

燃煤氟中毒地区民用高氟煤的氟释放规律

虞江萍¹, 冯福建¹, 王五一¹, 雒昆利¹, 陈代忠², 白广禄³, 李跃³, 郑来义³, 白爱梅³, 李英²

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院水利部西北水土保持研究所, 陕西杨陵 712100; 3. 陕西省地方病防治研究所, 西安 710003)

摘要:实验室模拟实验和农户家中的现场测定表明,室内空气中氟含量与民用煤的氟含量呈正相关趋势($R = 0.612$, $p < 0.01$);但在民用炉燃烧温度条件下的煤氟释放率却与煤氟含量无关.在 200 ~ 1200 °C 范围内,煤氟释放率随温度的变化曲线呈“S”型,即 300 °C 时开始逐渐上升,700 °C 前较低,最高不超过 31 %,700 °C 至 1000 °C 之间,则释放率迅速上升,随后较为缓慢,到 1100 °C 至 1200 °C 时,释放率接近 100 %,其整个释放曲线可用 Logistic 方程来拟合.总体上,煤氟释放与煤氟的存在状态和煤中的矿物及化学组成有关,贵州烟煤、无烟煤氟的燃烧释放要比陕南石煤更快,前者的释放率在 1100 °C 时就接近 100 %,而后者则到 1200 °C 时才释放完全.民用炉的燃烧温度最高为 1000 °C 左右,这时贵州烟煤、无烟煤样品的平均氟释放率为 86.9 %,而陕南石煤样品的平均氟释放率为 80.6 %.

关键词:煤;氟;氟释放;温度

中图分类号:X18, R599 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)05-0043-04

Regularity of Fluorine Release from Fluorine Rich Coal Combustion in the Fluorine Poisoning Area

YU Jiang-ping¹, FENG Fu-jian¹, WANG Wu-yi¹, LUO Kun-li¹, CHEN Dai-zhong², BAI Guang-lu³, LI Yue³, ZHENG Lai-yi³, BAI Ai-mei³, LI Ying²

(1. Institute of Geographic Science and Nature Resource Research, CAS, Beijing, 100101; 2. Northwestern Institute of Soil and Water Conservation, CAS and Ministry of Water Resources, Yanglin 712100; 3. Shanxi Institute for Endemic Disease Control, Xi'an 710003)

Abstract: Laboratory experiments and in situ measurements inside farmer's houses indicate that the fluorine concentration of indoor air was positively related with the fluorine content in the consumed coal ($R = 0.612$, $P < 0.01$), but fluorine content in the coal had no effect on the release rate of coal fluorine under the usual combustion temperature of about 1000 °C. The release rate of coal fluorine varied versus combustion temperature ranging from 200 to 1200 °C, following a "S" curve pattern, increasing slowly under 300 to 700 °C, but quickly under 700 to 1000 °C, and then slowly again before finally reaching 100 % under 1100 to 1200 °C, this curve can be fit by Logistic equation. The release rate of coal fluorine usually depends upon the existence status of fluorine and the chemical and mineral components of the coal. The fluorine in soft coal or anthracite from Guizhou is released more quickly than in bone coal from Southern Shanxi, with the former almost completely released under 1100 °C but the later almost completely released under 1200 °C. The combustion temperature of civil stoves is at most 1000 °C, under which averagely 86.9 % of the fluorine in coal from Guizhou and 80.6 % of that in bone coal from Southern Shanxi is released.

Key words: fluorine; coal; coal fluorine release; temperature

燃煤污染型氟中毒是上世纪 70 年代确定的一种地方性氟中毒类型^[1],其主要是由高氟煤暴露燃烧导致室内空气氟污染而引起的.由于我国煤氟含量较高,平均为 200 mg/kg,远高于世界平均值的 80 mg/kg^[2],因此燃煤污染型氟中毒在我国流行严重.卫生部 1999 年全国地方病防治工作年报表显示其病区分布于我国的 14 个省、市、自治区,201 个县,患病人口 1 813 万人,是长期困扰我国的主要环境健康问题之一.从上世纪 80 年代开始,我国科研工作者陆续开展了针对高氟煤污染防治的研究.在对高氟煤的含氟特性和释放规律的探讨方面,主要报道了燃煤电厂的氟污染规律^[3]、链条炉内煤燃烧过程的氟释放规律^[4]、灰化过程的氟逸散规律^[5]、

