

不同碱基物质对燃煤烟气脱氯的影响

杨建国¹, 黄 洲¹, 耿梓文¹, 赵 虹^{1,*}, 袁伟中², 陈锡炯², 滕卫明³

(1. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;

2. 浙江浙能长兴发电有限公司, 浙江 湖州 313100;

3. 浙江省能源集团有限公司, 浙江 杭州 310007)

摘 要: 实验探究 NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 这三种常见的碱基物质在模拟燃煤烟气中的实际表现,发现三种碱基物质均具有一定的脱氯性能,NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 的脱氯性能依次下降,以脱氯效率 70% 为目标,使用三种碱基物质 Na/Cl 比分别需要达到 5.8、7.1、8.7。高浓度 SO₂ 的存在对烟气脱氯有竞争作用,随着 SO₂ 浓度的提高,脱氯效率线性下降,不同碱基物质下,SO₂ 浓度对脱氯效率的影响规律基本一致,SO₂ 浓度每增加 100 mg/m³,脱氯效率下降约 1.4%。由于三种碱基物质达到相同脱氯效率时的 Na/Cl 比不同,综合考虑成本和溶解性,NaOH 最具工业应用价值。

关键词: 燃煤烟气; 脱氯; 脱硫废水零排放; NaOH; Na₂CO₃; NaHCO₃

中图分类号: X511

文献标识码: A

Effects of different alkali-based materials on coal-fired flue gas dechlorination

YANG Jian-guo¹, HUANG Zhou¹, GENG Zi-wen¹, ZHAO Hong^{1,*}, YUAN Wei-zhong²,
CHEN Xi-jiong², TENG Wei-ming³

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Zhejiang Energy Changxing Power Generation Co., Ltd., Huzhou 313100, China;

3. Zhejiang Provincial Energy Group Co., Ltd., Hangzhou 310007, China)

Abstract: Three common alkali-based materials, NaOH, Na₂CO₃ and NaHCO₃, were utilized to explore their dechlorination performance in a simulated coal-fired flue gas. The results show that the dechlorination efficiency increases along with the enhancement of alkaline intensity. As the Na/Cl molar ratio reaches 5.8, 7.1 and 8.7, respectively, the dechlorination efficiency of all the three alkalis (NaOH, Na₂CO₃ or NaHCO₃) exceeds 70%. The SO₂ of high concentration in flue gas has competitive effects on dechlorination. With the increase in SO₂ concentration, the dechlorination efficiency drops linearly. The influence of SO₂ concentration on the dechlorination efficiency is almost identical regardless of different alkali-based materials. For per 100 mg/m³ augment in SO₂ concentration, the dechlorination efficiency decreases by about 1.4%. NaOH is determined to be the most valuable alkali-based material for industrial application considering the cost and solubility.

Key words: coal-fired flue gas; dechlorination; zero discharge of desulfurization wastewater; NaOH; Na₂CO₃; NaHCO₃

在湿法脱硫技术(WFGD)被中国燃煤电厂广泛使用的行业背景下,蒸发结晶^[1]、膜浓缩^[2]、烟道雾化蒸发^[3]等一批脱硫废水零排放技术应运而生,尝试为燃煤电厂脱硫废水处理提供解决方案。蒸发结晶存在设备复杂、投资大、运行成本高的问题,膜浓缩存在膜结垢的问题,烟道雾化蒸发系统简单,但存在水量过大导致烟温下降大、烟道壁面积灰问题。根据脱硫塔氯离子物料平衡,可以得出脱硫废水量与烟气中氯离子的含量密切相关^[4],基于此,文献^[5]提出通过烟气脱氯来实现燃煤电厂脱硫废水零排放的新技术,此技术通过在电除尘前喷碱液脱

氯来大幅度减少脱硫废水流量,并将减量后的脱硫废水作为碱基溶剂,从而实现脱硫废水零流量排放。Liu 等^[6]利用化学动力学软件进行燃煤烟气多组分的反应敏感性和竞争关系分析,得出了烟气中的 SO₂ 等酸性物质会竞争碱基但不会阻碍碱基与 HCl 反应的结论,论证了燃煤电厂脱硫前增加脱氯工艺的可行性。也由此,烟气脱氯的同时还可以脱除烟气中的 HF、SO₃ 等酸性气体,对尾部烟道及设备的防腐具有重要意义。该技术还具有系统简单、投资小、运行费用低等特点,具有广阔的市场前景。

烟气脱氯技术在循环流化床领域,作为垃圾焚

Received: 2018-04-25; Revised: 2018-06-11.

