

固定床 PVC 燃烧脱氯的机理和试验

李水清, 池涌, 李威武, 李润东, 邱坤赞, 李晓东, 严建华, 马加德, 岑可法(浙江大学热能工程所, 杭州 310027, E-mail: itpe@cmeec.zju.edu.cn)

摘要: 研究垃圾组分 PVC 在焚烧过程中 HCl 的排放和脱除特性的实验在准等温、电加热的水平石英管反应器中进行。随着床温从 700 °C 升高到 900 °C, HCl 的转化率从 82.5 % 平缓增加到 88.3 %, 而过量空气系数的增加促使部分 HCl 转化为 Cl_2 (1.9 % ~ 4.5 %) 的形式存在。钙基吸收剂 CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 对 HCl 的脱除效率高达 68 % ~ 79 %, 而镁基吸收剂的脱氯效率却低于 3 %。小的吸收剂粒径、高的 Ca/Cl 比会促进脱氯效率的提高; 烟气中 CO_2 和 H_2O 对脱氯效率的影响与它们在反应平衡中所起作用有关。高温下燃烧固氯机理反应的平衡常数的计算不仅诠释了实验结果, 而且提供了脱氯吸收剂选择的依据。

关键词: PVC 焚烧; HCl 排放; 燃烧脱氯; 钙基吸收剂

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)02-06-0095

Experimental and Mechanism Analyses on HCl Emission Control during PVC Combustion in Fixed Beds

Shuiqing Li, Yong Chi, Weiwu Li, Rundong Li, Kunzhan Qiu, Xiaodong Li, Jianhua Yan, Jiade Ma, Kefa Cen (Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China E-mail: itpe@cmeec.zju.edu.cn)

Abstract: Incineration of chloridated plastic (PVC) in solid wastes contributes much to HCl pollutant in air environment. The characteristics of HCl emissions and reduction during PVC combustion were conducted in a nearly isothermal, externally heated, horizontal quartz-tube reactor. With increasing temperature from 700 to 900 °C, the conversion of HCl increased leniently from 82.5 % to 88.3 %. High excess air factor enhanced a small amount of HCl existing in form of Cl_2 . The calcium-based sorbents including CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ exhibited high HCl capture efficiencies from 68 % to 79 %, while magnesium-based sorbent less than that of 3 %. Influences of operational variables, i.e., size of sorbent, Ca/Cl molar ratio and combustion fume compositions, on the HCl reduction were discussed. From a point of view of equilibrium constant of dechloridization reaction the experimental results were explained in detail.

Key words: HCl emission; PVC incineration; calcium-based sorbents; HCl capture

城市垃圾焚烧过程中,除了常规的燃煤和燃油锅炉的 NO_x 和 SO_x 外,还会产生其它有害气体如 HCl/ Cl_2 。PVC 类高氯树脂是垃圾中最主要的氯源,其它份额较少的来源还包括厨余垃圾中的盐分(NaCl)等^[1]。研究表明,PVC 燃烧初始阶段(<350 °C)氯分主要以 HCl 的形式析出,1 kg 的 PVC 完全燃烧时约产生 0.5 kg 的 HCl^[2]。HCl 的适时脱除不仅可以减轻 HCl 本身对锅炉结构和外界环境的危害,还可有效地抑制低温烟道中 PCDD/F 的形成。

脱氯技术分为烟气脱氯和燃烧固氯。烟气脱氯是指在除尘器前的烟道中利用碱液淋洗或喷射固氯剂等除掉 HCl;燃烧脱氯则是指预先在燃料(垃圾)或床料中掺入固氯剂或者向燃烧室中喷加固氯剂从而实现燃烧过程中脱除 HCl。燃烧固氯的优势表现在:无论对流化床、

基金项目:国家自然科学基金资助重点项目(59836210);浙江科技人才培养专项资金资助(RC99041)

