步反应,剩余的 NaHCO_3 随着粉尘和生成的脱酸产物进入布袋除尘器后,在滤布表面累积的 NaHCO_3 还会起到二次脱酸作用。

NaHCO_3 干法脱酸为气固非均相反应,该过程涉及到复杂的传热传质及化学反应。 NaHCO_3 在高温烟气中受热容易分解释放出 H_2O 、 CO_2 气体,生成多孔的 Na_2CO_3 ^[20], HCl 、 SO_2 经过孔隙扩散至固体颗粒内部被脱除,并在原位生成 NaCl 、 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 等固体产物^[21-22]。该过程发生的主要化学反应如下:





2 实验系统与方法

2.1 实验系统

NaHCO₃ 干法脱酸实验平台如图 1 所示。系统主要由模拟烟气生成系统、NaHCO₃ 给料系统、干法脱酸反应系统组成。

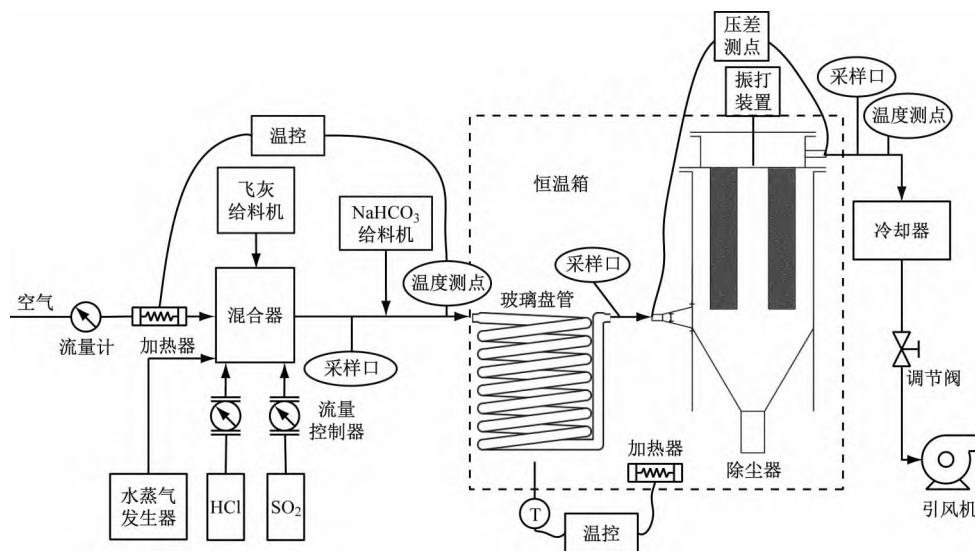


图 1 NaHCO₃ 干法脱酸实验系统图

Fig. 1 NaHCO₃-based dry process deacidification experimental system

模拟烟气生成系统采用高温空气作为载气,利用 HCl、SO₂ 标气作为气源,由水蒸气发生器、飞灰给料机来调节模拟垃圾烟气的湿度和粉尘浓度。其中,利用质量流量控制器调节 HCl、SO₂ 的组分浓度;水蒸气发生器为电加热常压蒸发装置,通过调节电加热器的功率来加热水并控制饱和水蒸气的蒸发量;采用自制的负压平衡螺旋给料机进行飞灰给料和 NaHCO₃ 给料。NaHCO₃ 给料量与给料机转速的标定曲线如图 2 所示,两者呈线性关系,相关系数达到 0.998 1。经重复性测试,在调节范围内,NaHCO₃ 给料的控制精度能达到 3% 左右,满足实验的精度要求。利用激光粒度仪测得 NaHCO₃ 的

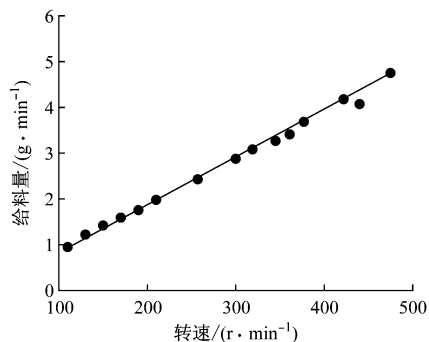


图 2 NaHCO₃ 给料量与给料机转速的标定曲线

Fig. 2 Calibration curve of NaHCO₃ mass flow against feeder speed

粒径分布,如图 3 所示,累计频率分布达到 50% 对应的粒径 $D_{50} = 11.53 \mu\text{m}$,累计频率分布达到 90% 对应的粒径 $D_{90} = 32.99 \mu\text{m}$ 。

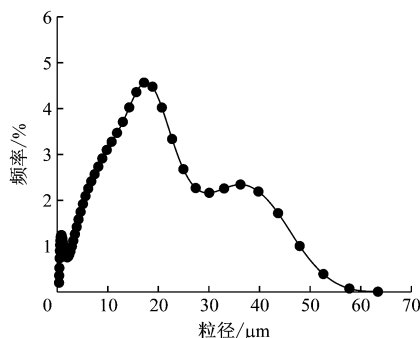


图 3 NaHCO₃ 粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of NaHCO₃

干法脱酸反应系统由玻璃盘管和袋式除尘器串联而成,用于模拟干法脱酸分别在烟道混合反应阶段和布袋过滤反应阶段的反应过程。其中,玻璃盘管总长 10 m,设计基准停留时间为 1.0 s;袋式除尘器为外滤式,总过滤面积为 0.90 m²,设计基准过滤风速为 0.75 m/min。通过控制总风量来调节玻璃盘管段的停留时间及除尘器的过滤风速,总风量与停留时间、过滤风速的对应关系见表 1。实验过程中为了保持滤袋上积累的粉尘层厚度与过滤压降相