* Corresponding author. Tel: 0571-87951322, E-mail: zhaohong@zju.edu.cn.

The project was supported by the Science and Technology Project of Zhejiang Provincial Energy Group (ZNKJ-2016-030).

浙江省能源集团科技项目(ZNKJ-2016-030)资助

烧的尾气处理技术应用较为广泛。解海卫等^[7]通过对垃圾焚烧电厂烟气脱酸的数值模拟及实验研究表明,HCl的脱除效率明显高于SO₂。臧仁德等^[8]利用Fluent模拟与实验研究垃圾与煤混燃烟气发现,HCl的脱除效率随化学计量比增加的趋势不如SO₂明显。Zhang等^[9]实验研究废弃物与煤在流化床内掺烧,认为合适的掺配比有利于提高HCl脱除效率。

同时,世界各国对于煤炭中赋存的氯元素的研究也较为充分。Frigge等^[10]、Li等^[11]、Tsubouchi等^[12]对煤样进行热解实验,研究燃煤中氯元素的转化形式。由于煤种、加热速率、温度区间上的不同,研究结果有所差异:在900℃以下,煤中50%–90%的氯元素转化为氯化氢,剩余氯元素主要以焦炭形式存在;而当热解温度稳定在900℃以上时,氯化氢转化量含量将降低。Guo等^[13]对大同煤和晋城煤进行气化实验,研究表明采用水作为气化剂,在1000℃下煤中氯元素的析出率可达98%以上。

总体上,煤中的氯在燃烧后基本上转化为HCl气体,这为燃煤烟气脱氯提供了前提条件。垃圾焚烧烟气脱氯虽有较多研究,但其中的HCl浓度明显高于燃煤烟气,垃圾焚烧烟气脱氯技术可以借鉴,但针对HCl浓度相对较低而SO₂浓度又较高的燃煤烟气,烟气脱氯尚需细致研究。

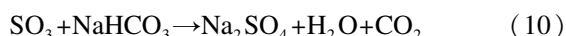
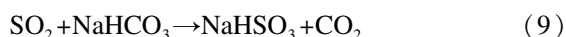
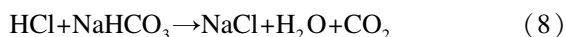
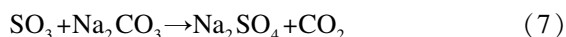
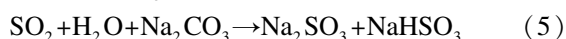
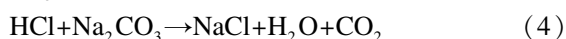
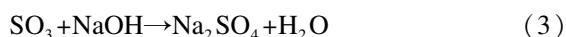
不同碱基物质与酸性气体的反应能力也会不同。对于钙基碱基物质的研究发现,固态碱基CaO的脱氯作用涉及相界扩散,并不是简单的化学反应^[14],而石灰石浆液对HCl的脱除效率在550℃时达到峰值,且与HCl浓度和浆液粒径大小无关^[15];Verdone等^[16]则利用软件模拟得出了在100–600℃,其他条件相同情况下,钠基物质的脱氯效率高于钙基物质。对于钠基碱基,Fellows等^[17]在垃圾焚烧炉中,利用NaHCO₃作为碱性物质吸收HCl,发现脱除效率与HCl浓度几乎无关。李猛^[18]、王永刚等^[19]采用NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃等不同的钠族碱性物质在燃煤烟气脱硫的研究中,得出了这些碱基物质对烟气中SO₃、HCl、HF等酸性气体也具有脱除作用的结论。

