

CaF₂ 高温分解特性试验研究

齐庆杰, 刘建忠, 曹欣玉, 周俊虎, 张淑新, 岑可法(浙江大学热能工程研究所, 杭州 310027, E-mail: qiqj@cme.zju.edu.cn)

摘要: 作为燃煤和砖瓦烧制过程中钙基固氟剂燃烧固氟的最终产物 CaF₂, 其高温稳定特性对固氟效率有重要影响. 本文在固定床反应器上采用气态氟化物直接吸收分析法, 结合 XRD、DTA 法对 CaF₂ 晶体粉末在大气、干燥大气和饱和大气下的高温稳定性进行了实验研究. 结果表明, 在高温条件下 CaF₂ 发生水解反应, 水解反应起始温度 830 ± 10 °C, 水解率随燃烧温度和停留时间的增加而增加, 空气中水蒸气含量对水解率有显著影响. 动力学计算表明温度在 850 °C ~ 1350 °C 范围内水解反应为一级反应, 反应活化能 $E = 115 \pm 2 \text{ kJ/mol}$. 研究结果对燃煤和砖瓦烧制过程中高温高效钙基燃烧固氟剂的开发有指导意义.

关键词: CaF₂; 高温稳定性; 直接吸收法; 水解反应; 动力学

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)03-04-0111

Stability of CaF₂ at High Temperature

Qi Qingjie, Liu Jianzhong, Cao Xinyu, Zhou Junhu, Zhang Shuxin, Cen Kefa(Institute for Thermal Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China E-mail: qiqj@cme.zju.edu.cn)

Abstract: In this paper, the stabilities of CaF₂ in atmosphere, dry and moist air at elevated temperatures were studied by gaseous fluorides direct absorption and fluoride ion-selective electrode (ISE) measurements technique supplemented by differential thermal analysis (DTA), chemical analysis (pyrohydrolysis-ISE method) and X-ray diffraction (XRD) analysis. The principal reaction was shown to be hydrolysis of CaF₂ at high temperature and CaF₂ were actually hydrolyzed appreciably at about 830 ± 10 °C in moist atmospheres. Kinetics calculation showed that hydrolysis reaction was first order and the activation energy for the hydrolysis was 115 ± 2 kJ/mol, applicable over the range 850 °C ~ 1350 °C. The research results will be of significance for fluoride pollution control during coal combustion and clay-brick making.

Key words: CaF₂; high temperature stability; gaseous fluorides direct absorption technique; hydrolysis; kinetics

燃煤及砖瓦烧制过程中气态氟化物的污染与控制已引起人们的重视, 钙基固氟剂燃烧固氟作为一种经济、实用的污染控制方法开始得到研究与应用^[1~3]. 钙基固氟剂燃烧固氟基于 CaO 与燃煤烟气中的 HF 气体在高温下反应形成固氟产物 CaF₂. 作为固氟产物, 不仅要求它无二次污染, 而且具有较好的高温稳定性.

CaF₂ 高温稳定性的相关研究可归纳为^[4~9]: ①通过热力学计算^[4~5]和热重实验^[6]确定 CaF₂ 分解起始温度, 得到的温度在 1050 ~ 1227 °C 范围内, 结果相差甚大. ②对于 CaF₂ 的高温分解过程, 通过远红外光谱研究^[7]认为高温下 CaF₂ 发生了水解反应, 而通过热重法^[6]的非等温动力学计算表明水解反应为一级反应, 1350 °C 内反应活化能为 120 kJ/mol. 综上所述,

研究仅限于采用间接方法, 而没有采用可靠的反应产物直接检测方法, 同时也没有考虑空气中水蒸气含量的影响. Schlegel^[8]首先注意到这一问题, 发现当水蒸气含量较高时, 温度超过 800 °C 时 CaF₂ 就开始水解. 杨林军^[9]对砖瓦烧制燃烧固氟的研究及作者对燃煤钙基固氟剂的研究均发现空气中水蒸气含量对 CaF₂ 的高温分解影响显著, 直接检测表明 CaF₂ 水解温度低于 900 °C, 水解率也高于前述文献结果.

采用反应产物直接检测方法进行 CaF₂ 的高温稳定性研究取决于获得可靠的氟化物检测

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59876036); 国家重大基础研究发展规划项目(G199922111)和浙江省自然科学基金资助项目(596097)

作者简介: 齐庆杰(1964~), 男, 博士生, 副教授, 主要研究方向为燃烧理论和燃煤污染控制.

收稿日期: 2001-06-13; 修订日期: 2001-08-22

方法. 本文根据燃烧固氟的实际情况, 在综合考虑加热气氛的条件下, 采用气态氟化物直接吸收分析法, 结合 XRD、DTA 法, 对 CaF_2 晶体粉末的高温分解特性进行了实验研究, 并采用可靠的等温动力学方法给出了反应机制和动力学参数. 研究结果较好地反映了燃烧过程中 CaF_2 分解过程, 对燃煤和砖瓦烧制过程中高温高效钙基燃烧固氟剂的开发有重要的指导意义.

