

# 黑液水煤浆燃烧过程中氟排放特性

任强, 刘建忠, 盛军杰, 叶琳, 曹欣玉, 周俊虎, 岑可法

(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)

**摘要:**在 0.25 MW 燃烧试验台上进行黑液水煤浆燃烧过程中氟的排放特性研究, 并和普通水煤浆进行对比, 分析了影响排放过程的各因素. 试验表明水煤浆中的氟含量较低, 一般小于 30 mg/kg, 普通水煤浆燃烧氟排放率为 70% ~ 90%, 排放浓度为 2.0 ~ 2.6 mg/m<sup>3</sup>; 黑液水煤浆氟排放率明显低于普通水煤浆, 为 45% ~ 80%, 排放浓度为 1.7 ~ 3.0 mg/m<sup>3</sup>. 炉膛温度和水煤浆成分对氟排放浓度有一定的影响.

**关键词:**氟; 水煤浆; 黑液水煤浆; 燃烧

中图分类号: X701, TQ534 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0012-04

## Emission of Fluorine from Black Liquor Coal-Water Slurry Combustion

REN Qiang, LIU Jian-zhong, SHENG Jun-jie, YE Lin, CAO Xin-yu, ZHOU Jun-hu, CEN Ke-fa

(Clean Energy and Environment Engineering Key Laboratory of Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** The paper is about the emission of fluorine from an experimental boiler of 0.25 MW when burning black liquor coal-water slurry (CWS). The result is compared with CWS. And the analysis of effect factors is also carried out. Experimental research show that, the content of fluorine in CWS, which was less than 30 mg/kg, was relatively low. The emission ratio and concentration of fluorine were 70% ~ 90% and 2.0 ~ 2.6 mg/m<sup>3</sup> respectively when burning common CWS; while the data of those when combusting black liquor CWS were 45% ~ 80% and 1.7 ~ 3.0 mg/m<sup>3</sup> respectively. The hearth temperature and the element of CWS were two factors of emission fluorine when burning CWS.

**Key words:** fluorine; coal-water slurry; black liquor CWS; combustion

氟是煤中的一种有害微量元素<sup>[1]</sup>. 在煤燃烧过程中原来赋存于煤中的氟化物将以气态(主要是氟化氢)的形式随烟气排出, 对大气造成危害继而影响水域和土壤<sup>[2]</sup>. 在实验室和工业领域中对硫等煤中有害元素进行了研究和应用之后, 诸如氟、氯、汞等的一些有害微量元素的排放和污染也已引起人们的关注<sup>[3~5]</sup>. 目前, 国内外对氟的研究主要集中在燃煤锅(窑)炉氟污染物在烟气、灰、渣及冲灰水等环节中的静态分布特征<sup>[6,7]</sup>.

煤中的氟含量一般在 20 ~ 500 mg/kg, 但是有些高灰份劣质煤中的氟含量可高达 3 000 mg/kg<sup>[8]</sup> (如石煤). 氟化氢的危害要比 SO<sub>2</sub> 高得多, 一般要高出 10 ~ 100 倍. 由于植物能强烈吸收空气中富集的氟, 致使一些对氟敏感的植物很容易受害死亡. 近年来刘建忠<sup>[9]</sup>等人已经对煤燃烧过程中氟的排放和控制进行了很多研究. 由于目前水煤浆燃料的广泛应用, 特别是特种水煤浆燃料的制备和燃烧应用, 如有机废液水煤浆、造纸黑液水煤浆等, 因这种燃料利用废液或黑液代替水和添加剂制备水煤浆, 具有环保和节能双重效益, 已受到有关方面的关注. 本文

就是在 0.25 MW 燃烧试验台上, 对黑液水煤浆 (coal-water slurry, CWS) 和普通水煤浆在燃烧过程中的氟排放特性作了研究, 并对氟排放的影响因素进行了分析.

### 1 实验装置和方法

#### 1.1 实验装置

0.25 MW 燃烧试验台见图 1, 试验台主体呈 U 字形, 高约 3.5 m, 内径 300 mm, 炉膛及烟道均采用水冷却系统. 炉膛温度用红外高温计测量, 正常燃烧时炉膛温度在 1 200 ℃左右. 烟气各项参数用多组份烟气测量仪测量, 试验过程中锅炉主要参数基本维持不变.