作者简介:李水清(1975~),男,博士生,主要研究方向为固体废物的焚烧、热解和气化处理的理论 and 应用。

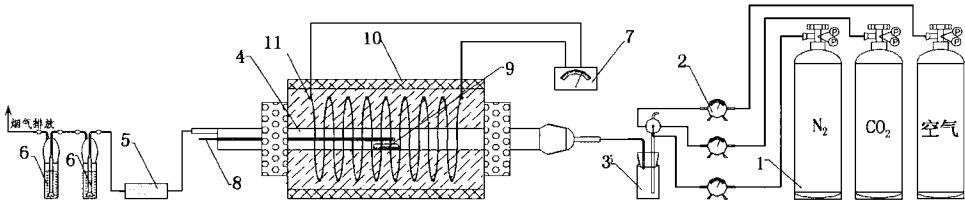
收稿日期:2000-05-09

炉排,还是回转窑垃圾焚烧系统,只需在床料或燃料中直接添加固氯剂,无需烟气脱氯庞大的设备投资和运行费用;可以有效地遏制焚烧炉内氯源和垃圾有机成分生成 PCDD/F 前驱物的高温气相反应^[3].

本文研究了含氯废料(PVC)焚烧中 HCl 的析出规律以及燃料固氯特性,并从固氯反应机理和常数的角度解释了不同碱基吸收剂的脱除性能.

1 实验装置和分析方法

1.1 实验装置



1. 气化介质贮瓶 2. 流量计 3. 缓冲瓶 4. 石英管反应器 5. 过滤器 6. HCl 吸收瓶
7. 温控装置 8. 热电偶 9. 反应皿 10. 保温层 11. 加热带电炉

图 1 PVC 燃烧固氯试验固定床反应器示意图

Fig.1 Pattern of PVC combustion fixed bed reactor

烟气中 HCl、Cl₂ 通过 2 个各盛有 50 ml 0.1 mol/L NaOH 溶液的吸收瓶同步吸收.因为烟气中 HCl 排放浓度比较高,采用 Hg(SCN)₂ 法测定需要进行多次稀释,导致误差很大,因而推荐硝酸银容量法,Cl₂ 则采用碘量法测定.实际的 HCl 的量应当从 AgNO₃ 容量法测定的总的 Cl 元素中扣除碘量法所测得 Cl₂ 中 Cl 元素^[4].所有工况都进行了空白测定.

1.3 实验试剂

表 1 原始物料的工业分析和元素分析 / %

Table 1 Industril analysis and element analysis of raw materials

M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	Q _{b, ad} /kJ·g ⁻¹	C _{ad}	H _{ad}	S _{ad}	N _{ad}	O _{ad}	Cl _{ad}
0.12	0.08	93.85	5.95	21140.9	40.3	5.82	1.25	0.07	0.00	52.36

2 实验结果和讨论

2.1 PVC 燃烧中氯分的析出

实验在密封的石英加热反应管中进行(图 1 所示).石英管的内径 60 mm,长约 1 m,有效加热长度为 0.6 m.石英管水平放置在采用恒温控制的马弗炉中.盛有少量 PVC 粉末(500 mg)和碱基吸收剂试样的瓷皿待石英管加热到设定温度时,快速推入管中.石英管一端鼓入空气(1 min/L),空气湿度可以调节,另一端则经过玻璃纤维过滤装置后,采用吸收液采集 HCl 气体和 Cl₂ 气体.管壁温度以及管内空气流温度由 K 型热电偶测得.该装置还可通过调节 N₂、CO₂ 等介质的流量来改变反应气氛.

1.2 HCl 和 Cl₂ 分析方法

实验所用 PVC 粉末平均粒径在 180 μm ~ 240 μm 之间,其工业和元素分析列于表 1.所选的碱基吸收剂为粉末状的 CaCO₃,Ca(OH)₂,Ca(CH₃COO)₂(Calcium Acetate, CA)以及 Mg(OH)₂.吸收剂纯度均高于 95%,粒径从 30 μm ~ 100 μm 不等.实验时,PVC 与吸收剂粉末混在一起或分层覆盖,在石英管内燃烧.每个试样为保证 HCl 充分吸收,焚烧时间为 10 min.