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

CaF_2 分解所用 CaF_2 为上海试剂三厂产分析纯晶体粉末, 纯度 98.50%; 氟化物浓度测量所用 NaF 、 NaOH 、 KNO_3 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等试剂均为分析纯.

1.2 实验装置与方法

CaF_2 分解实验采用气态氟化物直接吸收分析方法, 固定床反应器实验装置如图 1. 10 mg CaF_2 晶体粉末均布于 77 mm 镍舟内, 置于 SK2-2.5-13 TS 型高温定碳炉透明石英燃烧管高温段. 燃烧温度由 KSY 型智能温控仪控制. 燃烧管通入气体为大气、干燥空气或饱和空气, 流量 800 mL/min. 反应气体产物首先由 2 只内装 50 mL 浓度为 0.1 mol/L NaOH 的串联多孔吸收瓶同步吸收, 然后将镍舟从燃烧管迅速取出, 向燃烧管内通入水蒸气冲洗管路吸附氟化物, 用冷凝管冷却汲取冷凝液 85 mL. 将吸收瓶吸收液与冷凝液混合定容到 250 mL, 采用氟离子选择电极-标准加入法测量氟含量. 实验表

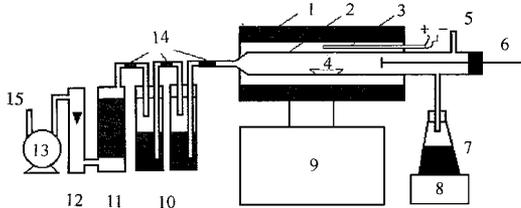
明, 该吸收方法对气态氟化物吸收效率达 98%, 完全满足实验要求. 反应气氛中, 饱和空气由大气通过水蒸气饱和器产生; 干燥空气由大气通过 2 个分别装有 CaCl_2 和无水高氯酸镁的气体干燥柱产生.

XRD 物相分析采用日本理学 Rigaku B/Max III B 全自动射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射. DTA 分析采用美国 PE 公司产 DTA1700 型高温微分差热天平. 反应物残渣氟含量采用高温燃烧水解法测定.

2 实验结果和分析

2.1 CaF_2 的高温分解机理

大气条件下 CaF_2 的高温反应物料平衡如图 2. 实线为 CaF_2 发生水解反应时水解率与反应残渣氟含量之间关系的理论曲线. 用高温水解法对 1300 °C 大气条件下反应残渣中氟含量的测定结果如表 1. 以参与物料平衡计算的反应残渣中氟含量为横坐标, 每个反应残渣对应反应的气态生成物的氟含量(吸收液中氟含量)为纵坐标得到的散点图与水解反应理论曲线有较好的拟合. 表 1 中各反应残渣的氟含量与对应反应的气态生成物的氟含量之和均平衡于 CaF_2 样品的氟含量, 进而说明 CaF_2 高温分解不是由于 CaF_2 的挥发, 而是发生了水解反应.



1. 高温定碳炉 2. 石英反应管 3. 热电偶 4. 反应舟
5. 进气管 6. 送样推棒 7. 水蒸气蒸发器 8. 电炉
9. 温控仪 10. 吸收瓶 11. 干燥器 12. 流量计
13. 抽气泵 14. 氟橡胶连接管 15. 排气管

图 1 实验系统与吸收装置

Fig.1 Combustion and absorption apparatus of experimental system

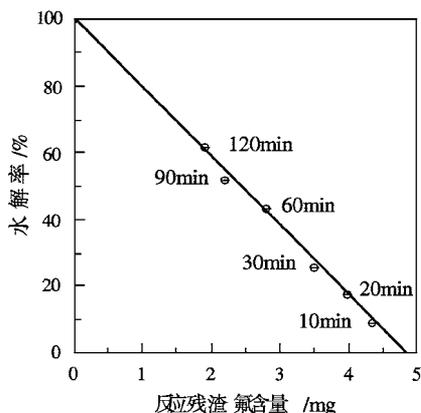


图 2 1300 °C 下反应物料平衡

Fig.2 Reaction material balance at 1300 °C in atmospheric

DTA 分析表明, 在绝对干燥的空气和氧气中, CaF_2 高温不分解; 在饱和空气中, 830 °C 到

表 1 反应物料平衡计算¹⁾/μg

CaF ₂ 样品	反应生成的气态氟	反应残渣中氟	总氟	氟平衡误差/%
10 min	432	4350	4782	- 0.25
20 min	841	3978	4819	5.21
30 min	1227	3495	4721	- 1.52
60 min	2070	2788	4815	0.44
90 min	2476	2194	4670	- 2.59
120 min	2951	1802	4753	- 0.86