对稳定,设计了偏心轮振打机构,按照一定频率对滤袋进行连续振打清灰,并利用压差计监测除尘器的进出口压降。为保证干法脱酸反应过程中温度恒定,将反应系统置于恒温箱内,在反应系统的入口、出口及恒温箱内布置了温度测点,利用热电偶、温控仪、加热器组成的温控系统对模拟烟气的温度进行调控。

表1 总风量与停留时间、过滤风速的对应关系

Tab. 1 Relationship among gas flow, residence time and filtration velocity

总风量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	盘管段停留时间/s	过滤风速/($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)
31.3	0.75	1.00
23.6	1.00	0.75
18.9	1.25	0.60
15.7	1.50	0.50

为得到干法脱酸在玻璃盘管段及反应系统整体的脱除效率,分别在玻璃盘管入口、玻璃盘管出口、除尘器出口布置有烟气采样口。

2.2 实验步骤及 HCl、SO₂ 检测方法

启动并待恒温箱预热至目标烟气温度后,启动风机和空气加热器,调节空气流量至目标流量,控制玻璃盘管入口温度至目标值,调节水蒸气发生器至目标蒸发量,待流量、温度稳定后通入相应流量的 HCl、SO₂ 和飞灰,形成模拟烟气。待模拟烟气流量和温度稳定 5 min 后,加入目标流量的 NaHCO₃ 进行脱酸反应,5 min 后进行各反应段进、出口烟气成分的采样。

按照 HJ 549—2016《环境空气和废气 氯化氢的测定—离子色谱法》和 ISO 11632:1998《固定污染源排气中二氧化硫的测定—离子色谱法》标准进行 HCl 和 SO₂ 气体的采样及浓度检测,采样系统如图 4 所示。利用化学吸收法将 HCl 和 SO₂ 气体以 Cl⁻、SO₄²⁻ 离子的形式捕集到 NaOH 和 H₂O₂ 的混合吸收液中,以 1 L/min 的抽气体积流量连续采样

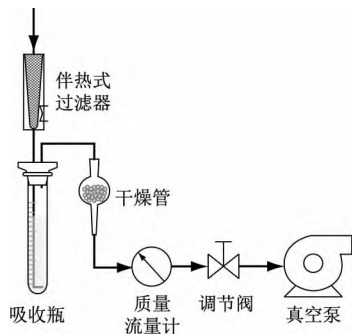


图4 采样系统示意图

Fig. 4 Schematic diagram of sampling system

15 min。为了避免水蒸气凝结导致采样损失,采用所设计的伴热式过滤器进行高温除尘,并在采样结束后对吸收瓶入口端管路进行洗涤。采用离子色谱仪对吸收液中的 Cl⁻、SO₄²⁻ 离子浓度进行定量分析,再根据吸收液量和抽气量换算得出烟气中 HCl 和 SO₂ 的气体浓度。

2.3 实验工况

本实验旨在研究烟气温度、反应时间、碱酸比、烟气含水率、HCl 及 SO₂ 浓度等因素对 NaHCO₃ 干法脱除 HCl、SO₂ 的效率的影响。为考察单一因素的作用效果,在实验过程中均保持相同的基准工况,依次对上述因素进行调整。基准工况参数见表 2,其中碱酸比 S_R 定义为 NaHCO₃ 与 HCl、SO₂ 气体的化学当量摩尔比,其计算公式为

$$S_R = \frac{c_{\text{NaHCO}_3}}{c_{\text{HCl}} + 2c_{\text{SO}_2}} \quad (7)$$

式中: c_{NaHCO_3} 、 c_{HCl} 、 c_{SO_2} 分别为模拟烟气中 NaHCO₃、HCl、SO₂ 的浓度, mol/m³。

表2 基准工况参数

Tab. 2 Benchmark conditions

参数	数值
烟气温度/℃	200
总风量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	23.6
烟气含水率/%	15
粉尘质量浓度/($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	10
SO ₂ 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	400
HCl 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	800
碱酸比	1.1
盘管段停留时间/s	1.0
过滤风速/($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.75

2.4 HCl 及 SO₂ 脱除效率计算

玻璃盘管段 HCl、SO₂ 的脱除效率 η_{qc} 定义为

$$\eta_{\text{qc}} = \frac{\rho_{\text{in}} - \rho_{\text{out, qc}}}{\rho_{\text{in}}} \times 100\% \quad (8)$$

式中: ρ_{in} 、 $\rho_{\text{out, qc}}$ 分别为 HCl 或 SO₂ 在玻璃盘管入口、玻璃盘管出口的实测质量浓度, mg/m³。

反应系统整体 HCl、SO₂ 的脱除效率 η 定义为

$$\eta = \frac{\rho_{\text{in}} - \rho_{\text{out}}}{\rho_{\text{in}}} \times 100\% \quad (9)$$