PVC 燃烧的空气过量系数 α 定义为实际空气量 ($m_{\text{air}}/m_{\text{fuel}}$)_{actu} 与理论所需空气量 ($m_{\text{air}}/m_{\text{fuel}}$)_{stoich} 之比(为保证 PVC 的完全燃

烧,文中如无特殊说明 α 一般取 5):

$$\alpha = (m_{\text{air}}/m_{\text{fuel}})_{\text{actu}}/(m_{\text{air}}/m_{\text{fuel}})_{\text{stoich}} \quad (1)$$

Cl $\rightarrow$ HCl 的转化率 η_{conv} 可表示为:

$$\eta_{\text{conv}} = (m_{\text{HCl}}^{\text{Cl}})_{\text{cap}}/(m_{\text{PVC}}^{\text{Cl}})_{\text{fed}} \times 100 \quad (2)$$

式中, $(m_{\text{PVC}}^{\text{Cl}})_{\text{fed}}$ 为 PVC 进料中氯分的质量, $(m_{\text{HCl}}^{\text{Cl}})_{\text{cap}}$ 则为吸收液所捕获的 HCl 中的氯分质量.图 2 所示是 PVC 焚烧中 η_{conv} 随温度的变化.当 $\alpha=5$ 时对 PVC 燃烧做了重复工况,2 次结果的 η_{conv} 较为吻合.随着温度的升高 η_{conv} 从 82.5 % 增加到 88.3 %,但递增趋势比较平缓.原因在于:PVC 的焚烧是一个分解燃烧过程,PVC 进入反应皿后,首先在较低温度区(200 $^{\circ}\text{C}$ ~ 350 $^{\circ}\text{C}$) 发生侧基消除反应,生成 HCl 和共轭双键的聚多烯烃,随着温度逐渐提高,聚多烯烃在有氧气氛下发生无规降解,生成焦油和小分子气态烃,这些热解产物再迅速与周围的 O_2 进行扩散燃烧^[5].所以,HCl 的生成主要完成于低温区(200 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$),温度从 700 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 900 $^{\circ}\text{C}$,Cl $\rightarrow$ HCl 的转化率变化较为平缓,但温度升高会加快 PVC 热解速率,进而使热解过程进行的更为彻底,则 Cl $\rightarrow$ HCl 的转化率相应也有所提高.

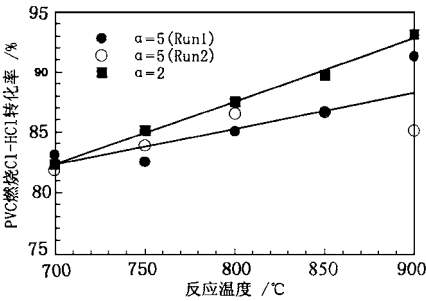
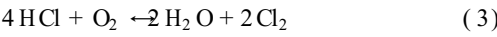


图 2 不同温度下 PVC 燃烧中 Cl $\rightarrow$ HCl 转化率
Fig.2 Conversion efficiency of Cl $\rightarrow$ HCl from PVC combustion with different temperature

当降低空气流速使 $\alpha=2$ 时 η_{conv} 在 82.4 % ~ 93.0 % 间变化,随着 α 的降低 Cl $\rightarrow$ HCl 转化率反而略有提高,但提高幅度仅有 0.2 % ~ 4.9 %.由于氯和氧的电负性相近存在着可逆反应(3),当 α 提高即 O_2 增加时反应右移,小部

分 HCl 转化为 Cl_2 从而生成量减少.



如图 3, $\alpha=5$ 时 PVC 燃烧 Cl $\rightarrow \text{Cl}_2$ 的转化率随着温度提高从 1.9 % 提高到 4.5 %, $\alpha=2$ 时鉴于碘量法测量下限而没有检出 Cl_2 .对一般流化床、回转窑垃圾焚烧炉而言,炉床温度约为 800 $^{\circ}\text{C}$ ~ 850 $^{\circ}\text{C}$,则 Cl $\rightarrow \text{Cl}_2$ 低于 3 %,可见即便 O_2 过量,反应(3)也是比较微弱的.所以 PVC 燃烧产物中氯分主要以 HCl 的形式存在, Cl_2 问题可不予考虑.实验后收集了焚烧后残留物进行了 GC-MS 分析,没有发现有害含氯有机物 PCDD/Fs,限于条件我们无法确定燃烬灰渣中氯元素迁移方向.

