

煤中氟化物在燃烧产物中的分布特征

刘建忠¹, 齐庆杰², 周俊虎¹, 曹欣玉¹, 岑可法¹ (1. 浙江大学热能工程研究所能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 杭州 310027, E-mail: jzliu@cme.zju.edu.cn; 2. 辽宁工程技术大学资源环境学院, 阜新 123000)

摘要:通过煤的灰化程序研究煤中氟在燃烧产物中的静态分布特征,并对不同燃烧方式的工业和电站锅炉燃烧时煤中氟化物在燃烧产物中的分布特征进行试验.结果表明:煤中氟属于强挥发性元素,在煤灰中是非浓集的.煤粉炉燃煤过程中,煤中氟析出强度高,约有 94.5% 的氟以气态氟形式析出;层燃炉气态氟的析出率略有降低,约有 80% 的氟以气态氟形式析出.煤粉炉飞灰各级分粒子中氟元素的质量分数分布呈“单峰”型,峰值出现在 74 ~ 104 μm 粒度级,约占飞灰总氟量的 55% ~ 60%.

关键词:氟化物;煤燃烧;煤粉炉;层燃炉;飞灰粒子;氟分布特征

中图分类号: X701, TQ534 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2003)04-04-0127

Distribution of Fluoride in the Combustion Products of Coal

Liu Jianzhong¹, Qi Qingjie², Zhou Junhu¹, Cao Xinyu¹, Cen Kefa¹ (1. Clean Energy and Environment Engineering Key Laboratory of Ministry of Education, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China E-mail: jzliu@cme.zju.edu.cn; 2. Dept Resources and Environmental Engineering, Liaoning Technical University)

Abstract: The static distribution characteristic of fluoride in the combustion products of coal was studied by ashing procedure of coal, and the dynamic distribution characteristics of fluorine in the combustion products of coal in pulverized-coal-fired boiler and layer-burning boiler were investigated. Experimental results identified that fluorine in coal belong to volatile elements, fluorine in fly ash and bottom ash were non-rich. About 94.5% of the fluorine in coal emitted as gaseous-fluorine during coal combustion in pulverized-coal-fired boiler, and about 80% of the fluorine in coal emitted as gaseous-fluorine during coal combustion in layer-burning boiler. 55% ~ 60% of the fluorine in fly ash of pulverized-coal-fired boiler were distributed in fly ash particles with a diameter of 74 μm ~ 104 μm .

Key words: fluorine; coal combustion; pulverized-coal-fired boiler; chain-grate boiler; fly ash; distribution of fluorine

煤中某些微量元素在燃烧产物中的分布与转化已有较多报道^[1~7],但对煤中氟在燃烧产物中的分布与燃烧转化特征研究的报道甚少.为此笔者对煤燃烧过程中氟在飞灰、炉底灰和烟气 3 种燃烧产物中的分布与转化特征进行了试验研究.首先在实验室利用煤的灰化程序研究煤中氟在燃烧产物中的静态分布特征,然后对不同燃烧方式的工业和电站锅炉燃烧时煤中氟在燃烧产物中的分布特征进行试验.这方面研究对于评价燃煤对环境的影响,减少和控制氟污染具有重要的意义.

1 试验部分

1.1 试验材料与方法

实验室研究工作共分析了 13 种原煤样品,

其中褐煤 3 种、烟煤 7 种、无烟煤 1 种、石煤 2 种;煤中氟含量在 42 ~ 3313 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,涵盖了我国煤中氟的大部分范围,具有一定的代表性.所有煤样均经过粉碎、磨细、过筛及均匀化等制备过程,煤样通过 200 目筛子,干燥、储存储备用.

煤灰样品按 GB212-91^[8]灰化程序缓慢灰化,在 (815 $\pm$ 10) $^{\circ}\text{C}$ 下静态燃烧至衡重,制成煤灰样品.上述所有样品在分析前均在 109 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2h,并保存在硅胶干燥器中.煤及煤灰样

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(G1999022211);
国家自然科学基金项目(59876036);浙江省自然科学基金项目(596097)

作者简介:刘建忠(1965~),男,教授,博士.主要研究方向为煤燃烧和污染物控制.