#### 1.2 水煤浆特性分析

本次试验燃料是黑液水煤浆和普通水煤浆 2 种, 黑液水煤浆用新汶洗精煤和造纸厂黑液配制而成, 普通水煤浆还另加了添加剂, 2 种水煤浆工业分

收稿日期: 2004-03-26; 修订日期: 2004-06-25

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

作者简介: 任强(1978 ~ ), 男, 硕士, 主要研究方向为燃烧和污染物控制.

析和元素分析见表 1 和表 2。

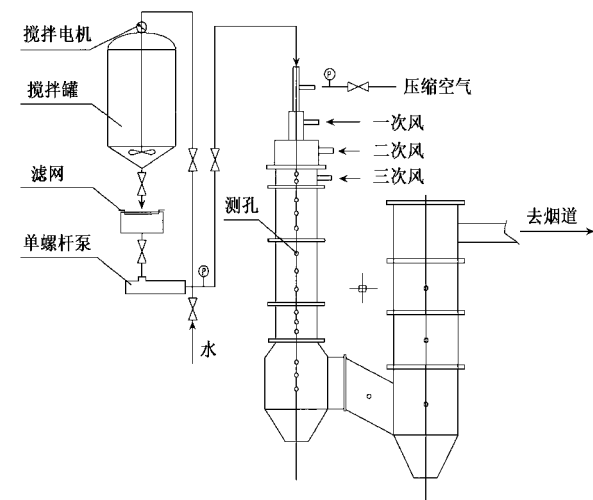


图 1 0.25 MW水煤浆燃烧试验台

Fig.1 CWS burning experimental boiler of 0.25 MW

表 1 黑液水煤浆和普通水煤浆的工业分析

Table 1 Proximate analysis of the black liquor CWS and the common CWS

| 煤样    | 工业分析            |                 |                 |                  | Qnet,ar/ kJ•kg <sup>-1</sup> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------------------|
|       | M <sub>ar</sub> | A <sub>ar</sub> | V <sub>ar</sub> | FC <sub>ar</sub> |                              |
| 黑液水煤浆 | 44.92           | 6.48            | 19.91           | 28.68            | 14940.49                     |
| 普通水煤浆 | 34.14           | 4.69            | 22.56           | 38.68            | 19803.93                     |

表 2 黑液水煤浆和普通水煤浆的元素分析

Table 2 Ultimate analysis of the black liquor CWS and the common CWS

| 煤样    | 元素分析            |                 |                 |                 |                 |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|       | C <sub>ar</sub> | H <sub>ar</sub> | N <sub>ar</sub> | S <sub>ar</sub> | O <sub>ar</sub> |
| 黑液水煤浆 | 41.00           | 2.54            | 0.86            | 0.62            | 3.58            |
| 普通水煤浆 | 52.18           | 3.41            | 0.98            | 0.94            | 3.66            |

表 3 黑液水煤浆燃烧氟排放浓度

Table 3 Emission of fluorine from black liquor CWS

| 炉膛温度 | 实测浓度 <sup>1)</sup> | 排放浓度 <sup>2)</sup>  | 单位排放量 <sup>3)</sup>  | 煤样中含氟量               | 排放率   |
|------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-------|
| /℃   | /μg                | /mg•m <sup>-3</sup> | /mg•kg <sup>-1</sup> | /mg•kg <sup>-1</sup> | /%    |
| 1210 | 27.23              | 2.782               | 18.72                | 25.39                | 73.73 |
| 1150 | 17.56              | 1.711               | 11.52                |                      | 45.37 |
| 1225 | 27.18              | 2.910               | 19.58                |                      | 77.12 |
| 1200 | 24.30              | 2.368               | 15.94                |                      | 62.78 |

表 4 普通水煤浆燃烧氟排放浓度

Table 4 Emission of fluorine from common CWS

| 炉膛温度 | 实测浓度 <sup>1)</sup> | 排放浓度 <sup>2)</sup>  | 单位排放量 <sup>3)</sup>  | 煤样中含氟量               | 排放率   |
|------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-------|
| /℃   | /μg                | /mg•m <sup>-3</sup> | /mg•kg <sup>-1</sup> | /mg•kg <sup>-1</sup> | /%    |
| 1250 | 45.25              | 2.611               | 21.93                | 24.17                | 90.73 |
| 1230 | 43.92              | 2.283               | 18.78                |                      | 77.70 |
| 1193 | 38.10              | 2.103               | 16.91                |                      | 69.96 |

