

煤燃烧固氟剂及固氟效果研究

李舒伶¹, 齐庆杰^{1*}, 刘建忠², 曹欣玉², 周俊虎², 岑可法²

(1. 辽宁工程技术大学资源与环境工程学院, 阜新 123000; 2. 浙江大学机械与能源工程学院, 杭州 310027)

摘要:通过热力学分析煤燃烧过程中钙基固氟剂固氟反应机理和高温高效钙基固氟剂开发原则;通过流化床和链条炉燃烧试验考察石灰石和钙基固氟剂燃烧固氟效果。试验表明:流化床燃烧时石灰石燃烧固氟效果明显,在 $\text{Ca}/\text{F} = 60 \sim 70$ 时,脱氟率可达到 $66.7\% \sim 70.0\%$;链条炉燃烧试验表明:利用工业废料开发的钙基固氟剂固氟效果显著,在 $\text{Ca}/\text{F} = 65 \sim 80$ 时,脱氟率为 $57.32\% \sim 75.19\%$ 。在燃煤过程添加石灰石和钙基固氟剂具有固氟固硫的双重作用。

关键词:氟;煤燃烧;固氟反应;固氟剂;流化床;链条炉

中图分类号: TQ534; X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0174-03

Study on the Calcium based Sorbent for Removal Fluorine During Coal combustion

LI Shu-ling¹, QI Qing-jie¹, LIU Jian-zhong², CAO Xin-yu², ZHOU Jun-hu², CEN Ke-fa²

(1. College of Resource and Environment Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Institute for Thermal Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In the paper, the reaction of $\text{CaO} \cdot \text{HF}$ and fluorine removal mechanics at high temperature by blending calcium-based sorbents with coal during coal combustion were discussed, and test results about fluorine retention during coal combustion in fluidized bed and chain-grate furnace were reported. The results identified that lime and calcium-based sorbets developed can restrain the emission of fluorine during coal combustion. The efficiency of fluorine removal can reach $66.7\% \sim 70.0\%$ at $\text{Ca}/\text{F} = 60 \sim 70$ by blending lime with coal in fluidized bed combustion, and the efficiency of fluorine removal are between 57.32% and 75.19% by blending calcium-based sorbets with coal in chain-grate furnace combustion. Blending CaO or lime with coal during coal combustion can remove SO_2 and HF simultaneously.

Key words: fluorine; coal combustion; calcium-based sorbents; combustion fluorine retention; fluidized bed; chain-grate furnace

氟化物是大气污染监测物种,煤燃烧是大气氟污染的主要来源之一^[1]。脱氟技术可分为烟气脱氟和燃烧固氟。燃烧固氟则是指预先在煤中掺入固氟剂,实现在燃烧过程中脱除 HF 。在煤中直接添加固氟剂,工艺简单,无需烟气脱氟庞大的设备投资和运行费用;固氟产物稳定,不易导致对水源和土壤的二次污染。对于燃烧固氟技术,国内外的报道极少^[2,3];在国内,陈世清^[4]曾提出居民炉灶燃煤采用石灰石拌煤方法降低室内空气氟含量;李文华^[5]和笔者近年曾初步研究了燃烧过程中 CaO 对煤中氟析出的固定作用及影响规律^[6]。本文探索煤燃烧过程中 CaO 燃烧固氟反应机理,开发高温高效钙基固氟剂,并通过流化床燃烧试验和工业链条炉燃烧试验考察石灰石及开发的钙基固氟剂的固氟效果。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

流化床燃烧试验煤种为耒阳无烟煤,工业与元素分析见表 1,粒度 $0.5 \sim 3.0 \text{ mm}$;试验采用浙江常山石灰石作固氟剂, CaCO_3 含量 95.54% ,粒度分为

$0.2 \sim 1 \text{ mm}$ 、 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 和 $2 \sim 3 \text{ mm}$ 3 个等级。链条炉燃烧试验用钙基吸收剂和添加剂物料主要取自原生矿物和工业废料,煤种为兖州和长广混煤,工业与元素分析见表 1。