收稿日期:2002-10-25;修订日期:2003-01-29

品氟含量采用高温水解法(国标 GB/ T4633-1997) 测定^[8], 能确保精度.

对不同燃烧方式的燃煤锅炉燃烧时煤中氟在燃烧产物中的分布特征的研究, 本文选择煤粉炉 4 台, 分别为镇海发电厂 670t/h 煤粉炉, 长兴发电厂 410t/h 煤粉炉, 鹤壁发电厂 670t/h 煤粉炉和渭河发电厂 400t/h 煤粉炉; 层燃炉 2 台, 分别为浙江大学 0.5t/h 链条炉和杭州喜得宝集团 10t/h 链条炉. 每台锅炉均采集煤、飞灰、炉底灰样品约 1 kg, 用密封袋装好, 以防氟化物挥发, 减少误差. 用缩分法处理样品, 制备平行样, 按上节的方法处理并进行氟含量测定.

1.2 煤中氟在燃烧产物中的总量分配模式

对实验室小型试验, 煤燃烧后氟分布在煤灰和烟气中, 根据质量平衡原理, 可分别计算出各煤灰样品含氟总量与对应原煤样品含氟总量的百分比, 即氟在煤灰中的保留比 R_{ash} ; 煤中氟的挥发性, 即氟析出率 R_a .

$$R_{ash} = F_a \times A_{ad} / F_c \times 100 \% \quad (1)$$

$$R_a = (F_c - F_a \times A_{ad}) / F_c \times 100 \% \quad (2)$$

式中, F_c 为煤中氟含量; F_a 为煤灰中氟含量; A_{ad} 为煤的灰分含量, %.

对不同燃烧方式的燃煤锅炉, 煤中氟在燃烧产物中的总量分配根据质量平衡原理计算. 煤中氟在燃烧过程中的质量平衡式为:

$$M_c = M_f + M_b + M_a \quad (3)$$

式中, M_c 为煤中氟总量; M_f 为飞灰中含氟总量; M_b 为底灰中含氟总量; M_a 为气态氟总量.

M_c 、 M_f 及 M_b 由煤、飞灰、底灰氟含量与飞灰、底灰占燃煤质量的百分数计算得到, M_a 则由差减法获得. 各燃烧产物中氟分配比例按如下公式计算: $R_f = M_f / M_c \times 100 \% \quad (4)$

$$R_b = M_b / M_c \times 100 \% \quad (5)$$

$$R_a = (1 - R_f - R_b) \times 100 \% \quad (6)$$

式中, R_f 、 R_b 、 R_a 分别表示飞灰、底灰和气态氟占煤中氟总量的质量分数.

2 试验结果与分析

2.1 煤中氟在燃烧产物中的静态分布与燃烧转化特征

表 1 分别计算了各煤灰样品氟含量与对应原煤样品氟含量的比值, 即氟在煤灰中的浓集倍数. 从表中可以看出, 煤灰样品的氟含量在 $14 \sim 2757 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 平均为 $520 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 氟在煤灰中的保留比在 $0.05 \sim 1.84$, 平均为 0.68 , 其中绝大多数煤种的氟在煤灰中的保留比在 1.00 以下, 说明氟在煤灰中是非浓集的, 仅有少量氟以固态残渣形式保留在煤灰中; 气态氟析出率在 $37.30 \% \sim 98.80 \%$, 平均为 80.68% , 表明煤中氟属于强挥发性元素, 在燃烧过程中绝大部分以气态氟形式析出. 气态氟析出率的差异也说明了煤中氟的赋存形态因煤而异, 析出率大说明该煤种氟化物主要以易挥发性氟或有机氟为主, 反之亦然.

可见在煤燃烧过程中大量的氟是以气态氟形式排入大气, 这是氟污染控制的主要方面; 而燃烧产物煤灰中氟的数量较少, 是氟污染控制的次要方面.