相关文献虽然对脱氯展开了研究或有所涉及,但针对性不强或研究并不够深入。由于不同碱基物质的价格具有较大差异,导致运行成本不同,因此,本研究将针对含有高浓度SO₂的燃煤烟气脱除HCl,选择反应性相对较强的三种钠基物质(NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃)进行更深入的对比实验研究。

1 反应机理

各类碱基物质理论上都可以起到脱除HCl的作用,但是综合考虑溶解度、反应能力等因素的影响,认为钠族碱基物质最具有应用价值,故选用三种最为常见、最易获得的碱基物质-NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃为脱氯反应物。

燃煤烟气脱氯的核心反应是最基本的酸碱中和反应,NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃在燃煤烟气中的主要反应如式(1)–式(10)所示。



根据Lewis和Whitman在20世纪20年代提出的双膜理论,可以将复杂的传质传热过程简化。双膜理论认为相界面上处于平衡状态,整个相际传质过程的阻力便决定了传质速率的大小^[20]。运用此理论可以简明扼要地解释半干法脱氯反应机理:模拟烟气与雾化碱液接触的初期,HCl、SO₂等酸性气体扩散并穿过雾化碱液表面的气膜区;随后酸性气体溶解在液膜中,并在液膜中与解离的碱基离子发生酸碱中和反应,反应过程及酸性气体浓度变化见图1。

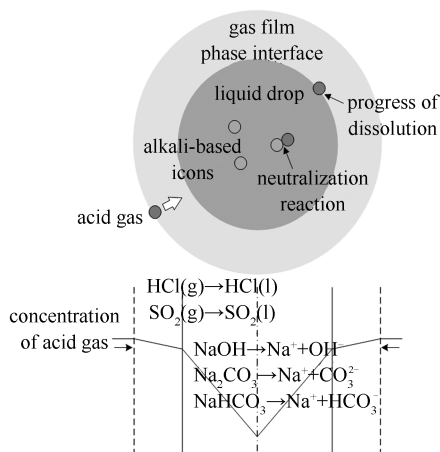


图1 气液两相反应过程示意图

Figure 1 Reaction process of gas-liquid two phases

2 实验部分

2.1 系统介绍

实验平台示意图见图 2。

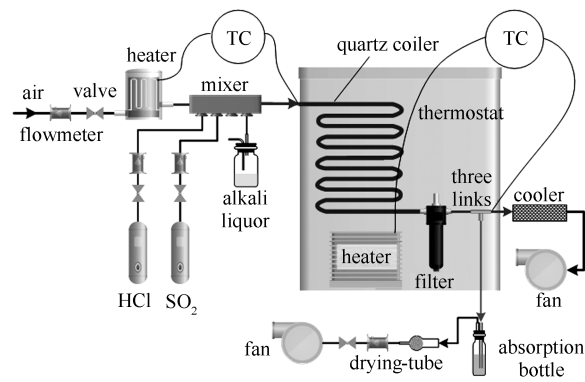


图 2 实验平台系统示意图

Figure 2 Schematic of the experimental system

实验平台由模拟烟气配置系统、雾化碱液供给系统、混合反应系统、辅助系统、收集系统五个部分组成。模拟烟气配置系统根据燃煤机组烟气组分可通入 HCl、SO₂ 等酸性气体,通过调节阀控制气体流量以调节模拟烟气各组分浓度。雾化碱液供给系统(见图 3)依据实验要求配制不同类别的碱液,并利用超声波雾化原理将其雾化为直径 5–10 μm 的细小液滴,通过空气携带,进入混合器,用限位浮子来保证雾化器表面液位恒定。混合反应系统由混合器和高硼硅盘管组成,模拟烟气与雾化碱液在混合器中充分混合。为模拟燃煤烟气在烟道中的实际停留时长,设计总长 10 m 的盘管,以保证 1–2 s 的反应时间。风机、加热器、恒温箱、热电偶温度传感器构成辅助系统,控制实验中的烟气流量,并使反应前后烟气温度恒定。恒温箱内的盘管尾部安装过滤器,

以在恒温状态下过滤反应生成的盐等固体颗粒。收集系统内,过滤后的烟气通过化学吸收法进行采样与烟气成分分析,通过喷碱液前后气体组分浓度的变化计算碱基物质与酸性气体的反应效率。