1.2 试验装置和方法

流化床燃烧试验在浙江大学 $\phi 150 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ 圆形沸腾流化床试验台上进行。试验台床截面为 $\phi 150 \text{ mm}$,冷空气由鼓风机经涡轮流量计送至等压风室,通过布风板进入床层,布风板采用风帽式。床内料床、悬浮段和分离器前后均装有测温热电偶埋管,用以检测各测点温度。炉膛出口布置唇片式撞击分离器,分离灰送至床尾,尾部布置省煤器。燃煤采用小型给煤机给料。炉内和烟道内各热电偶温度信号通过数采板转换信号后接入计算机,联机监测与记录各测点温度。

工业链条炉燃烧试验在浙江大学 $0.5 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ 链

收稿日期: 2002-12-15; 修订日期: 2003-03-10

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

作者简介: 李舒伶 (1963 ~), 男, 辽宁北镇人, 高级工程师, 从事洁净煤方面的科研工作。

* 联系人, E-mail: qiqj@sohu.com

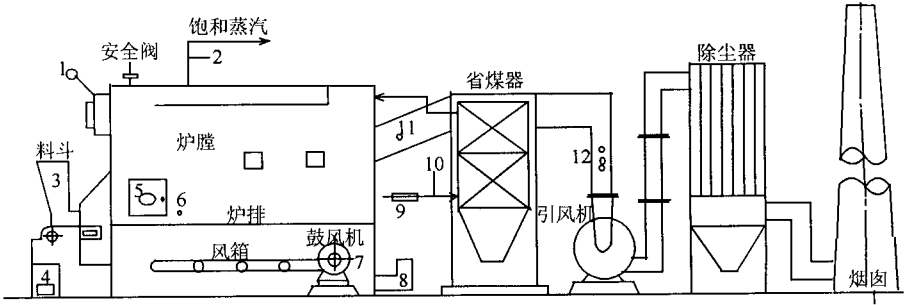
表 1 试验煤种的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

Sample	Proximate analysis/ %				Ultimate analysis/ %					Fluorine / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
	M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	FC_{ad}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	
耒阳无烟煤	1.00	21.44	6.93	72.30	93.51	2.78	1.67	1.31	0.73	173.3
兖州、长广混煤	7.47	22.04	60.13	28.76	82.34	5.57	2.29	9.36	1.46	150.4

条炉污染评价示范试验装置(图 1)上进行.在锅炉尾部烟道上开口取样,烟气各组分浓度及 SO_2 分析采用

MSF 2000 多组分烟气分析仪,气态氟化物的检测与分析采用工业污染源烟气氟化物检测方法^[7].



1. 汽压表 2. 汽温计 3. 煤样 4. 漏煤口 5. 火焰温度测点 6. 料层温度测点 7. 空气温度测点 8. 出渣口 9. 给水流量计
10. 给水温度计 11. 省煤器前烟温测点 12. 排烟处烟气成分、温度、飞灰取样点

图 1 0.5t/h 链条炉污染评价示范试验装置

Fig.1 The experimental system of 0.5t/h chain-grate furnace

评价煤燃烧过程中石灰石和钙基固氟剂的除氟除硫效果采用脱氟率和脱硫率作为指标,其定义为:

$$\eta_F = (F_1 - F_2) / F_1 \times 100 \% \tag{1}$$

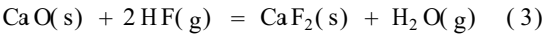
$$\eta_S = (S_1 - S_2) / S_1 \times 100 \% \tag{2}$$

式中: η_F 、 η_S 分别为脱氟率和脱硫率, (%) ; F_1 、 F_2 分别为折算到同一烟气含氧量下燃煤空白工况和预混添加钙基固氟剂燃煤工况烟气氟浓度($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$); S_1 、 S_2 为折算到同一烟气含氧量下燃煤空白工况和预混添加钙基固氟剂燃煤工况烟气硫浓度($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$).