式中: ρ_{out} 为 HCl 或 SO₂ 在除尘器出口的实测质量浓度, mg/m³。

3 结果与讨论

3.1 温度对脱酸效率的影响

烟气温度是影响 NaHCO₃ 干法脱酸效率的重

要因素,在气固反应过程中,温度对NaHCO₃的分解、酸性气体的内外扩散传质、NaHCO₃与HCl、SO₂的本征化学反应等各方面都存在不同程度的影响。在实验过程中控制烟气温度为130~250℃,实验结果如图5所示。

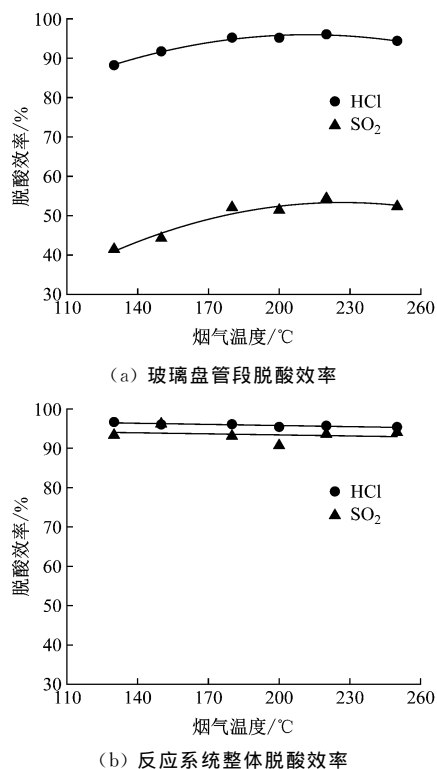


图5 烟气温度对脱酸效率的影响

Fig. 5 Effect of flue gas temperature on deacidification efficiency

从图5可以看出,烟气温度对玻璃盘管段和反应系统整体脱酸效率的影响不同。在玻璃盘管段,提高温度有利于提高HCl、SO₂的脱除效率,随着温度从130℃上升到180℃,SO₂的脱除效率显著提高,从41.49%增加到52.11%。反应系统整体的脱酸效率随温度的增大变化幅度较小,在实验温度范围内,HCl、SO₂的脱除效率分别保持在95.89%±0.44%、93.49%±1.62%范围内,波动较小。

对于酸性气体,尤其是SO₂在玻璃盘管段的反应,在较低温度下,其脱除效率随温度增加而显著提高,这可能与NaHCO₃的“热激活”效应有关^[17],即NaHCO₃受热分解时会产生多孔结构,从而传质阻力减小,提供了更多的活性表面,有助于脱酸反应快速进行。热重实验^[23-24]显示,NaHCO₃最大分解速率出现在140℃左右,而本实验中玻璃盘管段NaHCO₃脱酸的最佳温度出现在180℃以后,这可能是因为NaHCO₃在管道段高速气流中的气固传热传质效果会受到NaHCO₃粒径、烟温、烟气流速等因素的共同作用,所以其热分解特性相较于热重

结果有所滞后。对于系统整体脱酸反应,由于具有更长的反应时间和更强的气固混合,因此相对弱化了温度对NaHCO₃热分解速率及传热传质的影响,NaHCO₃与HCl、SO₂在130~250℃范围内均具有较高的反应效率,表现出良好的温度适应性。

3.2 反应时间对脱酸效率的影响

反应时间对NaHCO₃干法脱酸反应也具有重要的影响,实验中调节反应系统的总风量在15.7~31.3 m³/h的范围内变化,可以控制玻璃盘管段的停留时间为0.75~1.5 s,除尘器的过滤风速在0.5~1.0 m/min范围内变化,由于反应物在布袋上的吸附沿流向具有较大的不均匀性,所以不进行布袋停留时间折算,总反应时间以总风量来表征。实验过程中总风量与玻璃盘管段停留时间、除尘器过滤风速的对应关系见表1,其他条件采用表2中的基本工况参数,实验结果如图6所示。

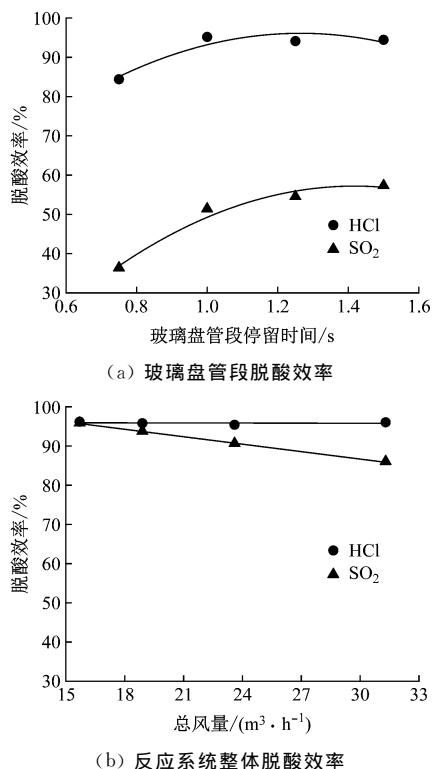


图6 反应时间对脱酸效率的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on deacidification efficiency