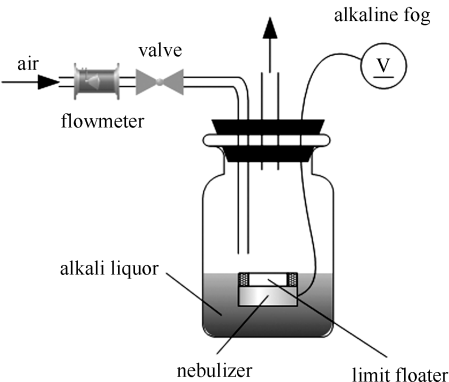


图 3 雾化碱液供给系统示意图

Figure 3 Structure of nebulizer

2.2 模拟烟气

燃煤电厂烟气中含有多种酸性气体,主要包括 CO₂、SO₂、HCl、HF、SO₃ 等,其性质见表 1,一台 660 MW 机组实测的各气体组分浓度见表 2。使用碱基脱氯从理论上讲可以将烟气中所有的酸性气体几乎全部脱除,但是在考虑成本等因素而控制碱基投放量的前提下,烟气中的各类酸性气体存在较为复杂的竞争关系^[21,22]。

表 1 烟气中酸性气体的性质

Table 1 Properties of acid gases in flue gas

	SO ₂	SO ₃	HCl	HF	CO ₂
Activity	medium	strong	strong	weak	weak
Concentration	high	low	low	low	high
Dissolubility	low	high	high	high	high

表 2 燃煤机组空预器后烟气组分

Table 2 Composition of flue gas

Composition	CO ₂ φ/%	O ₂ φ/%	SO ₂ /(mg·m ⁻³)	SO ₃ /(μL·L ⁻¹)	HCl/(μL·L ⁻¹)	HF/(μL·L ⁻¹)
Concentration	14.0	3.0	2285.7	9.0	33.5	28.4

φ: volume fraction

实验只使用 HCl 和 SO₂ 制备模拟烟气,原因在于:体积浓度最高的 CO₂ 气体与 NaOH 反应生成的 NaHCO₃ 和 Na₂CO₃ 仍可作为碱基物质继续与 HCl 反应^[23],故在实验模拟中不需另外通入;SO₃ 和 HF 气体浓度较低,且两者也是需要脱除的气体,其对实验的影响均可表征为 HCl 气体浓度的变化;而 SO₂ 虽然属于中强酸且水溶性较低,但由于其较高的浓度(是 HCl 的数十倍以上),因此,会对 HCl 反应产

生显著的干扰作用,故模拟烟气中需要通入 SO₂。因此,本实验用空气做载气,用 HCl 和 SO₂ 按一定比例配置的模拟烟气。

2.3 实验条件

Liu 等^[21]研究得出,Ca(OH)₂ 对 HCl 脱除效率与相对湿度成正相关、和反应温度成反相关,SO₂ 脱除效率与相对湿度成正相关。本实验研究目的在于探究不同碱基物质对烟气脱氯的影响,故控制反应

温度不变,即控制反应器进出口气体温度相同且不变;保持雾化碱液的量不变(0.1 mL/min),通过调整碱液浓度来控制碱基物质的量;同时保持总气体流量不变。

本实验恒温箱保证反应器出口气体的温度为120℃,调节空气流量计流量使反应器内气体流速为7 m/s。调节HCl、SO₂气体流量,使实验系统中HCl、SO₂浓度同表2。

2.4 采样与检测

采样及化验流程依照HJ 549—2009进行。HCl和SO₂浓度采用化学吸收法进行采样,吸收液成分为1.8 mmol/L的KOH与2.4 mmol/L的Na₂CO₃溶液的混合液。HCl和SO₂浓度的检测采用离子色谱法,仪器检出限为1 mg/L,样品经过滤、稀释后进行检测,离子色谱淋洗液成分与吸收液成分相同。为保证数据的有效性,进行重复性实验,相同工况的样品做三组,非异常数据取平均值。