2 试验结果与讨论

2.1 CaO 燃烧固氟的可行性

研究表明^[6,8]CaO 与 HF 气体高温反应为:



燃煤过程中添加 CaO 旨在通过固氟反应(3)使煤燃烧过程中析出的 HF 气体固定在固态反应产物 CaF_2 中,从而抑制气态氟污染物的析出.固氟反应(3)是可逆反应,在燃烧温度范围内,反应平衡状态对脱氟效果有重要影响.笔者在文献[6]中对燃烧固氟反应(3)的吉布斯自由能和反应平衡常数进行了计算(表 2),结果表明,随反应温度的升高, $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 逐渐增大, $K^\ominus(T)$ 急剧减小,说明反应温度的升高不利于固氟反应(正向反应)的进行.但在上述温度范围内, $\Delta_r G_m^\ominus(T) < -40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K^\ominus(T)$ 在

表 2 燃烧固氟反应的吉布斯自由能和反应平衡常数

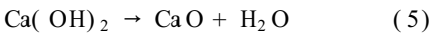
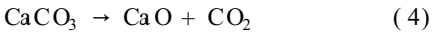
Table 2 The standard Gibbs energy and equilibrium constant of combustion fluorine retention reaction at different temperature

T/K	$\Delta_r G_m^\ominus(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K^\ominus(T)$
973	-171.01	1.52×10^9
1073	-158.43	5.19×10^7
1173	-146.09	3.21×10^6
1273	-133.88	3.13×10^5
1373	-121.91	4.35×10^4

$4.35\times 10^4 \sim 1.52\times 10^9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围之内,数值足够大,表明固氟反应(正向反应)可自发进行,反应限度很深.因此,在燃煤过程中添加 CaO 及石灰石固氟是可行的.

2.2 高温高效钙基固氟剂的开发与组成

高温高效钙基固氟剂以钙基吸收剂为基料,配以少量添加剂组成.钙基吸收剂主要取自工业废料和原生矿物.在高温条件下,钙基吸收剂主要经过分解反应:



形成多孔 CaO,然后 CaO 通过固氟反应(3)而固定气态氟.高温条件下反应(3)为可逆反应,固氟产物 CaF_2 将发生水解反应而降低固氟效果.反应(3)为放热反应,高温下不利于 CaF_2 的生成,为使反应平衡向正反应方向进行,要求反应生成耐高温的固氟产物,以期改变反应热效应.根据熵增原理,反应生成无序度增加的固氟产物—— CaF_2 复合物对热力学平衡向固氟反应方向移动有利.燃煤过程中加入

硅酸盐铝硅系粘土矿物作为添加剂可在高温下形成硅铝钙复合相 $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ 、 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ 体系,其热分解温度在 $1300\sim1400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上^[2-3],是理想的耐高温燃烧固氟产物.因此,以钙基吸收剂为基料,加入铝硅系粘土矿物添加剂组成高温高效钙基固氟剂是合理的^[9].

2.3 流化床燃烧固氟试验

燃烧固氟试验在 $\phi 150\text{ mm}\times 1000\text{ mm}$ 圆形沸腾流化床试验台上进行.在床温 1198 K ,过量空气系数 $\alpha=1.45$ 的燃烧条件下,添加不同粒度、不同添加量的石灰石时,各燃烧固氟工况的试验结果如图 2.结果表明,与燃煤空白工况相比,添加石灰石后烟气氟

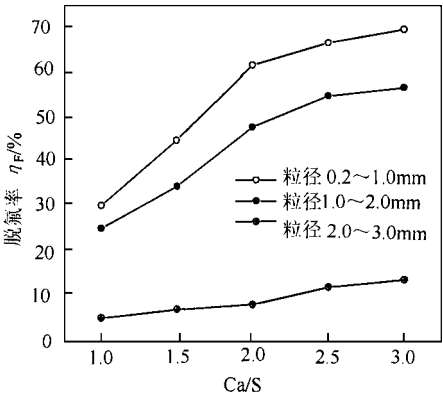


图 2 流化床燃烧固氟试验结果

Fig.2 The experimental results of fluorine removal in fluidized bed combustion of coal using lime at different Ca/S and particle size

浓度明显下降,说明添加的石灰石起到了固氟作用.石灰石的添加量对固氟效果有显著影响,当 $\text{Ca}/\text{S}<2.0$ ($\text{Ca}/\text{F}<50$) 时,随 Ca/S 比的增加,脱氟率显著提高; Ca/S 继续增加,脱氟率增加速度渐缓,当 Ca/S 比达到 3.0 ($\text{Ca}/\text{F}=70$) 左右时,脱氟率基本稳定,脱氟率达到最大.在同一 Ca/S 下,不同粒度的石灰石固氟效果也明显不同,随石灰石粒度的减小,脱氟率显著提高.但试验表明,石灰石的粒度过细会使其扬析,反而降低固氟效果.本试验中 3 种粒度的石灰石,以 $0.2\sim1.0\text{ mm}$ 石灰石固氟效果最佳,在 $\text{Ca}/\text{S}=2.5\sim3.0$ ($\text{Ca}/\text{F}=60\sim70$) 时,脱氟率可达到 $66.7\%\sim70.0\%$.试验中,对固硫效果也进行了测定,对于 $0.2\sim1.0\text{ mm}$ 粒度的石灰石,在 $\text{Ca}/\text{S}=2.5\sim3.0$ 时,脱硫率也达 $63.5\%\sim67.8\%$,说明添加的石灰石具有固氟固硫的双重作用.