1) CaF₂ 样品含氟量:4794μg

1350℃呈现较大的吸热峰,表明发生了水解反应,水解起始温度约 830±10℃.1200℃、反应时间 3h,饱和空气条件下反应残渣的 XRD 分析如图 3,图谱出现 CaO 衍射峰而无其它新物相.进一步分析表明,随反应时间的增加 CaO 衍射峰值强度呈增加趋势,证实 CaF₂ 的高温分解为水解反应:

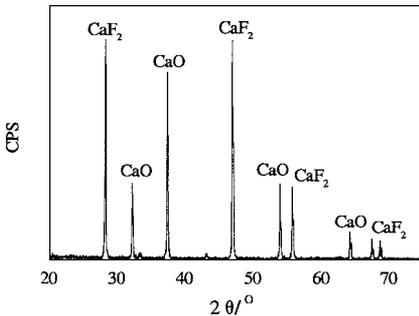


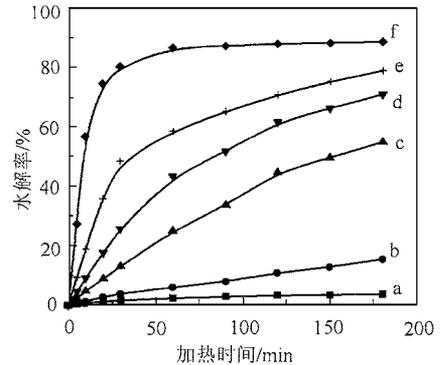
图 3 反应残渣的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of reaction residues at 1200℃ in moist air

2.2 CaF₂ 高温分解的影响因素

图 4 5 分别为大气条件下, CaF₂ 水解率与反应时间及反应温度的关系.从图中可以看出, CaF₂ 水解率随反应时间和反应温度的增加而增加.在低温段(850℃~1200℃) CaF₂ 水解率随反应时间的增长而缓慢增加;在高温段(1200℃~1350℃) CaF₂ 水解率随反应时间的增长而显著增加.例如,1000℃下,加热 30 min 时 CaF₂ 水解率为 3.77%,加热 180 min 时 CaF₂ 水解率也仅增至 15.46%;而 1350℃下,加热 30 min 时 CaF₂ 水解率为 48.25%,加热 180 min 时 CaF₂ 水解率则显著增至 78.76%.在燃煤锅

炉中,对于流化床锅炉,燃烧温度在 1000℃左右,采用钙基固氟剂燃烧固氟时,固氟产物 CaF₂ 的水解率较小,固氟效果十分明显;而对于工业链条炉,燃烧温度一般在 1200℃以上,停留时间也在 30 min 左右,采用钙基固氟剂燃烧固氟时,固氟产物 CaF₂ 的水解率较高,固氟效果则较差.在砖瓦烧制过程中,烧成温度大多在 1000~1100℃,但由于烧制时间较长,采用钙基固氟剂固氟也受固氟产物 CaF₂ 水解的影响.

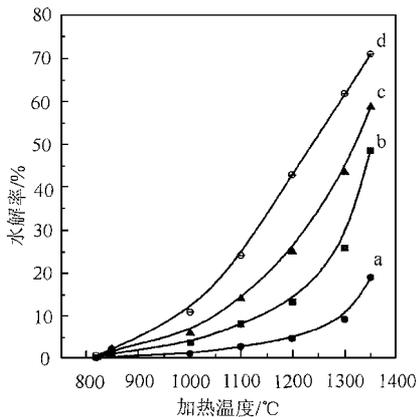


a. 850℃ b. 1000℃ c. 1200℃ d. 1300℃ e. 1350℃
f. 1300℃, 饱和空气

图 4 水解率与加热时间的关系

Fig.4 Hydrolysis rate vs. heating time for heated isothermally in atmospheric

从图 5 可知, CaF₂ 发生水解反应的起始温度约为 820±10℃,这与 DTA 的实验结果十分吻合.图 4 给出了 1300℃时饱和空气条件下 CaF₂ 水解率与普通大气条件下 CaF₂ 水解率的比较,结果表明饱和空气条件下 CaF₂ 的水解率明显高于大气条件下 CaF₂ 的水解率.1300℃,加热 30 min 时,大气条件下 CaF₂ 的水解率为 25.59%,而饱和空气条件下 CaF₂ 的水解率则增至 80.17%,水解率增加剧烈;加热 180 min 时,大气条件下 CaF₂ 的水解率为 70.88%,而饱和空气条件下 CaF₂ 的水解率则增至 88.49%,水解率增加较缓慢.由此可见大气中水分含量对 CaF₂ 水解反应影响显著,并且对反应初始阶段影响较大.对于燃煤及砖瓦烧制过程,由于燃料、砖坯及供风中均含有水分,炉(窑)内烟气中含有相当的水蒸气,会促进 CaF₂ 的水解,降低钙基固氟剂的固氟效果.