2.5 钠氯比定义

定义钠离子与氯离子的物质的量比为钠氯比,记为Na/Cl,即

$$\text{Na/Cl} = \frac{n(\text{Na}^+)}{n(\text{Cl}^-)} \quad (11)$$

2.6 脱氯效率计算

脱氯效率定义为:

$$\eta = \left(1 - \frac{Q_{\text{out}} \cdot c_{\text{out}}}{Q_{\text{in}} \cdot c_{\text{in}}}\right) \times 100\% \quad (12)$$

因为实验反应系统进出口烟气流量相等,即将脱氯效率定义简化为:

$$\eta = \left(1 - \frac{c_{\text{out}}}{c_{\text{in}}}\right) \times 100\% \quad (13)$$

式中, η 为脱氯效率,%; c_{in} 、 c_{out} 为反应系统进、出口模拟烟气中HCl浓度, $\mu\text{L/L}$; Q_{in} 、 Q_{out} 为进、出口模拟烟气流量,L/min。

3 结果与讨论

3.1 不同碱基物质对烟气脱氯效率的影响

保持雾化碱液的量为0.1 mL/min,根据所需要的钠氯比,配制不同浓度的NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃溶液,在模拟空预器后烟道的温度(120℃)和气体流速(7 m/s)条件下,进行多组实验,检测HCl的脱除效率,实验结果见图4。

由图4可知,对于这三种碱基物质而言,在Na/Cl比逐渐增大的过程中,脱氯效率逐渐上升,但上升速率逐渐降低,此趋势与文献^[6]中使用CHEMKIN软件进行化学动力数值模拟的趋势基本

一致。当碱基物质为NaOH时,在Na/Cl比由2.4增大到12.0的过程中,脱氯效率由33.42%上升至96.87%;当碱基物质为Na₂CO₃时,在Na/Cl比由1.4增大到12.8的过程中,脱氯效率由19.85%上升至92.60%;当碱基物质为NaHCO₃时,在Na/Cl比由1.8增大到12.5的过程中,脱氯效率由23.09%上升至84.01%。故从曲线趋势可以得出,三者对HCl的脱除效果由强到弱依次为NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃,与三者碱性强弱相对应。可推断,碱性强弱是影响碱基物质对脱氯效率的主要因素。

以70%脱氯效率作为目标值,NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃三种碱基物质所需要的Na/Cl比分别约为5.8、7.1、8.7。

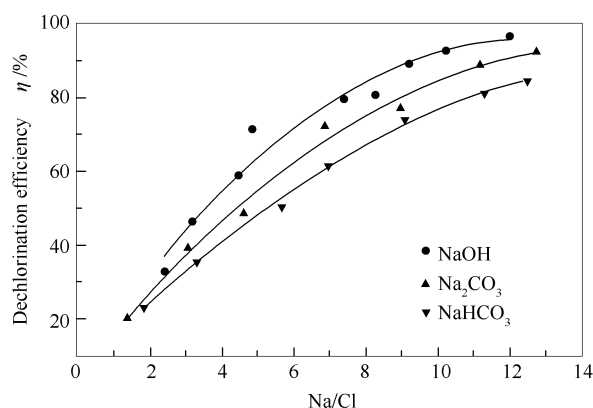


图4 不同碱基物质对烟气脱氯效率的影响

Figure 4 Effect of different alkalis on dechlorination

3.2 SO₂浓度对不同碱基脱氯效率的影响

在前文中已经分析,虽然烟气成分复杂、酸性气体种类繁多,但低浓度的SO₃、HF均可近似表征为HCl浓度的变化,而高浓度的SO₂气体会对脱氯效率产生较大干扰。因此,进一步实验研究SO₂浓度对烟气脱氯的具体影响。

分别采用NaOH和Na₂CO₃作为碱基物质,控制SO₂浓度由1200 mg/m³至4000 mg/m³,进行五组实验,实验结果见图5。控制HCl浓度与表2相同,烟温120℃,烟气流速7 m/s,Na/Cl比为5。