硫化床热解过程中氟的挥发^[6]以及动力煤氟的排放量估算^[7]等.对高温燃烧下煤氟排放特性也做了一定的研究^[8],但对直接影响人体健康的民用煤燃烧的氟释放规律则探讨不够深入,仅在一般的室内空气氟污染^[9,10]和不同煤种燃烧后的室内空气氟污染物浓度随时间变化方面^[11]进行了讨论,对民用煤氟在不同含氟量和不同温度下燃烧释放规律则基本未见报道.弄清楚不同含氟量对燃煤氟释放的影响和不同温度下煤氟释放规律将有利于制定正确的煤氟

收稿日期:2003-11-09;修订日期:2004-03-03

基金项目:国家“十五”科技攻关课题(2001BA704B03)

作者简介:虞江萍(1965~),男,江西人,高级工程师,主要从事环境与健康的调控技术研究.

控制指标和固氟、除氟措施。本文针对我国主要燃煤氟中毒地区陕西南部 and 贵州中西部的有代表性的民用高氟煤,通过对农户家中现场燃煤空气氟含量的测定和实验室不同温度下的模拟燃烧,分析了民用高氟煤在不同煤氟含量和不同温度下的氟释放规律,以期对民用高氟煤污染治理提供一些理论依据。

1 材料和方法

1.1 煤样

高氟煤样分别取自陕西南部的安康地区和贵州的织金、贵定、龙里等地,这些地方均是我国燃煤污染型氟中毒严重区。安康地区煤样为石煤,织金为无烟煤,贵定等其它地方煤样为烟煤,所采煤样均为纯煤炭样品,氟含量在 200 ~ 3000 mg/kg 之间,采样方式均为块样,煤样磨至 200 目。

1.2 氟的测定方法

参照国家标准 GB/T 4633-1997 高温燃烧水解氟离子选择性电极法测定煤中总氟量的方法,试剂均为分析纯。

1.3 不同温度下煤氟释放率的测定方法

称取煤样 2 份,各 0.2 g,1 份按国标法测定其氟含量;另 1 份置于国标法所用测氟装置的管式高温炉中,采取不通水,样品也不加石英粉,在实验设定温度下仅通氧气(300 mL/min)燃烧 15 min,燃烧后的煤渣再按国家标准方法测定其氟含量,最后根据所测的煤氟和煤渣氟含量来计算该温度下煤燃烧的氟释放率,计算公式为:

$$\text{释放率} \% = (\text{煤氟} - \text{煤渣氟}) / \text{煤氟} \times 100 \%。$$

1.4 农户现场空气氟的测定方法

参照国家标准 GB/T 15434-1995,测定方法为滤膜氟离子选择电极法,采样器为武汉天虹智能仪表厂生产的 TH150 智能中流量总悬浮颗粒采样器。

2 结果与讨论

2.1 不同含氟量民用煤的氟释放研究

2.1.1 不同含氟量对民用燃煤室内空气氟含量的影响

由于煤氟是通过燃烧释放到空气而影响人的健康的,因此,在陕西省紫阳县蒿坪镇蒿坪村,对 40 户农民家进行了煤氟和空气氟的取样分析,由于采样滤膜破裂和煤样污染的原因,有 3 户取样无效。经测定,剩余的 37 户中煤 F 最低含量为 471 mg/kg,最高为 1 926 mg/kg,平均为 1 014 mg/kg,远高于世界平均值和我国煤氟含量的平均值;空气 F 含量,最低