a.10 min b.30 min c.60 min d.120 min

图 5 水解率与加热温度的关系

Fig.5 Hydrolysis rate vs. heating temperature for heted isothermally in at mospheric

2.3 CaF₂ 的高温分解动力学^[10]

等温过程恒定空气流量下 CaF₂ 高温水解速率可表示为:

$$\frac{da}{dt} = k(1 - a)^n \quad (2)$$

a 为 CaF₂ 水解率, k 为反应速度常数, n 为反应级数, t 为反应时间.

大气条件下, 850 °C ~ 1350 °C 温度范围 CaF₂ 水解率实验数据 $-\ln a$ 对 t 进行最佳线性拟合, 拟合结果均为直线, 表明水解反应为一级反应.

假设反应服从 Arrhenius 方程:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

A 为频率因子, E 为活化能, R 为气体常数, T 为反应温度

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(图 6), 最佳拟合为直线, 相关系数 $r = 0.99898$, 说明一级反应是正确的, 化学反应控制为单步随机成核机理. 通过拟合直线的斜率和截距得到 850 °C ~ 1350 温度范围的水解反应活化能 $E = 115 \pm 2 \text{kJ/mol}$, 频率因子 $A = 43 \pm 1 \text{min}^{-1}$. 由此得到 CaF₂ 高温水解动力学方程:

$$\frac{da}{dt} = 43 \exp\left| \frac{-13766}{T} \right| (1 - a) \quad (4)$$

本实验得到的水解反应起始温度和活化能均低于文献[6]获得的 1050 °C 和 120 kJ/mol, 而

水解反应起始温度则与文献[8]的结果相接近, 也被笔者在燃煤钙基固氟剂管式炉燃烧实验的实测结果所证实.

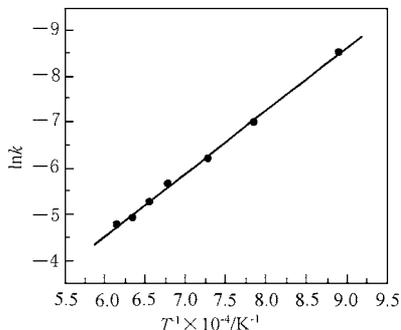


图 6 CaF₂ 高温水解 $\ln k - 1/T$ 图

Fig.6 $\ln k - 1/T$ spectra of CaF₂ hydrolysis reaction

3 结 论

(1) 在高温条件下 CaF₂ 发生水解反应, 水解反应起始温度 $830 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

(2) 水解率随燃烧温度和停留时间的增加而增加, 空气中水蒸气含量对其有显著影响.

(3) 在 850 °C ~ 1350 °C 温度范围内水解反应为一级反应, 化学反应控制为单步随机成核机理, 反应活化能 $E = 115 \pm 2 \text{kJ/mol}$.

参考文献:

- 1 Liang D T, Anthony E J, Loe wen B K. Halogen capture by limestone during fluidized bed combustion. In: the Proc. of the 11th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, 1991, 917 ~ 922.
- 2 刘建忠, 齐庆杰, 周俊虎等. 煤高温燃烧除氟添加剂研究. 燃烧科学与技术, 2000, 6(4): 335 ~ 337.
- 3 唐翔羽, 吴方正. 固氟剂应用于砖瓦厂氟治理的初步研究. 重庆环境科学, 1997, 9(6): 37 ~ 40.
- 4 Domange L. Reaction in equilibrium of water vapor at high te mperature with some metallic fluorides. Ann. chem., 1937, 7: 225 ~ 237.
- 5 Murphy G M, Rubin E L. Thermodynamic calculation on some equilibria between alkaline earth fluorides and hydrogen fluorides. Washington D C: U. S. Atomic Energy press, 1952. 3 ~ 21.
- 6 Dead more D L, Machin J S, Allen A W. Stability of inorganic fluorine-bearing compounds. J. Am. Ceram. Soc., 1961, 44 (3): 105 ~ 109.
- 7 Bontinck W. The hydrolysis of solid CaF₂. Physica, 1958, 24 (8): 650 ~ 658.
- 8 Schlegel E. Bildung von CaF₂ aus CaO in einer atmosphere aus HF und H₂O. Ber. DKG., 1970, 47(2): 91 ~ 94.
- 9 杨林军. 杭嘉湖蚕桑区大气氟化物污染控制试验研究. 浙江大学博士学位论文, 1998.
- 10 郭小汾, 杨雪莲, 谢克昌等. 聚氯乙烯燃烧特性及生成机理. 燃料化学学报, 2000, 28(1): 67 ~ 70