2.2 工业与电站锅炉燃烧产物中氟化物的分布特征

表 2 结果表明: 对于煤粉炉, 煤燃烧产物飞灰和底灰中氟含量均远低于煤中氟含量, 说明煤中氟在飞灰和底灰中是非浓集的; 飞灰和底灰中总氟量占煤中氟总量的质量分数(保留比) R_f 、 R_b 也非常小, 其平均值分别仅为 5.40% 和 0.14% , 两者之和也不到煤中氟总量的 10% ; 而气态氟析出率范围在 $88.40 \% \sim 96.71 \%$, 平均为 94.5% , 表明煤粉炉燃煤过程中, 煤中氟析出强度高, 在燃烧过程中氟几乎全部以气态氟形式析出, 仅有极少量保留在煤灰中.

另外, 由于煤粉炉飞灰的产量远大于底灰的产量, 而且飞灰的氟含量高于底灰中氟含量, 因此煤燃烧转入煤灰中的氟主要存在于飞灰中.

表 3 列出了煤中氟在层燃炉动态燃烧产物中的分配的情况. 与煤粉炉不同, 层燃炉燃煤产物中除了飞灰、底灰和气态氟外, 还有漏煤一项. 各燃煤产物中氟含量测定表明, 层燃炉燃烧过程中, 飞灰氟含量与对应原煤样品氟含量的比值在 $0.6 \sim 1.5$ 之间, 平均 0.8 ; 底灰氟含量与对应原煤样品氟含量的比值在 $0.8 \sim 1.9$ 之间,

表 1 煤中氟在静态燃烧产物中的分布特征 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 The static distribution characteristic of fluorine in the combustion products of coal/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$							
产地	煤种	灰分 A_{ad} / %	煤中氟 含量 F_{c}	灰中氟 含量 F_{a}	浓集倍数 $F_{\text{a}}/F_{\text{c}}$	氟保留比 / %	气态氟 析出率/ %
西露天	褐煤	13.43	151	42	0.28	3.75	96.25
王家	褐煤	19.38	190	124	0.65	12.65	87.35
古山	褐煤	22.45	230	173	0.75	16.89	83.11
义马	烟煤	14.19	132	187	1.42	20.10	79.90
大同	烟煤	13.42	226	147	0.65	8.73	91.27
宝鸡	烟煤	15.61	125	39	0.31	4.87	95.13
兖州	烟煤	18.26	67	123	1.84	33.52	66.48
黄陵	烟煤	23.68	286	219	0.77	18.13	81.87
淮南	烟煤	25.47	298	14	0.05	1.20	98.80
长广	烟煤	37.95	297	20	0.07	2.55	97.45
合山 2 [#]	无烟煤	44.17	1800	1563	0.87	38.34	61.56
大塘	石煤	75.34	3313	2757	0.83	62.70	37.30
安仁	石煤	64.41	3145	1351	0.43	27.67	72.33
平均值		29.83	789	520	0.68	19.32	80.68

表 2 煤中氟在煤粉炉动态燃烧产物中的分布特征

Table 2 The dynamic distribution characteristic of fluorine in the combustion products of coal in pulverized-coal-fired furnaces									
煤中氟/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		飞灰				底灰			
		氟含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		$R_{\text{f}}/ \%$		氟含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		$R_{\text{b}}/ \%$	
范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
115~173	132	19~100	32	3.04~11.71	5.40	7~183	11	0.12~2.22	0.14
								88.40~96.71	94.50

平均为 1.2,氟在煤灰中浓集程度较煤粉炉要高,但基本上与煤中氟含量相近,浓集倍数很低.从表中可以看出,在层燃炉燃烧产物中,气态氟析出占第 1 位,为 81.14 %;底灰中总氟量占煤中氟总量的质量分数(保留比) R_{b} 为 10.94 %,位居第 2;漏煤中含氟较高,占煤中氟总量的 6.38 %;而飞灰中总氟量占煤中氟总量的质量分数(保留比) R_{f} 最小,其平均值仅为

1.75 %.飞灰、底灰和漏煤中总氟量三者之和接近煤中氟总量的 20 %.这说明与煤粉炉燃烧方式相比,层燃炉气态氟的析出率略有降低,而转入煤灰中氟略有提高.层燃炉燃煤气态氟析出率低于煤粉炉的原因可能是由于燃煤的粒径较大,煤中氟析出不完全的缘故.由于层燃炉飞灰的产量远小于底灰的产量,因此煤燃烧转入煤灰中的氟主要存在于底灰中.