由图5可知,当NaOH作为碱基物质时,在SO₂浓度由1200 mg/m³增加至4000 mg/m³,脱氯效率由90.9%下降到50.6%;而当Na₂CO₃作为碱基物质时,在同样的SO₂浓度区间内,脱氯效率由83.2%下降到42.5%,两种碱基物质下的SO₂对脱氯效率的影响均呈线性关系。SO₂浓度变化的整个过程中,Na₂CO₃的脱氯效率始终小于NaOH,且影响幅度基本一致,根据线性拟合,SO₂浓度每增加

100 mg/m³,脱氯效率下降约 1.4%。说明 SO₂ 对 HCl 与碱基物质的反应是有显著竞争作用的,不过对于特定的机组,入炉煤含硫量一般变化幅度不会太大,烟气脱氯依然可以稳定在较为理想的脱氯效率。另外,文献^[24]以 NaOH 为例,控制 SO₂ 浓度在 2300 mg/m³,HCl 浓度为 54 μL/L,在 Na/Cl 比由 2.4 增加到 8.2 的过程中,SO₂ 的反应效率近似线性上升,由 5.82% 上升到 26.11%,可以发现,SO₂ 与碱基物质的反应间接实现了部分 SO₂ 的脱除,碱基并没有被浪费,对于脱硫系统超低排放的高效稳定运行也有一定的积极作用。

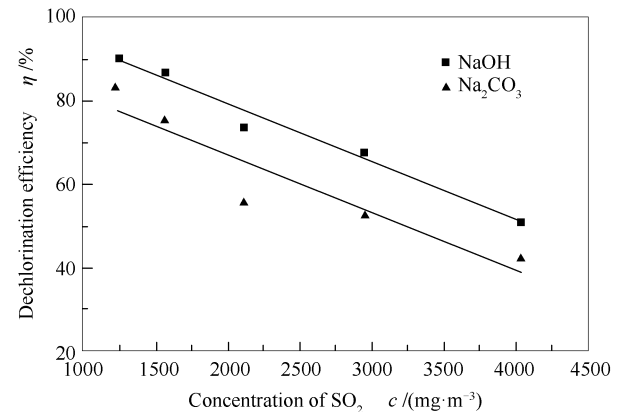


图 5 SO₂ 浓度对烟气脱氯效率的影响
Figure 5 Effect of SO₂ concentration on dechlorination

3.3 不同碱基的成本比较

表3为不同碱基物质的成本。由表3可知,选

择工业用、含量不低于 99% 的同一品级碱基物质进行不同碱基的成本比较发现,NaHCO₃ 价格相对便宜,但受制于其较低的脱氯效率和单位 Na 基摩尔质量高,选择其作为反应物,实际成本反而较高;NaOH 虽然价格明显高于其他碱基物质,但因为其脱氯效率高、单位 Na 基摩尔质量低,反而更具有经济性。

表 3 不同碱基物质的成本
Table 3 Cost of different alkali-based materials

Alkali-based materials	Market average price (yuan/ton)	Na/Cl at 70% dechlorination efficiency	Price of removing 1 mol HCl (yuan)
NaOH	4500	5.8	1.04
Na ₂ CO ₃	2400	7.1	1.69
NaHCO ₃	1700	8.7	3.29

3.4 不同碱基的溶解性比较

表 4 为三种碱基物质的溶解性情况,由表 4 可知,Na₂CO₃、NaHCO₃ 的溶解度明显低于 NaOH。若选择溶解度低的碱基物质,一方面,脱氯工艺耗水量将显著增加;另一方面,过大的溶液量也使烟温降幅偏大,不利于机组安全稳定运行,也不符合通过烟气脱氯来实现脱硫废水零排放的初衷,如果采用固液混合的方式,也一定程度地影响系统稳定性和反应效率。所以,从溶解性来看,NaOH 更适合于作为烟气脱氯的碱基物质。

表 4 不同碱基物质的溶解性
Table 4 Dissolubility of different alkali-based materials

Temperature <i>t</i> /℃		0	10	20	30	40
NaOH	dissolubility /(g·100 mL ⁻¹)	42	51	109	119	129
	saturation concentration/%	29.6	33.8	52.2	54.3	56.3
Na ₂ CO ₃	dissolubility /(g·100 mL ⁻¹)	7	12.5	21.5	39.7	49
	saturation concentration/%	6.5	11.1	17.7	28.4	32.9
NaHCO ₃	dissolubility /(g·100 mL ⁻¹)	6.9	8.2	9.6	11.1	12.7
	saturation concentration/%	6.5	7.6	8.8	10.0	11.3