为 0.0195 mg/m³,最高为 0.685 mg/m³,平均为 0.209 mg/m³,均高于国家标准的 0.007 mg/m³ 的空气污染物的浓度限值,最高的高出国标的 98 倍,表明室内空气氟污染非常严重。将农户家煤氟含量与对应的农户家中室内空气氟含量进行相关分析,见图 1。从图中可看出随着煤氟的增加,空气氟含量明显增加,计算得出它们的相关系数为 0.612,检验结果显示两者极显著相关, p 值小于 0.01。这表明当地农户中室内空气氟污染基本源于燃煤。因此,降低燃煤氟排放或寻找低氟煤,即可改善室内的氟污染状况,减少氟中毒的发生。这也说明围绕高氟煤进行氟释放规律的研究,是以现实情况为依据,具有重要的实际意义。

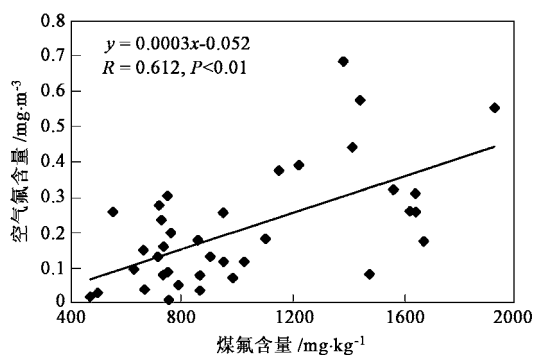


图 1 煤氟含量与室内空气氟含量的关系

Fig.1 The relationship between coal fluorine content and fluorine concentration of indoor air

2.1.2 不同含氟量对民用燃煤氟释放率的影响

研究煤燃烧的氟释放规律必须以现场实际状况为依据。逐户对农民家用炉灶炉温的测定表明,旺火燃烧温度一般在 840 ~ 1060 °C 之间。通过对陕南煤和贵州煤各一代表性样品的比较实验表明,实验室 1000 °C 下测得的煤氟释放率基本能反映民用炉实际燃烧情况,见表 1。表中民用炉实际燃烧氟释放率是通过一定量煤在民用炉中燃烧前后氟含量变化而求得,具体是将已测定氟含量的煤块,称定重量后放入民用炉中燃烧,烧透后取出,称重,并测定氟含量,根据燃烧前后煤块总氟量的变化计算氟释放率。对取自陕西、贵州等地 33 个煤样 1000 °C 下的氟释放率与它们氟含量的相关分析表明,煤氟释放率与煤氟含量无关,其相关系数仅为 0.022。这一结果表明,在相同燃烧条件下,不同含氟量煤的氟释放率差异不大,即煤燃烧的氟释放率不随煤氟含量的变化而变化,因此不同含氟量煤样之间的氟释放比较可以煤氟释放率为参数;在研究不同含氟量的煤的固氟或除氟措施时,均可以燃煤氟释放率来比较其效果。

这也说明实验室模拟煤燃烧研究氟释放规律时,用氟的释放率作为主要指标是合理的.

表 1 2 个煤样的实际燃烧与实验室 1000 ℃ 下模拟的氟释放比较 / %

Table 1 Comparison of fluorine release from two coal samples between real combustion and simulation combustion under 1000 ℃ in laboratory / %

煤种(重复)	民用炉燃烧氟释放率	1000 ℃ 下氟释放率
陕南煤(2)	76.5 ± 5.2	80.6 ± 1.3
贵州煤(2)	84.5 ± 6.6	86.2 ± 2.8

2.2 不同温度下的煤氟释放规律

民用煤的燃烧是一个从低温到高温的过程,了解煤氟在不同温度下的氟释放率有助于制定正确的除氟措施.煤根据成因分类,主要有腐植煤和腐泥煤两大类,贵州高氟煤主要为属腐植煤的烟煤和无烟煤,陕西南部的安康地区主要为属腐泥煤的石煤.本试验选择贵州织金无烟煤和龙里烟煤各 1 个样品代表贵州煤,陕西南部的安康地区 56 号、63 号 2 个石煤样品代表陕南煤,测定了 2 个贵州煤样和 2 个陕南煤样在不同温度下的氟释放率(图 2、图 3)以及不同温度下贵州煤和陕南煤的平均氟释放率(图 4);4 个煤样的氟、灰分及主要组成的平均含量列于表 2.实验中,为使仪表显示的温度值能较准确地反映管