从图6可以看出,随着总风量的降低,反应时间相应增加,玻璃盘管段和反应系统整体的脱酸效率均有不同程度的上升。在玻璃盘管段停留时间达到1.0 s后,HCl脱除效率在94.58%±0.44%范围内波动,基本上认为HCl在盘管段的反应已经趋于稳定,说明HCl的烟道混合反应的最佳停留时间为不低于1 s。虽然随着玻璃盘管段停留时间的增加,SO₂脱除效率的增长趋势逐渐变缓,但在实验范围

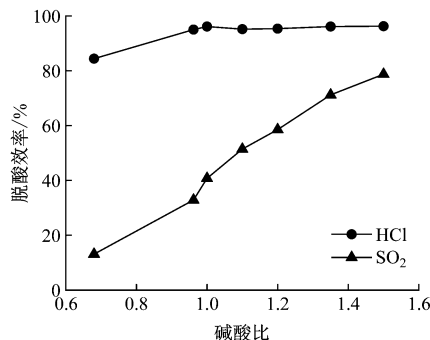
内仍未趋于稳定,这也符合 HCl 的反应活性大于 SO_2 化学特性的特征。从图 6(a)可以看出,在工程应用可接受的反应烟道长度范围内,仅靠烟道混合反应段不足以将 SO_2 有效脱除,因此有必要进行滤袋二次脱酸。对于系统整体脱酸反应,在总风量降低至 $18.9 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,即盘管段停留时间为 1.25 s 、过滤风速为 $0.60 \text{ m}/\text{min}$ 时, SO_2 脱除效率达到 93% 左右,满足超低排放要求(SO_2 排放质量浓度 $\leq 35 \text{ mg}/\text{m}^3$)。

由于垃圾烟气 NaHCO_3 干法脱酸反应系统中的布袋除尘器兼具除尘和二次脱酸作用,降低过滤风速有利于提高除尘效率和脱酸效率,同时也意味着过滤面积和投资成本增大,因此选择合适的过滤风速对工艺的环保性和经济性具有重要意义。垃圾焚烧袋式除尘工程技术规范中规定,垃圾烟气除尘过滤速度不宜超过 $0.90 \text{ m}/\text{min}$ ^[25],结合实验结果,在碱酸比为 1.1 时烟道反应段的停留时间控制在 1.25 s 以上,除尘器设计过滤风速选择 $0.60 \text{ m}/\text{min}$ 左右较为合适。

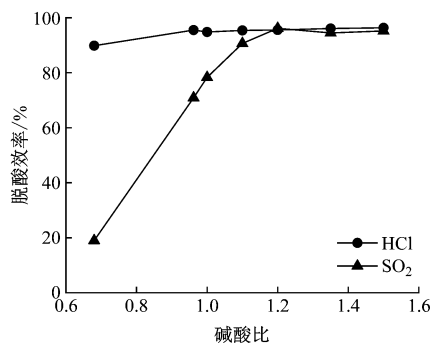
3.3 碱酸比对脱酸效率的影响

垃圾烟气中的 HCl、 SO_2 对 NaHCO_3 的消耗存在竞争性,根据上述实验结果可以发现 HCl 相较于 SO_2 更易被脱除,因此需要选择合适的碱酸比,以保证 SO_2 出口质量浓度达到排放标准。实验过程中控制碱酸比在 $0.68 \sim 1.5$ 范围内,其他条件采用基本工况(见表 2),实验结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,在对 NaHCO_3 的竞争中, HCl 占据优势地位,碱量不足时 HCl 的脱除效率显著高于 SO_2 。碱酸比为 0.68 时, HCl 在玻璃盘管段的脱除效率为 84.40% ;当碱酸比达到 0.96 时,其脱除效率为 95.02% ,随着碱酸比的继续增加, HCl 脱除效率在 $95.81\% \pm 0.45\%$ 范围内波动,即 HCl 的脱除反应在碱酸比 ≥ 1.0 后基本达到稳定。相较于 HCl, SO_2 在玻璃盘管段的脱除效率随碱酸比的增加基本呈线性提高趋势。根据实验结果,在垃圾烟气中 HCl 与 SO_2 同时竞争 NaHCO_3 的情况下,碱酸比需要增加到 1.2 , SO_2 在反应系统整体的脱除效率才能达到最高水平,此时, SO_2 的脱除效率在 $95.28\% \pm 0.84\%$ 范围内波动。

HCl 对 NaHCO_3 较强的竞争能力可能与其较高的化学反应能力及扩散传质能力有关。相较于 SO_2 , NaHCO_3 对 HCl 具有更强的反应选择性^[19],并且 HCl 更大的扩散系数和浓度梯度使其具有更快的传质速度^[26],从而能够快速占据消耗 NaHCO_3 的活性表面,这意味着 SO_2 可能需要穿过产物层



(a) 玻璃盘管段脱酸效率



(b) 反应系统整体脱酸效率

图7 碱酸比对脱酸效率的影响

Fig. 7 Effect of S_R on deacidification efficiency

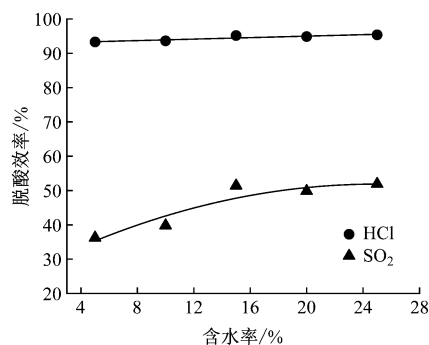
(NaCl 、 Na_2SO_3)扩散到 NaHCO_3 颗粒更深处,才能与之发生反应^[21]。