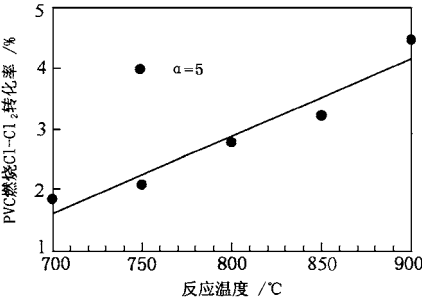


图 3 不同温度下 PVC 燃烧中 Cl $\rightarrow \text{Cl}_2$ 转化率
Fig.3 Conversion efficiency of Cl $\rightarrow \text{Cl}_2$ from PVC combustion with different temperature

2.2 钙基或镁基的脱氯性能比较

PVC 在完全燃烧时的主要产物是 HCl,虽然 PVC 燃烧时直接产生的 PCDD/Fs 十分有限,但 PCDD/Fs 主要生成途径是低温烟道中飞灰在 HCl 气氛下发生的“de ~ novo”合成反应^[2].HCl 自身还对焚烧炉钢体具有强烈腐蚀作用.因此垃圾燃烧过程的固氯研究具有相当重要的意义.设 $(m_{\text{HCl}}^{\text{sorbent}})_{\text{cap}}$ 、 $(m_{\text{HCl}}^{\text{blank}})_{\text{cap}}$ 分别是碱基吸收剂添加与否时 PVC 燃烧所测的烟气中 HCl 的量,则燃烧脱氯效率可定义为:

$$\eta_{\text{remo}} = [(1 - (m_{\text{HCl}}^{\text{sorbent}})_{\text{cap}} / (m_{\text{HCl}}^{\text{blank}})_{\text{cap}})] \times 100 \quad (4)$$

图 4 所示是 Ca/Cl = 2、粒径 $d_p = 100 \mu\text{m}$ 工况下不同吸收剂的燃烧脱氯效率.在实验温度

范围内钙基吸收剂对 HCl 脱除效率都比较高,其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 最高,约为 74 % ~ 79 %, CaCO_3 次之,约为 72 % ~ 76 %, CA (醋酸钙) 则为 69 % ~ 75 %;比之钙基, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的脱氯效率仅为 2 % ~ 3 %, Courtemanche et al 对此也得出了类似的结论^[1]. 钙基吸收剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 和 CA 的脱氯效率不同,是因为它们在高温下分解所生成 CaO 的孔状结构的比表面积也各不相同. 随着温度由 700 °C 升高到 900 °C, η_{HCl} 约提高 5 %,因为在同样条件下反应速率随温度提高有所加快. CA 属于羧酸钙盐吸收剂,除了对酸性的 HCl、 SO_2 外,对 NO_x 也具有的吸收效果,因而逐渐引起重视.

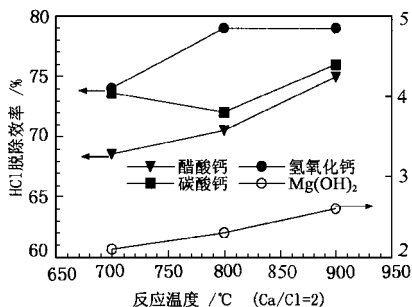


图 4 不同吸收剂的燃烧脱氯效率

Fig. 4 Combustion dechloridization efficiency of different sorbents

2.3 吸收剂粒径对 HCl 脱除效率的影响

图 5 是吸收剂粒径对 PVC 燃烧脱氯效率的影响. 当 CaCO_3 的粒径从 100 μm 降为 30 μm 时, η_{HCl} 提高了 4.7 % ~ 8.7 %; 而当 CA 的粒径从 100 μm 降为 30 μm 时, η_{HCl} 的提高却小于 2 %. 原因可作如下分析: 对 CaCO_3 而言当粒径变小时, 其与 HCl 反应的最初反应表面积增大, 反应表面积愈大, 反应速率愈快; 对 CA 而言, 粒径尺寸对 HCl 脱除影响不大的原因可能是 CA 分解成 CaO 过程中形成了多孔状的球形墙产物层, 而球形墙的厚度对反应速率的影响程度远重于粒径的影响.