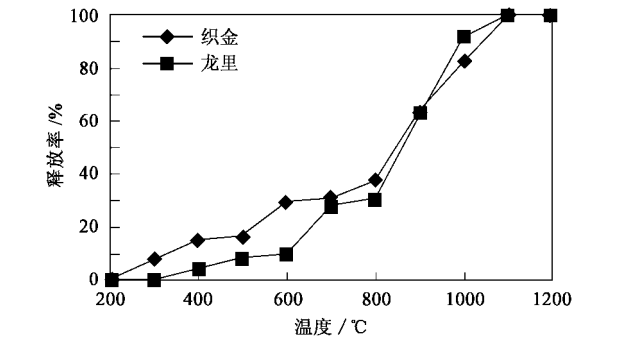


图 2 2 种贵州煤不同温度下的氟释放率

Fig.2 The release rates of fluorine from two coals of Guizhou under different temperature

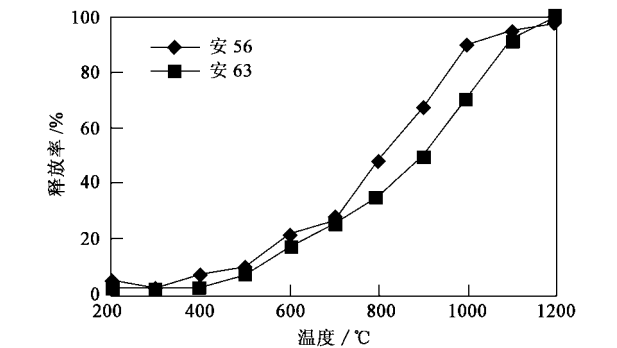


图 3 2 种陕南煤不同温度下的氟释放率

Fig.3 The release rate of fluorine from two coals of Shannan under different temperature

式炉中煤燃烧温度,用北京冶金设备自动化研究所生产的 HCT-300 电脑化数字测温仪,逐一将石英管中温度与仪表显示温度进行了校正,即用测温仪的测温探头伸入石英管中,再根据测温仪显示的温度校正测煤氟设备的仪表温度.

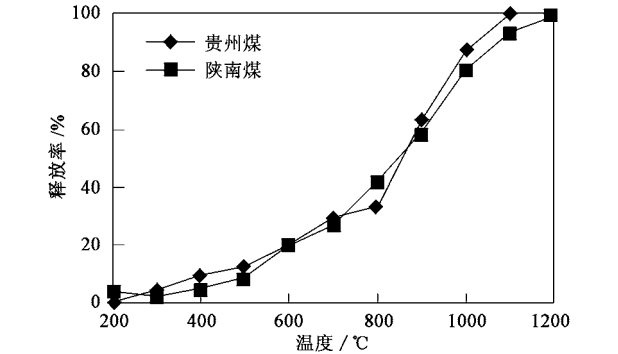


图 4 贵州煤和陕南煤在不同温度下氟释放率比较

Fig.4 Comparison of the fluorine release rates from the coals of Guizhou and the coals of Shannan under different temperature

从图 2、图 3 和图 4 可以看出,在 200 ~ 1200 ℃ 范围内,煤氟释放在 300 ℃ 时开始逐渐上升,其起始氟释放温度与齐庆杰等^[8]的研究结果相似,在 700 ℃ 前较低,最高不超过 31 %,700 ℃ 至 1000 ℃ 之间,则释放率迅速上升,随后较为缓慢,到 1100 ℃ 或 1200 ℃ 时,释放率接近 100 %,其释放率曲线随低温至高温呈“S”型上升,并可用 Logistic 方程拟合(图 5),其氟释放率(y)与燃烧温度(x)的关系式为 $y = 100 / [1 + (100 / 0.131 - 1) e^{-0.008 x}]$.