1) 在实际抽气时间内 NaOH 溶液中所含的氟离子; 2) 按实测浓度换算成每 m<sup>3</sup> 烟气中的氟含量; 3) 单位质量的水煤浆燃烧产生的气态氟。

1.3 氟测量及计算方法

水煤浆中的氟含量按国标(GB4633-84)规定的氟离子选择电极法测量,采用高温热水解法进行预处理.试验证明,该测量方法对气态氟的吸收率高达94%<sup>[10]</sup>.烟气中气态的氟用2个装有50 mL的10g/L NaOH溶液的集气瓶采集,定容后用氟离子选择电极法测量.烟气采集点在尾部烟道处除尘器前.

氟离子浓度的计算公式:

$$F_{adi} = \frac{c \times 5}{\text{anti lg} \frac{\Delta E_1}{S} - 1} \times 100 \tag{1}$$

$$F_{ad} = \frac{c \times 5}{\text{anti lg} \frac{\Delta E}{S} - 1} \times 100 - F_{adi} \tag{2}$$

$$F = \frac{c}{\text{anti lg} \frac{\Delta E}{S} - 1} \times 100 \tag{3}$$

式中:  $F_{ad}$  为 NaOH 溶液的含氟量,μg;  $F_{adi}$  为空白 NaOH 溶液的含氟量,μg;  $F$  为水解样中的氟含量,μg;  $S$  为氟电极的实测斜率;  $\Delta E$  为  $E_1 - E_2$ , mV;  $c$  为氟标准溶液浓度,μg•mL<sup>-1</sup>.

2 试验结果与讨论

2.1 水煤浆燃烧氟排放特性的研究

试验在稳定工况下进行,炉膛温度维持在1200℃左右.实验时用自制石英玻璃氟采样枪以1.5 L/min 流量抽取30 min,用10g/L 氢氧化钠溶液吸收.实验数据和结果见表3和表4.所有数据都已统一按照过量空气系数  $\alpha=1.4$  进行折算.

试验结果表明:黑液水煤浆在燃烧过程中气态氟排放率为 45 % ~ 80 %,排放浓度为 1.7 ~ 3.0 mg/ m<sup>3</sup>,单位排放量为 11.52 ~ 19.58 mg/ kg;普通水煤浆燃烧过程中气态氟排放率为 70 % ~ 90 %,排放浓度为 2.0 ~ 2.6 mg/ m<sup>3</sup>,单位排放量为 16.91 ~ 21.93 mg/ kg.黑液水煤浆排放率和单位排放量均低于普通水煤浆,而 2 种燃料中氟含量基本相同,说明前者燃烧过程中氟转化率低,自身固氟效果较好.原因可认为是黑液水煤浆含有大量的碱性物质,如 Na、K 等的化合物(燃烧形成的灰渣成分分析表明 NaO 含量高达 20 %,是常规煤燃烧灰渣 20 倍以上),在燃烧过程和尾部受热面或烟道上吸收了部分气态氟,形成碱性氟化物随灰排除掉.

此外,水煤浆燃烧氟排放浓度较低,完全符合国家污染物排放浓度要求.文献<sup>[8]</sup>表明氟在煤中是以无机态存在,主要赋存于灰份中.而水煤浆是以经洗选的精煤为原料,灰含量较小因此含氟量也较少.水煤浆中的含氟量低于 30 μg/ g,这个值远远低于我国煤中含氟量平均值 208 μg/ g<sup>[3]</sup>,这使得燃烧水煤浆时气态氟排放的浓度较小.因此煤的洗选对降低气态氟的排放浓度有很大的帮助.

2.2 炉膛燃烧温度对气态氟排放的影响

已有研究表明,燃烧温度是影响氟排放的主要因素<sup>[3]</sup>,图 2 和图 3 为燃烧过程中氟排放浓度与温度的关系.由图和表 3、4 可以看出,2 种水煤浆在燃烧过程中炉膛温度越高气态氟的排放率和排放浓度就越高,普通水煤浆在 1 250 ℃ 时,排放率就达到 90 %.这一结果说明控制较低的炉膛温度可以降低气态氟的排放,因此像流化床等低炉膛温度的燃烧方式有助于降低氟化物的排放浓度.