2.4 Ca/Cl 比对 HCl 脱除效率的影响

以 CaCO_3 吸收剂的实验结果表明: HCl 的脱除效率随着 Ca/Cl 比增大, 但是增加的速率

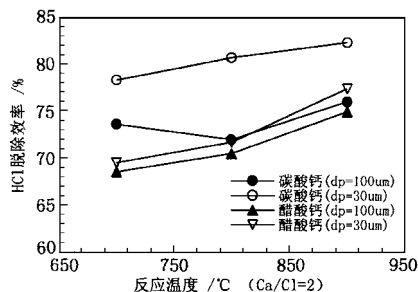


图 5 粒径对 PVC 燃烧脱氯效率的影响

Fig. 5 Effect of particle size on PVC combustion

却不断减慢, 当 $\text{Ca}/\text{Cl} \geq 6$ 时 η_{HCl} 几乎不再增加 (见图 6). 其原因可能是当 HCl 浓度一定时, Ca/Cl 比增大意味着参加脱氯反应 CaCO_3 颗粒的表面积的增加, 从而提高了反应速率以及 η_{HCl} , 但是随着 Ca/Cl 比进一步提高, 多余 CaCO_3 颗粒分布不均匀以及相互之间再次碰撞团聚的可能性减少, 降低了其参与反应的有效利用率, 从而减缓了 η_{HCl} 的增加速率. 工程实际中, Ca/Cl 比选择取决于净化效率、吸收剂价格及运行费用等综合要求. Ca/Cl 比过小则达不到环保净化要求; 太大则又影响运行的经济性.

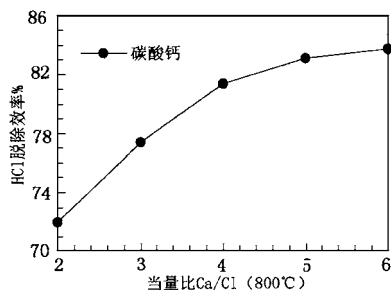


图 6 Ca/Cl 摩尔比对 HCl 脱除率的影响

Fig. 6 Effect of Ca/Cl molar ratio on HCl removal efficiency

2.5 烟气成分对 HCl 脱除效率的影响

烟气中 CO_2 和 H_2O 对 HCl 脱除效率的影响引起众多学者的重视^[6~7]. 考虑到焚烧中烟气成分变化主要取决于 PVC 燃烧空气的物质的量以及化学组成, 因而, 改变烟气成分最直观

的方法就是在燃烧空气中掺入 CO_2 或 H_2O 。图 7 所示是 $\text{Ca}/\text{Cl}=2$ 时 CO_2 和 H_2O 对 CaCO_3 脱除 HCl 的影响。当空气中 CO_2 含量从 0 增加到 30 % 时, η_{remo} 有比较明显地下降;而空气中水分从 20 % 提高到 60 % 时, η_{remo} 却始终保持在 71 % ~ 72 % 之间。

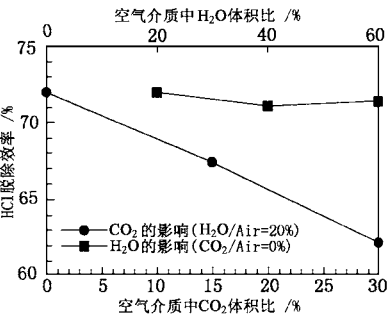
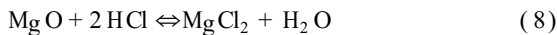
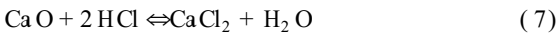
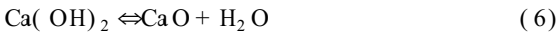


图 7 CO_2 和 H_2O 对 HCl 脱除率的影响

Fig. 7 Effects of CO_2 and H_2O on HCl removal efficiency

3 燃烧脱氯反应机理和吸收剂的选择

燃烧过程中脱氯和烟气脱氯反应过程不同在于:燃烧区温度比较高,吸收剂一般先进行自身煅烧反应生成多孔状的 CaO 或 MgO ,而 CaO (MgO) 再与烟气中的 HCl 发生气固反应,使氯分以 CaCl_2 的形式赋存在灰渣中,各反应历程的化学方程式表示如下:



对上述任一反应,其标准状态下的热效应、吉布斯能以及反应平衡常数可表示为:

$$\Delta H^0 = \left(\sum \nu_i \Delta H_{\text{fi}}^0 \right)_{\text{product}} - \left(\sum \nu_i \Delta H_{\text{fi}}^0 \right)_{\text{reagent}}$$
 (10)

$$\Delta G^0 = \left(\sum \nu_i \Delta G_{\text{fi}}^0 \right)_{\text{product}} - \left(\sum \nu_i \Delta G_{\text{fi}}^0 \right)_{\text{reagent}}$$
 (11)

$$\ln K_a = - \Delta G / RT$$
 (12)

通过式(11,12)可以求得标准状态下反应

常数 K_a ,但是对于燃烧脱氯反应,考虑到反应器温度比较高, K_a 也与标准状态下的相差较大,根据吉布斯-亥姆霍兹方程:

$$\left(\partial (\Delta G / T) / \partial T \right)_p = - \Delta H / T^2$$
 (13)

对式(12)在定压之下对 T 求导后代入(13),然后求定积分得:

$$\ln K_a(T) - \ln K_a^0 = \int_0^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$
 (14)

就本文研究的温度范围而言,可以把 ΔH 看作与 T 有关的函数.已知反应物、产物的定压比热容在试验和工业生产中最常用到,其与温度的经验关联式可表示为:

$$C_p = f(T) = a + bT + cT^{-2}$$
 (15)

根据反应热效应的基尔霍夫的定积分形式, ΔH 则表示为:

$$\Delta H(T) - \Delta H_0 = \int_{T_0}^T C_p dT = \int_{T_0}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT$$
 (16)

其中, $\Delta a = \left(\sum \nu_i a_i \right)_{\text{product}} - \left(\sum \nu_i a_i \right)_{\text{reagent}}$, Δb 、 Δc 依此类推.而且 ΔH^0 、 ΔG^0 (K_a^0)、 Δa 、 Δb 、 Δc 由各参与反应物质的热力学函数表计算^[7],从而 $K_a(T)$ 求解.

某一反应进行的方向和限度可由 $\Delta G_a = RT \ln J_a - RT \ln K_a$ 判定,压力商 J_a 由气体产物和反应物得分压表示:

$$(J_a = \Pi(P_i)_{\text{product}} / \Pi(P_i)_{\text{reagent}}^{\nu_i})$$

$\Delta G_a < 0$ 是反应沿正方向进行; K_a 则表示反应所达到的限度,在温度范围 700 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 内, $K_a > 1000$ 认为反应限度很深,反之 $K_a < 0.001$ 则很浅.

图 8 所示是在固定床反应器中不同的床温下燃烧脱氯的各历程反应的 K_a 值变化.在温度 700 $^{\circ}\text{C}$ ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 内, CaO 与 HCl 的 K_a 为 $10^4 \sim 10^6$,而 MgO 与 HCl 的 K_a 仅为 0.02 ~ 0.14,所以在相同 J_a 下钙基吸收剂的脱氯效率要高于镁基,这也解释了钙基 η_{remo} 约 68 % ~ 79 %,而镁基 η_{remo} 仅为 2 % ~ 3 % 的实验结果.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的吸收效率高于 CaCO_3 , 因为从反应常数上看 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 更易于在相对较低温度下煅烧生成 CaO . 至于随着温度的升高, 吸收剂的脱氯效率略有升高, 原因在于虽然钙基脱氯反应的 K_a 降低了, 但仍远高于 1000, 而吸收剂分解反应的 K_a 的提高对 $\eta_{\text{re mo}}$ 影响是决定性的.