表 3 煤中氟在层燃炉动态燃烧产物中的分布特征¹⁾

Table 3 The dynamic distribution characteristic of fluorine in combustion products of coal in layer burning boiler								
煤	飞灰		底灰		漏煤 ²⁾		气态氟	
M_{c}/ g	M_{f}/ g	$R_{\text{f}}/ \%$	M_{b}/ g	$R_{\text{b}}/ \%$	M_{lc}/ g	$R_{\text{lc}}/ \%$	M_{a}/ g	$R_{\text{a}}/ \%$
52.5	0.9	1.75	5.7	10.94	3.3	6.38	42.6	81.14

1) 表中数据为各工况平均值 2) M_{lc} 为漏煤中含氟总量, R_{lc} 为漏煤中含氟总量占煤中氟总量的质量分数

2.3 煤中氟在不同粒度飞灰中的分布特征

选取浙江长兴发电厂 410t/h 煤粉炉典型工况的除尘器飞灰为对象,研究煤粉炉飞灰中氟的分布特征.燃烧煤为淮北烟煤,氟含量 $147\mu\text{g/g}$.将飞灰的粒度分为 7 级,研究氟在各粒度级中的分布特征.7 个粒度级为: $<38\mu\text{m}$ 、 $38\sim43\mu\text{m}$ 、 $43\sim53\mu\text{m}$ 、 $53\sim62\mu\text{m}$ 、 $62\sim74\mu\text{m}$ 、 $74\sim104\mu\text{m}$ 、 $>104\mu\text{m}$.测定各粒度级的飞灰产率和氟含量,实验结果如图 1、2 所示.

由图 1 可以看出,随飞灰粒子粒径的增大,

前几个粒度级飞灰的氟含量呈下降趋势(工况 1 为前 3 个粒度级,工况 2 为前 4 个粒度级),而后几个粒度级飞灰的氟含量则呈上升趋势(工况 1 为后 5 个粒度级,工况 2 为后 3 个粒度级);但前几个粒度级小颗粒飞灰的氟含量下降幅度远小于后几个粒度级较大颗粒飞灰的氟含量上升幅度.分析表明,大颗粒飞灰的氟含量随粒径的增大而上升的原因可能是大颗粒飞灰粒子中氟化物的析出不充分、飞灰残炭量高的缘故;而小颗粒飞灰的氟含量随粒径的减少而略

有回升的原因可能是由于小颗粒飞灰粒子的表面积随粒径的减少而增大,从而吸附气态氟的能力增大的缘故.由此可见,2个粒度段飞灰粒子的氟积聚过程有所不同.

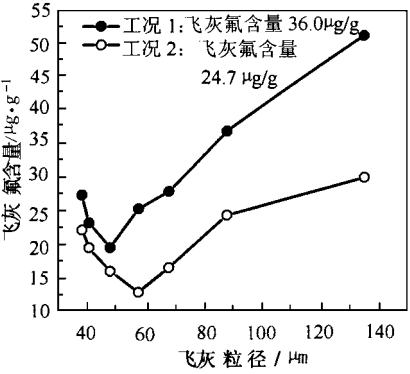


图 1 不同粒度级飞灰中氟含量的分布特征

Fig.1 The distribution of fluorine content in fly ash particles of pulverized coal-fired furnaces

所谓氟元素的质量百分含量是指各级分粒子中氟元素总量占飞灰总氟量的质量百分数.由图 2 可以看出,煤粉炉各级分粒子中氟元素的质量百分含量分布呈“单峰”型,峰值出现在 $74 \sim 104 \mu\text{m}$ 粒度级,约占飞灰总氟量的 55 % ~ 60 %,在该粒度级以上的大颗粒级分中氟元素的质量百分含量之和约占飞灰总氟量的 75 % 以上,而在该粒度级以下的小颗粒级分中氟元素的质量百分含量之和不到飞灰总氟量的 25 %.由此可见,煤中氟在煤粉炉各级分飞灰粒子中分布的特征与 As、Hg 等元素的分布^[4]有很大的差别,少量氟残留在 $74 \mu\text{m}$ 以下的小颗