2.4 钙基固氟剂工业链条炉燃烧固氟效果

钙基固氟剂燃烧固氟试验在工业链条炉上进行,钙基固氟剂按 $\text{Ca}/\text{S}=1.5\sim2.0$ ($\text{Ca}/\text{F}=65\sim80$) 添加,试验时锅炉主要运行参数及试验结果如表 3,

结果表明,利用工业废料开发的钙基固氟剂固氟效果明显,脱氟率为 $57.32\%\sim75.19\%$,平均为 70% ,脱硫率为 $31.40\%\sim41.90\%$,平均为 36% ,结果令人满意.脱氟率高可从 2 方面解释,一是 CaF_2 比 CaSO_4 稳定,分解温度高;二是 CaF_2 分子量为 76 ,比 CaSO_4 (分子量 136) 小得多,它对多孔结构的 CaO 孔隙堵塞程度远低于 CaSO_4 .

表 3 钙基固氟剂工业链条炉燃烧固氟试验结果

Table 3 Test parameters and results of fluorine retention in chain-grate furnace combustion

固氟剂	蒸发量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	火焰温度/ $^\circ\text{C}$	脱氟率/ $\%$	脱硫率/ $\%$
1 号	0.45	1208	68.87	35.53
2 号	0.45	1214	74.80	35.26
3 号	0.41	1192	75.19	31.40
4 号	0.41	1140	71.10	41.90
5 号	0.42	1227	57.32	33.42

3 结 论

(1) 燃煤过程中 CaO 与 HF 反应生成 CaF_2 ,在煤燃烧温度范围内,固氟反应可自发进行,反应限度很深,在燃煤过程中添加 CaO 固氟是可行的.钙基固氟剂由钙基吸收剂和添加剂组成,主要经历钙基吸收剂的分解反应、 CaO 固氟反应及硅铝钙等化合物的复合反应而形成高温稳定的固氟产物.

(2) 流化床燃烧时石灰石燃烧固氟效果明显,在 $\text{Ca}/\text{F}=60\sim70$ 时,脱氟率可达到 $66.7\%\sim70.0\%$;石灰石的添加量和粒度对固氟效果有显著影响.

(3) 链条炉燃烧试验表明,利用工业废料开发的钙基固氟剂固氟效果显著,在 $\text{Ca}/\text{F}=65\sim80$ 时,脱氟率为 $57.32\%\sim75.19\%$.在燃煤过程添加石灰石和钙基固氟剂具有固氟固硫的双重作用.

参考文献:

[1] Demir I, Ruch R R, Damberger H H, et al. Environmentally critical elements in channel and cleaned samples of Illinois coal [J]. Fuel, 1998, 77(1): 95~107.

[2] Liang D T, et al. Halogen capture by limestone during fluidized bed combustion[C]. In: the Proceedings of the 11th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion[C]. 1991. 917~922.

[3] Anthony E J. The effect of halogens on EBC systems[C]. In: the Proceedings of the 12th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion. 1993. 41~52.

[4] 陈世清. 石灰石拌煤降低室内空气氟和二氧化硫含量的实验探讨[J]. 中国地方病防治杂志, 1997, 12(1): 36~37.

[5] 李文华. 煤中氟及其在燃烧过程中的动态[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 1985. 56~73.

[6] 齐庆杰, 刘建忠, 曹欣玉等. 燃烧过程中 CaO 对煤中氟析出的固定作用[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(3): 204~208.

[7] 程秉柯. 空气和废气监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 372~374.

[8] Stephen G B, Chor W, Ralph T Y. Kinetics of the Reaction between HF and CaO for Fluoride Emission Control[J]. Environment Science and Technology, 1983, 17: 84~88.

[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.