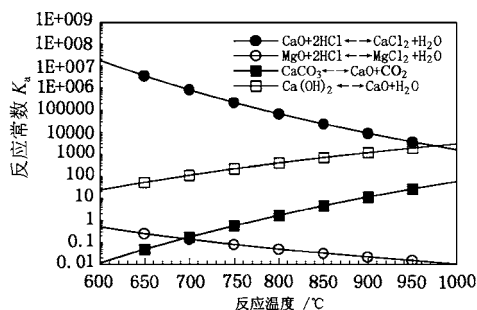


图 8 燃烧脱氯工艺的具体反应历程的反应常数

Fig. 8 Reaction constant of combustion
dechloridization process

烟气成分对 CaCO_3 脱氯的影响主要是改变了 J_a . 实验结果中 CO_2 的影响显著, 因为 CaCO_3 分解反应的 K_a 本身就比较低 (0.2 ~ 11), CO_2 的提高又增加了 J_a , 致使 ΔG_a 提高从而限制了反应的进行. H_2O 的影响不明显在于, 脱氯反应的 K_a 很高 ($> 10^4$), 烟气中高浓度 HCl 的高浓度 ($> 10^4 \text{ ppm}$) 也抵消了 H_2O 对 J_a 的影响, 所以脱氯反应的 ΔG_a 随 H_2O 的变化不会太大. 因此, 前文实验中即便 H_2O 有较大改变, 而 $\eta_{\text{re mo}}$ 却保持在 71 % ~ 72 %.

4 结论

(1) PVC 焚烧中氯分主要以 HCl 形式析出. 随着床温从 700 °C 升到 900 °C, HCl 的转化率从 82.5 % 平缓增加到 88.3 %, 而 α 的增加促使部分 HCl 转化为 Cl_2 (1.9 % ~ 4.5 %) 的形式存在.

(2) 钙基吸收剂 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 Ca) 呈现出良好的 HCl 脱除性能, $\text{Ca}/\text{Cl} = 2$ 时 $\eta_{\text{re mo}}$ 约 68 % ~ 79 %; 而镁基 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $\eta_{\text{re mo}}$ 仅为 2 % ~ 3 %, 随温度提高所有吸收剂脱氯效率略有提高.

(3) 反应条件对钙基脱氯具有影响, $\eta_{\text{re mo}}$ 随 Ca/Cl 增大而增大, 但 $\text{Ca}/\text{Cl} \geq 6$ 时增大不再明显; 颗粒粒径的减小将促进 $\eta_{\text{re mo}}$ 的提高; 烟气中 CO_2 存在限制了 HCl 脱除, 而水分的影响则不明显.

(4) 通过对燃烧脱氯工艺各分步反应的化学平衡计算, 不仅从机理上分析了吸收剂种类和反应温度对 $\eta_{\text{re mo}}$ 的影响, 也诠释了 CO_2 和 H_2O 实质上是通过改变反应的压力商 J_a , 并结合 K_a 对燃烧脱氯过程施加影响.

参考文献:

- 1 Courtemanche B, Levendis Y A. Control of HCl Emissions from Combustion of PVC by In-Furnace Injection of Ca-Mg-Based Sorbents. *Environmental Engineering Science*, 1998, 15(2): 134 ~ 123.
- 2 Pasek R J, Chang D P Y, Jones A D. Investigation of Thermal Decomposition of Chlorinated Polymers. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 1996, 13(1): 23 ~ 38.
- 3 Gullett B K, Stefanski L A. Reaction Kinetics of Ca-based Sorbents with HCl . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31: 2437 ~ 2446.
- 4 程瑞柯编. 空气和废气污染监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 383 ~ 385.
- 5 李爱民, 李水清, 严建华等. 废旧高分子材料在砖窑内的热解研究. *燃料化学学报*, 1999, 27(4): 340 ~ 346.
- 6 Duo W, Kirkby N F et al. Kinetics of HCl Reactions With Calcium and Sodium Sorbents for IGCC Fuel Gas Cleaning. *Chemical Engineering Science*, 1996, 5(11): 2541 ~ 2546.
- 7 Matsukata M. Simultaneous Chlorination and Sulphation of Calcined Limestone. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(11): 2529 ~ 2534.
- 8 印永嘉编. 物理化学简明手册. 北京: 高等教育出版社, 1988. 10.