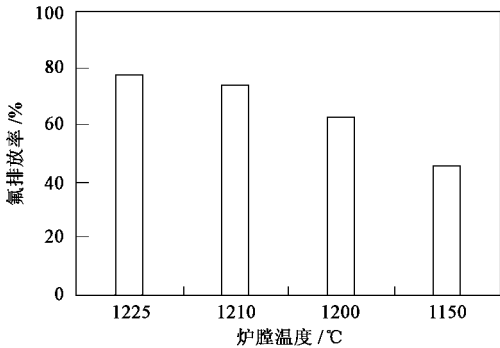


图 2 黑液水煤浆炉膛温度与氟排放率的关系  
Fig. 2 The relation between temperature and fluorine emission when burning black liquor CWS

2.3 水煤浆燃烧过程中氟化物迁移特性研究

燃烧过程中燃料的燃烧产物分固态和气态 2 部分,即烟气和灰渣,氟化物也分布在这 2 部分产物中.根据质量平衡的原理,可以分别计算出煤燃烧后对应的灰渣和烟气中含氟量来确定燃烧过程中氟化物的迁移特性.称燃烧后分布在灰渣里的氟的百分比为保留比  $R_s$ ,它包括飞灰和各项渣中的分配比例;随烟气气态排放的氟的百分比为排放率(或析出比)  $R_a$ .

$$R_s = F_a \times A_{ad} / F_c \times 100 \% \quad (4)$$

$$R_a = (F_c - F_a \times A_{ad}) / F_c \times 100 \% \quad (5)$$

式中,  $F_c$  为煤样中氟含量;  $F_a$  为煤灰中氟含量;  $A_{ad}$  为煤样中灰分含量,单位: %.

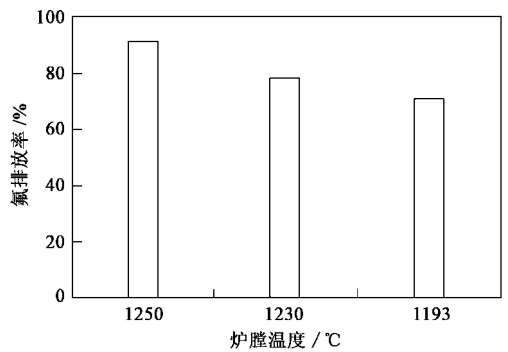


图 3 普通水煤浆炉膛温度与氟排放率的关系  
Fig. 3 The relation between temperature and fluorine emission when burning common CWS

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:

$$M_c = M_f + M_b + M_a \quad (6)$$

式中,  $M_c$  为煤中氟总量;  $M_f$  为飞灰中氟总量;  $M_b$  为各项渣中的氟总量;  $M_a$  为气态氟总量.单位: mk/ kg.表示相对每 kg 煤燃烧后产物中的氟含量.

各燃烧产物中的氟分配比例  $K$  按以下公式计算:

$$K_f = M_f / M_c \times 100 \% \quad (7)$$

$$K_b = M_b / M_c \times 100 \% \quad (8)$$

$$K_a = (1 - K_f - K_b) \times 100 \% \quad (9)$$

式中,  $K_f$ 、 $K_b$ 、 $K_a$  分别表示飞灰、各项炉渣和气态氟占煤中氟的质量分数.

为了研究整个燃烧过程中氟化物的迁移特性,从不同角度检验气态氟排放试验的准确程度,我们对普通水煤浆燃烧做了固相平衡试验.由水煤浆的工业分析得到普通水煤浆的灰分占 4.69 %,假设煤燃烧后飞灰量占总灰分的 90 %,根据试验结果,其

他各项渣重比例约为炉膛底渣 4 % ,炉壁灰渣 2 % ,转向室灰 4 % .普通水煤浆气相平衡排放率取表 4 中排放率的平均值 .水煤浆燃烧氟的迁移特性计算结果见表 5 .