3.5 不同碱基脱氯的综合分析

NaOH、Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 这三种碱基物质都能起到脱氯的作用,同时也都会受到 SO₂ 等其他酸性气体的竞争影响,但是综合脱氯效率、工业应用成本、溶解性三个方面考虑,认为 NaOH 是最高效、最经济、最适合于工程应用的碱基物质。

4 结 论

实验表明,不同碱基物质的脱氯效率各不相同,NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 的脱氯效率依次下降,以脱

氯效率 70% 为目标时,NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 三种碱基物质的 Na/Cl 比分别需要达到 5.8、7.1、8.7。随着 SO₂ 浓度的增加,HCl 的反应效率都呈相近幅度的线性下降趋势,SO₂ 浓度每增加 100 mg/m³,脱氯效率下降约 1.4%。虽然 NaOH 价格较高,但其脱氯效率高、单位 Na 基摩尔质量低、溶解性好,与相对廉价的 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 相比,反而是最高效、最经济、最适合于工程应用的碱基物质。

参考文献

- [1] 李玉, 张乔, 王群. 蒸发结晶工艺在火电厂脱硫废水零排放中的应用[J]. 水处理技术, 2016, **425**(11): 121-122.
(LI Yu, ZHANG Qiao, WANG Qun. Application of evaporative crystallization process in the zero discharge of desulfurization waste water in thermal power plant[J]. Technol Water Treat, 2016, **42**(11): 121-122.)
- [2] CINGOLANI D, EUSEBI A L, BATTISTONI P. Osmosis process for leachate treatment in industrial platform: Economic and performances evaluations to zero liquid discharge[J]. J Environ Manage, 2017, **203**: 782-790.
- [3] MA S, CHAI J, CHEN G, YU W, ZHU S. Research on desulfurization waste-water evaporation: Present and future perspectives[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2016, **58**: 1143-1151.
- [4] 吴怡卫. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水处理的研究[J]. 中国电力, 2006, **39**(4): 75-78.
(WU Yi-wei. Study on the wastewater treatment in limestone-gypsum wet FGD process[J]. Electr Pow, 2006, **39**(4): 75-78.)
- [5] 杨建国, 耿梓文, 袁伟中, 陈锡炯, 滕卫明, 刘畅, 赵虹. 燃煤烟气脱氯实现脱硫废水零排放技术及其影响[J]. 中国电机工程学报, 2018, **38**(9): 2657-2664.
(YANG Jian-guo, GENG Zi-wen, YUAN Wei-zhong, CHEN Xi-jiong, TENG Wei-ming, LIU Chang, ZHAO Hong. The technology of coal-fired flue gas dechlorination for realizing zero-discharge of desulfurization wastewater and its influences on boiler[J]. Proc CSEE, 2018, **38**(9): 2657-2664.)
- [6] LIU C, ZHAO H, YANG W Y, QIU K Z, YANG J G, GENG Z W, TENG W M, YUAN W Z, CHEN X J. Chemical kinetics simulation of semi-dry dechlorination in coal-fired flue gas[J]. J Zhejiang Univ-Sci A, 2018, **2**(19): 148-157.
- [7] 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.
(JIE Hai-wei, ZHANG Yu-feng, ZHANG Yan. Numerical simulation and experimental study of flue gas cleaning in waste incineration power plants[J]. Proc CSEE, 2008, **28**(5): 17-22.)
- [8] 臧仁德, 张力. 垃圾与煤混烧烟气脱酸的模拟及实验[J]. 煤炭学报, 2011, **36**(8): 1385-1390.
(ZANG Ren-de, ZHANG Li. Numerical simulation and experimental on deacidification of flue gas by co-combustion of MSW with coal[J]. J China Coal Soc, 2011, **36**(8): 1385-1390.)
- [9] ZHANG C X, WANG Y X, YANG Z H, XU M H. Chlorine emission and dechlorination in co-firing coal and the residue from hydrochloric acid hydrolysis of discorea zingiberensis[J]. Fuel, 2006, **85**(14/15): 2034-2040.