3.4 烟气含水率对脱酸效率的影响

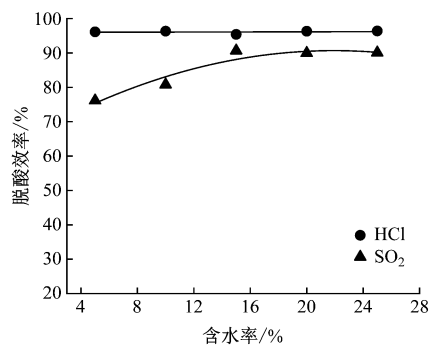
国内垃圾具有含水率高、热值低的特点^[2],垃圾烟气中的水蒸气含量一般为 $15\% \sim 25\%$ 左右。为研究烟气含水率对 NaHCO_3 干法脱酸性能的影响,在实验过程中控制烟气含水率在 $5\% \sim 25\%$ 范围内变化,其他条件采用表 2 中的基本工况,实验结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出,烟气中的水蒸气对于干法脱酸具有一定的促进作用。烟气含水率为 $5\% \sim 15\%$ 时,随着含水率的增加,反应系统整体的 SO_2 脱除效率从 76.16% 提高至 90.68% ,增长趋势较为明显,而当烟气含水率 $\geq 15\%$ 后, SO_2 的脱除效率基本趋于稳定,波动范围为 $90.24\% \pm 0.31\%$;相比之下,烟气含水率为 $5\% \sim 25\%$ 时,反应系统整体的 HCl 脱除效率在 $96.12\% \pm 0.36\%$ 范围内波动, HCl 的脱除效率受烟气含水率的影响较小,这与文献^[15]的研究结果基本一致。

垃圾烟气中较高浓度的水蒸气对 NaHCO_3 干法脱硫的促进作用可能是由于 NaHCO_3 细颗粒具有较强的吸湿性,水蒸气吸附在 NaHCO_3 表面后有利于减小 SO_2 的传质扩散阻力,促进其在 NaHCO_3 上的吸附及反应^[27]。在使用其他碱性固体颗粒物



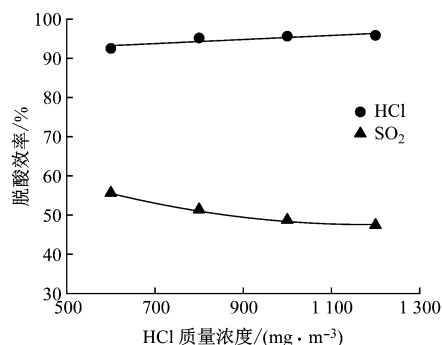
(a) 玻璃盘管段脱酸效率



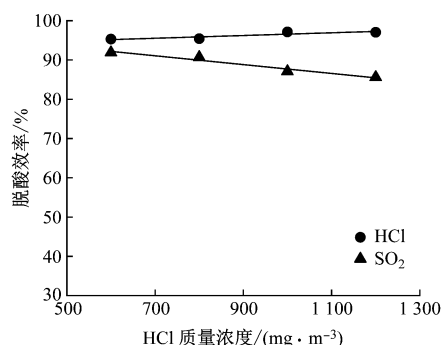
(b) 反应系统整体脱酸效率

图 8 烟气含水率对脱酸效率的影响

Fig. 8 Effect of water fraction in flue gas on deacidification efficiency



(a) 玻璃盘管段脱酸效率



(b) 反应系统整体脱酸效率

图 9 HCl 质量浓度对脱酸效率的影响

Fig. 9 Effect of HCl concentration on deacidification efficiency

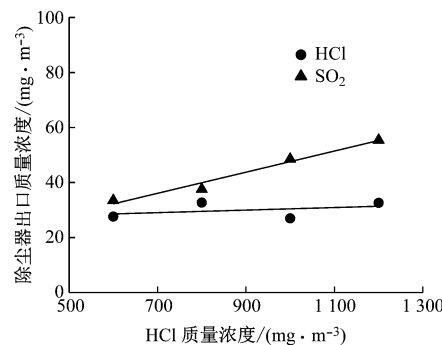


图 10 HCl 质量浓度对出口排放质量浓度的影响

Fig. 10 Effect of HCl concentration on emission concentration of SO₂ and HCl

如 Ca(OH)₂ 进行干法脱硫时,也能观察到水蒸气对其反应的促进作用^[28]。

3.5 酸性气体质量浓度对脱酸效率的影响

当焚烧的垃圾成分发生改变时,往往会导致垃圾烟气中的酸性气体质量浓度产生较大的波动,因此需要探究在不同 HCl、SO₂ 质量浓度条件下的干法脱酸性能以及 HCl、SO₂ 质量浓度变化对彼此脱除效率及出口排放质量浓度的影响。