表 5 普通水煤浆燃烧氟的迁移规律

Table 5 The characteristics of fluorine emission when burning common CWS

|                                       | 水煤浆   | 飞灰    | 炉膛底渣   | 炉壁灰渣  | 转向室灰  |
|---------------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 含氟量 $F/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  | 24.17 | 43.47 | 134.82 | 95.48 | 23.48 |
| 氟分配量 $M/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 24.17 | 1.83  | 0.25   | 0.09  | 0.04  |
| 氟分配比例 $K/\%$                          | 100   | 7.59  | 1.03   | 0.37  | 0.15  |
| 灰渣中氟保留比 $R_s/\%$                      |       |       | 9.14   |       |       |
| 氟排放率 $R_d/\%$ (固相平衡)                  |       |       | 90.86  |       |       |
| 氟排放率 $R_d/\%$ (气相平衡)                  |       |       | 79.48  |       |       |

从 2 种平衡计算的结果中能比较清楚地看到水煤浆燃烧过程中氟化物排放主要是以气态氟为主 ,固态氟的排放不超过 20 % ,而且固态氟排放中有很 大的一部分是在飞灰中 ,只有少量是从炉底随排渣带出 .因此在氟化物的排放控制上要针对烟气中的 氟尤其是气态氟的排放 .表 5 的结果显示固相平衡 与气相平衡的气态氟排放率误差在 10 % 左右 ,分析 其原因 ,主要是水煤浆中水分含量较大(黑液水煤浆 为 44 % ,普通水煤浆为 34 % ) ,这使得烟气中的水分 较高 ,取样枪在取样过程中后半段几乎接近常温 ,烟 气中的水蒸气凝结成水 ,燃烧中产生的氟化物是以 氟化氢为主 ,氟化氢极易溶于水 ,并能强烈吸附于管 壁 ,特别是玻璃管壁 ,这是造成测量误差的主要因素 .

3 结论

(1)水煤浆中的含氟量较低 ,这是因为原煤经过 洗选后大量的灰分被除去 ,使得煤中的含氟量有很 大程度的降低 ,这对燃烧过程中气态氟排放浓度的 降低有很大的影响 .

(2)水煤浆燃烧过程中大部分氟随烟气排入大 气中 ,小量氟滞留在灰渣中 .普通水煤浆在燃烧过程 中气态氟排放率一般在 70 % ~ 90 % ;排放浓度为 2.0 ~ 2.6  $\text{mg}/\text{m}^3$  ;黑液水煤浆在燃烧过程中气态氟 的排放率一般在 45 % ~ 80 % ,排放浓度为 1.7 ~ 3.0  $\text{mg}/\text{m}^3$  .

(3)炉膛温度对水煤浆燃烧过程中的气态氟排 放浓度较很大的影响 ,一般情况下炉膛温度越高 ,气 态氟的排放浓度越大 .同时黑液水煤浆因含有大量 Na、K 等碱金属元素 ,具有较高的自身固氟率 ,使燃 烧时氟排放要比普通水煤浆来得低 .

参考文献 :

[ 1 ] Swaine D J. Trace Elements in coal[ M ]. London: Butterworth, 1990 .  
[ 2 ] 万红友,梨成厚,等. 几种土壤的氟吸收特性研究[ J ]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3) :329 ~ 332  
[ 3 ] 齐庆杰,刘建忠,等. 煤中氟分布与燃烧排放特性[ J ]. 化工学报, 2002, 53(6) :572 ~ 577 .  
[ 4 ] Jimenez A, Martinez Tarazona M R, Suarez Ruiz I. The mode of occurrence and origin chlorine Puerto llano coal ( Spain) [ J ]. Fuel, 1999, 78:1559 ~ 1565 .  
[ 5 ] Wang Q C, Shen W G, Ma, Z G. Estimation of mercury emission from coal combustion in China[ J ]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(13) : 2711 ~ 2713 .  
[ 6 ] Christopher F B, Anders W A. Emissions of vapor phase fluorine and ammonia from Columbia coal-fired power plant[ J ]. Environ. Sci. Technol., 1985, 19(6) :1099 ~ 1103 .  
[ 7 ] 刘桂建,彭子成,等. 煤中微量元素在燃烧过程中的变化[ J ]. 燃料化学学报, 2001, 29(2) :119 ~ 122 .  
[ 8 ] 刘建忠,姚强,等. 煤中氟化物的测量及分布规律初探[ J ]. 煤田地质与勘探, 1999, 27(2) :9 ~ 12 .  
[ 9 ] 刘建忠,齐庆杰,等. 煤高温燃烧除氟脱硫添加剂研究[ J ]. 燃料科学与技术, 2000, 6(4) :335 ~ 337 .  
[ 10 ] 齐庆杰,刘建忠,等. 煤燃烧过程中 CaO 对氟析出的固定作用[ J ]. 燃料化学学报, 2002, 30(3) :204 ~ 208 .