已有的研究表明,煤中氟大部分存在于无机质中,一些地区的煤灰中氟甚至高达总氟的 97 %^[12],且主要以氟磷灰石类矿物、粘土类矿物、电气石、角闪石和云母族矿物等形式存在^[12,13],存在于磷灰石及云母矿物的氟是以类质同象形式存在于矿物晶格中,存在于粘土矿物的氟是以吸附离子状态被煤中

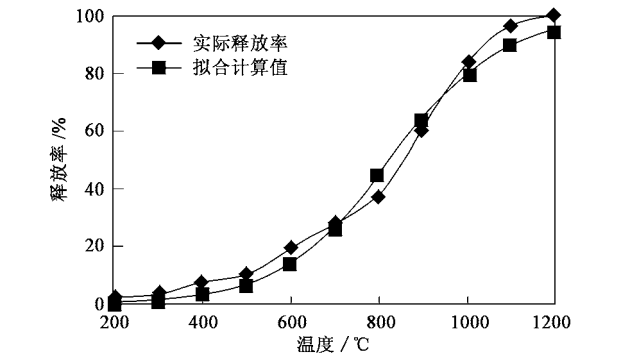


图 5 不同温度下煤氟平均释放率的拟合

Fig.5 Fit curve of the average release rates of coal fluorine under different temperature

表 2 煤样的氟、灰分及主要化学组成/ %

Table 2 Fluorine and ash contents and major chemical components in the investigated coals/ %

煤样	氟/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	灰分	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	P_2O_5	TiO_2
56 号	664	41.5	28.3	1.65	1.38	2.14	1.47	0.52	3.82	0.43	0.36
63 号	882	50.3	30.6	5.44	2.89	2.84	1.67	0.94	4.41	2.40	0.41
织金	960	26.2	11.2	4.02	0.30	1.77	2.61	1.21	4.52	0.01	0.32
龙里	2619	40.2	24.5	2.58	0.60	2.23	0.92	0.57	7.28	0.01	0.26

粘土矿物吸附于表面^[14]。理论上来说,煤中矿物及其组成应该对煤氟的释放有影响,如钙与氟形成 CaF_2 ,而 CaF_2 在高温下不易分解^[6,15],因此钙多应该不利于氟的释放;另外,以类质同象形式存在于羟基磷灰石及云母粘土矿物的晶格中的氟比以吸附离子状态被煤中粘土矿物吸附于表面的氟更难释放出来^[14]。在贵州煤样的释放率曲线图中(图 2),织金煤较之龙里煤在 600℃ 以前氟的释放要高,最高时高出 20 个百分点,到 700℃ 时释放率趋于接近,到 1000℃ 时,龙里煤反而要比织金煤释放得更多,这可能与煤的矿物组成和结构有关,吴卫红等^[16]的研究表明,高岭石在 600℃ 时即有 39% 的氟化物逸出,而蒙脱石要到 700℃ 时才有开始有氟化物逸出,从织金煤和龙里煤主要化学组成差异看,可能也存在类似情况;至于 1000℃ 时,龙里煤反比织金煤释放氟更多,则主要是织金煤中含的钙多(表 2),在高温下对氟起了固定作用。2 种陕南石煤的情况稍有不同(图 3),无论是高温还是低温状态,安 56 都要比安 63 的氟释放率高,700℃ 以前差异不大,700℃ 至 1000℃ 之间,安 56 的氟释放率迅速上升,而安 63 相对较缓慢,在 1000℃ 时安 56 要比安 63 的氟释放率多出 20 个百分点,这可能是安 63 中的钙含量高于安 56 较多,高温下钙与氟形成 CaF_2 抑制了氟的释放。

总之,煤氟在不同温度下的释放可能与其矿物组成及结构有较大关系,相对而言,贵州烟煤、无烟煤样的氟释放要比陕南石煤快一些(图 4),1100℃ 时贵州煤样的氟释放率接近 100%,而陕南煤样为 93.7%,陕南煤样到 1200℃ 才释放完全,其中的原因从化学组成中陕南石煤样品的磷含量要远高于贵州煤样看,可能是陕南石煤中以类质同象形式存在于羟基磷灰石晶格中的氟较贵州的烟煤、无烟煤更多,而羟基磷灰石的氟较难释放出来^[14]。因测得的民用煤燃烧最高炉温在 1000℃ 左右,这时贵州煤样的氟释放率平均为 86.9%,陕南石煤煤样为 80.6%,两者相差 6.3 个百分点,可认为在民用炉燃烧下,贵州烟煤、无烟煤样的氟释放率较陕南石煤更高。