3.5.1 HCl 质量浓度对脱酸效率的影响

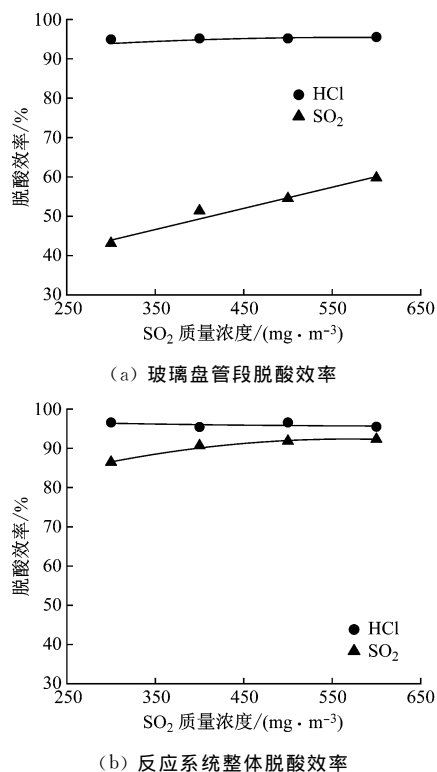
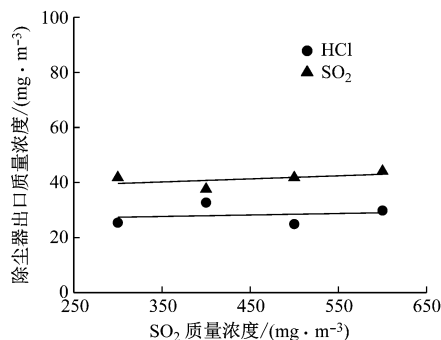
在实验过程中控制 HCl 质量浓度在 600 ~ 1 200 mg/m³ 的范围内变化,其他条件采用表 2 中的基本工况,HCl 质量浓度对脱酸效率及出口排放质量浓度的影响见图 9 和图 10。从图 9 和图 10 可以看出,随着入口 HCl 质量浓度的增加,HCl 脱除效率随之提高,HCl 出口质量浓度也缓慢增大。相比之下,HCl 质量浓度的变化对 SO₂ 的脱除反应具有更显著的影响,根据线性拟合结果,HCl 质量浓度每增加 100 mg/m³,反应系统整体的 SO₂ 脱除效率约下降 1.1%,SO₂ 排放质量浓度将增大约 4 mg/m³。在实验范围内,HCl 及 SO₂ 出口排放质量浓度可分别控制在 35 mg/m³ 和 55 mg/m³ 以下。

3.5.2 SO₂ 质量浓度对脱酸效率的影响

在实验过程中控制 SO₂ 质量浓度在 300~600

mg/m³ 的范围内变化,其他条件采用表 2 中的基本工况,实验结果如图 11 和图 12 所示。从图 11、图 12 可以看出,随着 SO₂ 质量浓度的增加,玻璃盘管段及反应系统整体的 SO₂ 脱除效率均呈上升趋势,SO₂ 出口排放质量浓度也缓慢上升,在实验范围内,SO₂ 排放质量浓度可控制在 45 mg/m³ 以下,而 HCl 的脱除效率在 96.01%±0.56% 范围内波动,受 SO₂ 质量浓度变化的影响较小。

综上,干法脱酸对入口 HCl、SO₂ 质量浓度变化具有一定的适应性,在实验工况下均可满足垃圾焚烧烟气的排放标准。此外,在酸性气体质量浓度变化时,相较于 SO₂,HCl 质量浓度的增加对 SO₂ 脱除反应的影响更加不利,这意味着在 HCl 质量浓度

图 11 SO_2 质量浓度对脱酸效率的影响Fig. 11 Effect of SO_2 concentration on deacidification efficiency图 12 SO_2 质量浓度对出口排放质量浓度的影响Fig. 12 Effect of SO_2 concentration on emission concentration of SO_2 and HCl

增加时需要大幅增加碱酸比,才能保证 SO_2 达到预期的脱除效率或排放质量浓度。

4 结论

(1) 烟气温度对烟道混合反应阶段的 HCl、 SO_2 脱除效率具有较为显著的促进作用,但是对反应系统整体 HCl、 SO_2 的脱除效率影响较小。

(2) 增加反应时间对 HCl、 SO_2 在烟道混合反应阶段和反应系统整体的脱除效率均有不同程度的提升。综合考虑干法脱酸工艺的环保及经济性,在碱酸比为 1.1 时将烟道反应段的停留时间控制在 1.25 s 以上,选择除尘器设计过滤风速为 0.60 m/min 左右较为合适。

(3) 水蒸气对脱除 SO_2 具有一定的促进作用,在烟气含水率小于 15% 时, SO_2 脱除效率随含水率的增加具有较为明显的升高趋势,但烟气含水率对 HCl 脱除反应的影响较小。

(4) HCl 在对 NaHCO_3 的竞争中处于优势地位。在碱酸比 ≤ 1.0 时, HCl 脱除效率显著高于 SO_2 。在碱酸比增加到 1.2 时, SO_2 的脱除效率才能达到最高水平。

(5) HCl 脱除效率基本不受 SO_2 质量浓度的影响,而 HCl 质量浓度的增加对 SO_2 的脱除反应具有较为不利的影响。在碱酸比为 1.1 时,根据线性拟合结果, HCl 质量浓度每增加 100 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, SO_2 脱除效率约下降 1.1%, SO_2 排放质量浓度将增大 4 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

参考文献:

- [1] 环联网. 垃圾焚烧行业研究: 强化运营属性, 垃圾焚烧迎稳健增长 [EB/OL]. (2022-09-05) [2022-12-08]. <http://www.envirunion.com/newsinfo-36785.html>.
- [2] 张益. 我国生活垃圾焚烧处理技术回顾与展望 [J]. 环境保护, 2016, 44(13): 20-26.
ZHANG Yi. Review and prospect of living garbage incineration technologies in China [J]. **Environmental Protection**, 2016, 44(13): 20-26.
- [3] 国家发展改革委, 住房城乡建设部. 国家发展改革委住房城乡建设部关于印发《“十四五”城镇生活垃圾分类和处理设施发展规划》的通知 [EB/OL]. (2021-05-06) [2022-12-08]. http://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2021/05/14/content_5606349.htm.
- [4] 杜家芝, 曹顺安. 湿法烟气脱硫技术的现状与进展 [J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1495-1500.
DU Jiazi, CAO Shun'an. Research status and progress of wet flue gas desulfurization technology [J]. **Applied Chemical Industry**, 2019, 48(6): 1495-1500.
- [5] 张建华, 池毓菲, 邹宜金, 等. 燃煤电厂脱硫废水处理技术工程应用现状与展望 [J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 14-19.
ZHANG Jianhua, CHI Yufei, ZOU Yijin, et al. Application progress and prospect of desulfurization wastewater treatment technologies in coal-fired power plants [J]. **Industrial Water Treatment**, 2020, 40(10): 14-19.
- [6] 张昊, 黎方潜, 吴其荣. 非电烟气治理半干法脱硫技术现状及发展趋势分析 [J]. 四川环境, 2022, 41(2): 256-261.
ZHANG Hao, LI Fangqian, WU Qirong. Analysis on present situation and development trend of semi-

- dry desulfurization technology for non-electric flue gas treatment[J]. *Sichuan Environment*, 2022, 41(2): 256-261.
- [7] 李恒凡, 焦世权, 李玉龙, 等. 基于CPFD方法的燃煤电厂烟气脱氯模拟研究[J]. *动力工程学报*, 2022, 42(9): 857-864.
- LI Hengfan, JIAO Shiquan, LI Yulong, et al. Simulation of flue gas dechlorination in a coal-fired power plant based on CPFD method[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2022, 42(9): 857-864.
- [8] 范丽婷, 李鸿儒, 王福利, 等. 半干法烟气脱硫工艺中绝热饱和温差的软测量[J]. *仪器仪表学报*, 2009, 30(7): 1384-1389.
- FAN Liting, LI Hongru, WANG Fuli, et al. Research on soft-sensing of approach to adiabatic saturation temperature in semi-dry flue gas desulfurization process[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2009, 30(7): 1384-1389.
- [9] 解海卫, 张于峰, 张艳. 垃圾焚烧电厂烟气脱酸数值模拟及实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(5): 17-22.
- XIE Haiwei, ZHANG Yufeng, ZHANG Yan. Numerical simulation and experimental study of flue gas cleaning in waste incineration power plants[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(5): 17-22.
- [10] 贾振南, 李春曦, 尹水娥, 等. 垃圾焚烧旋转喷雾干燥净化模型研究[J]. *动力工程学报*, 2018, 38(6): 484-492.
- JIA Zhennan, LI Chunxi, YIN Shuie, et al. Flue gas purification model of a waste incinerator with rotating spray[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2018, 38(6): 484-492.
- [11] 龚佑发, 刘江楠, 谢丹丹. 烧结烟气SDA脱硫工程实践及运行优化[J]. *鞍钢技术*, 2016(1): 39-43.
- GONG Youfa, LIU Jiangnan, XIE Dandan. Production practice of desulfurization of sintering flue gas by SDA and optimization of SDA[J]. *Angang Technology*, 2016(1): 39-43.
- [12] KONG Y, BALLAND J P. Effective removal of HCl and SO₂ with dry injection of sodium bicarbonate or trona[C]//*Proceedings of the 19th Annual North American Waste-to-Energy Conference*. Pennsylvania: ASME, 2011: 195-199.
- [13] 单良, 尹荣强, 王慧, 等. VMoTi/玻纤复合催化滤布制备及其除尘协同脱硝性能研究[J]. *化工学报*, 2021, 72(9): 4892-4899.
- SHAN Liang, YIN Rongqiang, WANG Hui, et al. Preparation of VMoTi/glass fiber catalytic filter-cloth and research on its dust and NO_x synergistic removal performance[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(9): 4892-4899.
- [14] 史玉婷, 皇甫林, 李长明, 等. V₂O₅-MoO₃/TiO₂催化滤袋的制备及中试应用[J]. *化工学报*, 2021, 72(11): 5598-5606.
- SHI Yuting, HUANGFU Lin, LI Changming, et al. Preparation and pilot-scale test of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalytic filter bag[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(11): 5598-5606.
- [15] VERDONE N, DE FILIPPIS P. Reaction kinetics of hydrogen chloride with sodium carbonate[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(22): 7487-7496.
- [16] WU Changfa, KHANG S J, KEENER T C, et al. A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization[J]. *Advances in Environmental Research*, 2004, 8(3/4): 655-666.
- [17] DAL POZZO A, MORICONE R, TUGNOLI A, et al. Experimental investigation of the reactivity of sodium bicarbonate toward hydrogen chloride and sulfur dioxide at low temperatures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(16): 6316-6324.
- [18] 李坚, 吕瑞彤, 王川. 碳酸氢钠干法脱硫的实验研究[J]. *北京工业大学学报*, 2020, 46(4): 353-359.
- LI Jian, LÜ Ruitong, WANG Chuan. Experimental study on dry desulphurization of sodium bicarbonate[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2020, 46(4): 353-359.
- [19] VERDONE N, DE FILIPPIS P. Thermodynamic behaviour of sodium and calcium based sorbents in the emission control of waste incinerators[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(7): 975-985.
- [20] 刘海弟, 李伟曼, 陈运法, 等. 陶瓷管表面NaHCO₃粉体干法脱硫研究[J]. *环境影响评价*, 2020, 42(1): 66-70.
- LIU Haidi, LI Weiman, CHEN Yunfa, et al. Research on dry desulfurization with NaHCO₃ powder loaded on the surface of ceramic tubes[J]. *Environmental Impact Assessment*, 2020, 42(1): 66-70.
- [21] KEENER T C, KHANG S J. Kinetics of the sodium bicarbonate-sulfur dioxide reaction[J]. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48(16): 2859-2865.
- [22] YASSIN L, LETTIERI P, SIMONS S J R, et al. Study of the process design and flue gas treatment of an industrial-scale energy-from-waste combustion plant[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(8): 2648-2656.