- [10] FRIGGE L, STROEHLE J, EPPL B. Release of sulfur and chlorine gas species during coal combustion and pyrolysis in an entrained flow reactor[J]. Fuel, 2017, **201**: 105-110.
- [11] LI W, LU H L, CHEN H K, LI B Q. The volatilization behavior of chlorine in coal during its pyrolysis and CO₂-gasification in a fluidized bed reactor[J]. Fuel, 2005, **84**(14/15): 1874-1878.
- [12] TSUBOUCHI N, OHTSUKA S, NAKAZATO Y, OHTSUKA Y. Formation of hydrogen chloride during temperature-programmed pyrolysis of coals with different ranks[J]. Energy Fuels, 2005, **19**(2): 554-560.
- [13] GUO S Q, YANG J L, LIU Z Y. The fate of fluorine and chlorine during thermal treatment of coals[J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(24): 7886-7889.
- [14] BIE R S, LI S Y, YANG L D. Reaction mechanism of CaO with HCl in incineration of wastewater in fluidized bed[J]. Chem Eng Sci, 2005, **60**(3): 609-616.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] FELLOWS K T, PILAT M J. HCl sorption by dry NaHCO₃ for incinerator emissions control[J]. J Air Waste Manage, 1990, **40**(6): 887-893.
- [18] 李猛. 钠法烟气脱硫脱硝一体化技术[C]//煤电厂“超低排放”新技术交流研讨会论文. 中国浙江嘉兴: 中国动力工程学会, 2014: 38-45.
(LI Meng. A integrated technology of flue gas desulfurization and denitrification by sodium based materials[C]//Processings of new technology exchange seminar of ultra-low emissions in coal-fired plant. Jiaxing, Zhejiang, China: Chinese Society of Power Engineering, 2014: 38-45.)
- [19] 王永刚, 李振虎, 张文胜, 曾东, 郭锴. 用旋转填充床以双碱法脱除烟气中的SO₂[J]. 石油化工, 2009, **38**(8): 893-896.
(WANG Yong-gang, LI Zhen-hu, ZHANG Wen-sheng, CENG Dong, GUO Kai. Removal of sulfur dioxide from flue gas in rotating packed bed by dual-alkali method[J]. Petrochem Technol, 2009, **38**(8): 893-896.)
- [20] LEWIS W K, WHITMAN W G. Principles of gas absorption[J]. Ind Eng Chem, 1924, **16**: 1215-1220.
- [21] LIU Z S, WEY M Y, LIN C L. Reaction characteristics of Ca(OH)₂, HCl and SO₂ at low temperature in a spray dryer integrated with a fabric filter[J]. J Hazard Mater, 2002, **95**(3): 291-304.
- [22] STEIN J, KIND M, SCHLUNDER E U. The influence of HCl on SO₂ absorption in the spray dry scrubbing process[J]. Chem Eng J, 2002, **86**(1/2): 17-23.
- [23] HARTMAN M, SVOBODA K, POHORELY M, SYC M, SKOBLIA S, CHEN P C. Reaction of hydrogen chloride gas with sodium carbonate and its deep removal in a fixed-bed reactor[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, **53**(49): 19145-19158.
- [24] 刘畅, 赵虹, 滕卫明, 耿梓文, 邱坤赞, 杨建国, 袁伟中, 陈锡炯. $n(\text{Na}^+)/n(\text{Cl}^-)$ 对烟气脱氯及脱硫废水零排放的影响[J]. 煤炭转化, 2017, **40**(3): 70-75.
(LIU Chang, ZHAO Hong, TENG Wei-ming, GENG Zi-wen, QIU Kun-zan, YANG Jian-guo, YUAN Wei-zhong, CHEN Xi-jiong. Effect of $n(\text{Na}^+)/n(\text{Cl}^-)$ on semi-dry dechlorination in coal-fired flue gas to realize zero emission of FGD waste water[J]. Coal Convers, 2017, **40**(3): 70-75.)