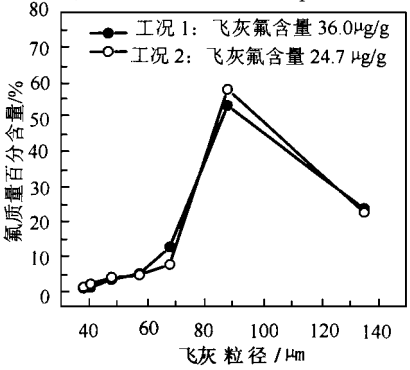


图 2 各级分粒子中氟的质量百分含量分布特征

Fig.2 The distribution of fluorine in fly ash particles of pulverized coal-fired furnaces

粒飞灰粒子中,而大量氟残留在 $74 \mu\text{m}$ 以上的大颗粒飞灰粒子中.

3 结论

(1) 燃煤过程中,煤中氟属于强挥发性元素,绝大部分以气态形式析出;氟在煤灰中是非浓集的;飞灰的氟含量高于底灰中氟含量.

(2) 煤粉炉燃烧过程中,煤中氟析出强度高,约有 94.5 % 左右的氟以气态氟形式析出,仅有极少量氟主要残留在飞灰中;与煤粉炉燃烧方式相比,层燃炉气态氟的析出率略有降低,约有 80 % 左右的氟以气态氟形式析出,而转入煤灰中氟略有提高,且主要残留在底灰和漏煤中.

(3) 煤粉炉飞灰各级分粒子中氟元素的质量百分含量分布呈“单峰”型,峰值出现在 $74 \sim 104 \mu\text{m}$ 粒度级,约占飞灰总氟量的 55 % ~ 60 %,在该粒度级以上的大颗粒级分中氟元素的质量百分含量之和约占飞灰总氟量的 75 % 以上,而在该粒度级以下的小颗粒级分中氟元素的质量百分含量之和不到飞灰总氟量的 25 %.

参考文献:

- 1 Martinez Tarazona R, Geima P, Jose M. Fluorine in Austurian Coals[J]. Fuel, 1994, 73:1209 ~ 1213.
- 2 Swaine D J. Trace elements in coal[M]. London: Butterworth, 1990.109 ~ 113.
- 3 孙景信, Jervis R E. 煤中微量元素及其在燃烧过程中的分布特征[J]. 中国科学(A 辑), 1986, 12:1287 ~ 1294.
- 4 刘建忠,姚强,曹欣玉等. 煤中氟化物的测定及分布规律初探[J]. 煤田地质与勘探, 1999, 27(2):9 ~ 12.
- 5 王起超,邵庆春,康淑莲等. 煤中 15 种微量元素在燃烧产物中的分配[J]. 燃料化学学报, 1996, 24(4):137 ~ 142.
- 6 齐庆杰,刘建忠,曹欣玉等. 煤中氟分布与燃烧排放特性[J]. 化工学报, 2002, 53(6):572 ~ 577.
- 7 刘建忠,齐庆杰,曹欣玉等. 煤中氟赋存形态、燃烧转化规律及抑制机理研究[J]. 中国学术期刊文摘, 2000, 6(10):1319 ~ 1321.
- 8 全国煤炭标准化技术委员会编. 煤炭标准及说明汇编[M]. 北京:中国标准出版社, 1997.93 ~ 98.
- 9 齐庆杰. 煤中氟赋存形态、燃烧转化与污染控制的基础与试验研究[D]. 杭州:浙江大学, 2002.61 ~ 85.
- 10 Rice T D. Determination of Fluorine and Chlorine Geological Materials by Induction Furnace Pyrohydrolysis and Standard Addition Ion-Selective Electrode Measurement[J]. Talanta, 1988, 35:173 ~ 178.