- [19] 付文锋, 李嘉华, 王蓝婧, 等. 基于动态自适应粒子群算法的二次再热燃煤-捕碳机组热力系统优化设计[J]. 中国电机工程学报, 2017, 37(9): 2652-2659.
FU Wenfeng, LI Jiahua, WANG Lanjing, et al. Optimal design for thermodynamics system of double reheat coal-fired power plants with post-combustion carbon capture based on dynamic adaptive particle swarm optimization[J]. **Proceedings of the CSEE**, 2017, 37(9): 2652-2659.
- [20] 徐钢, 张钟, 吴志聪, 等. 基于绿氢和生物质富氧燃烧技术的零碳甲醇合成系统[J]. 动力工程学报, 2022, 42(10): 925-932.
XU Gang, ZHANG Zhong, WU Zhicong, et al. Zero carbon methanol synthesis system based on green hydrogen and biomass oxygen enriched combustion technology[J]. **Journal of Chinese Society of Power Engineering**, 2022, 42(10): 925-932.
- [21] 付文锋, 王蓝婧, 李飞, 等. 基于改进动态自适应粒子群优化算法的汽轮机组给水回热分配优化方法[J]. 动力工程学报, 2014, 34(8): 653-659.
FU Wenfeng, WANG Lanjing, LI Fei, et al. Distribution optimization on feedwater enthalpy rise in steam turbine unit based on modified PSO algorithm[J]. **Journal of Chinese Society of Power Engineering**, 2014, 34(8): 653-659.
- [22] FU Wenfeng, YANG Xueming, WANG Lanjing, et al. Feedwater heating allocation optimization for large capacity steam turbine unit based on particle swarm optimization[J]. **Journal of Energy Resources Technology**, 2015, 137(4): 042005.
- [23] FAN Jingli, WEI Shijie, YANG Lin, et al. Comparison of the LCOE between coal-fired power plants with CCS and main low-carbon generation technologies: evidence from China[J]. **Energy**, 2019, 176: 143-155.
- [24] DO T X, LIM Y I, YEO H, et al. Techno-economic analysis of power plant via circulating fluidized-bed gasification from woodchips[J]. **Energy**, 2014, 70: 547-560.
- [25] ASIF M, GAO Xin, LÜ Hongjie, et al. Catalytic hydrogenation of CO₂ from 600 MW supercritical coal power plant to produce methanol: a techno-economic analysis[J]. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2018, 43(5): 2726-2741.
- [26] ZHU Yong, ZHAI Rongrong, YANG Yongping, et al. Techno-economic analysis of solar tower aided coal-fired power generation system[J]. **Energies**, 2017, 10(9): 1392.
- [23] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 碳酸氢钠分解的热重分析研究[J]. 燃烧科学与技术, 2009, 15(2): 135-140.
ZHAO Chuanwen, CHEN Xiaoping, ZHAO Changsui. Thermogravimetric analysis of sodium bicarbonate decomposition[J]. **Journal of Combustion Science and Technology**, 2009, 15(2): 135-140.
- [24] HARTMAN M, SVOBODA K, POHOŘELÝ M, et al. Thermal decomposition of sodium hydrogen carbonate and textural features of its calcines[J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2013, 52(31): 10619-10626.
- [25] 中华人民共和国环境保护部. 垃圾焚烧袋式除尘工程技术规范: HJ 2012-2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012: 5.
- [26] 葛庆仁. 气固反应动力学[M]. 北京: 原子能出版社, 1991: 8-24.
- [27] BAUSACH M, PERA-TITUS M, FITE C, et al. Water-induced rearrangement of Ca(OH)₂ (0001) surfaces reacted with SO₂[J]. **AIChE Journal**, 2006, 52(8): 2876-2886.
- [28] 吕娟, 黄利华, 滕德亮, 等. 相对湿度对钙基脱硫剂干法烟气脱硫效率的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1563-1569.
LÜ Juan, HUANG Lihua, TENG Deliang, et al. Effect of relative humidity on dry flue gas desulfurization by calcium-based desulfurizer[J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, 2020, 14(6): 1563-1569.

(上接第 117 页)