3 结论

(1) 民用燃煤的不同煤氟含量与相应燃煤的空

气氟含量呈正相关关系,其相关系数为 0.612, $P < 0.01$;但煤氟含量与煤氟释放率没有关系,即煤氟释放率不受煤氟含量的影响。

(2) 不同温度下煤氟释放率曲线由低温到高温呈“S”型上升,即 300℃ 时开始逐渐上升,700℃ 前较低,最高不超过 31%,700℃ 至 1000℃ 之间,则氟释放率迅速上升,随后较为缓慢,到 1100℃ 或 1200℃ 时,释放率接近 100%,整个曲线可用 Logistic 方程 $y = 100 / [1 + (100 / 0.131 - 1)e^{-0.008x}]$ 拟合。

(3) 总地来说,煤氟释放与煤氟的存在状态和煤中的矿物及化学组成有关,贵州烟煤、无烟煤氟的释放要比陕南石煤更快,1100℃ 时烟煤、无烟煤样品的氟释放率接近 100%,而石煤煤样到 1200℃ 时才释放完全。在民用炉燃烧状态下,贵州烟煤、无烟煤样品的氟释放率平均为 86.9%,陕南石煤样品为 80.6%。

致谢:中国疾病预防控制中心的应波同志提供了部分贵州煤样,谨表谢意。

参考文献:

- [1] 孙玉富,腾国兴,于光前,等.摄氟量与燃煤污染型氟中毒关系的流行病学研究[J].中国地方病学杂志,1993,12(6):351~353.
- [2] 郑宝山,蔡荣贵.中国煤炭含氟量的研究[J].中国地方病防治杂志,1988,3(2):70~72.
- [3] 唐文伟,顾国维,赵建夫,等.燃煤电厂氟污染规律研究[J].重庆环境科学,1999,21(4):39~42.
- [4] 刘建忠,吴晓蓉,姚强,等.煤在链条炉内燃烧过程中氟排放规律及抑制研究[J].工程热物理学报,1999,20(5):642~646.
- [5] 郭英廷,侯惠敏,李娟,等.煤中砷、氟、汞、铅、镉在灰化过程中的逸散规律[J].中国煤田地质,1994,6(4):54~56.
- [6] 吕海亮,陈皓侃,李文,等.硫化床热解过程中煤中氟的挥发性研究[J].燃料化学学报,2002,30(6):505~508.
- [7] 雒昆利,徐立荣,李日邦,等.中国华北地区和西北地区动力煤氟的排放量[J].科学通报,2002,47(11):873~877.
- [8] 齐庆杰,刘建忠,曹欣玉,等.煤中氟分布与燃烧特性[J].化工学报,2002,53(6):572~577.
- [9] 安冬,何光,王泉弟,等.室内散灶燃煤所致二氧化硫、砷、氟污染及其危害[J].环境与健康杂志,1995,12(4):167~169.
- [10] 赵炳成.煤烟氟病区室内空气污染现状分析[J].卫生研究,1991,20(1):16.
- [11] 秦立华.不同煤种在燃烧过程中氟硫释放规律的探讨[J].中国地方病学杂志,1991,10(6):340~342.
- [12] 鲁百合.我国煤层中氟和氯的赋存特征[J].煤田地质与勘探,1996,24(1):9~12.
- [13] Swaine D J. Trace Elements in Coal[M]. London:Butterworth, 1990.109~113.
- [14] 颜诗树,任天培.川东地区石煤氟的赋存状态研究[J].矿物岩石,1989,9(3):109~112.
- [15] Chattopadhyay S, Mitchell A. Thermochemistry of calcium oxide and calcium hydroxide in fluoride slag[J]. Metallurgical Transaction B(Process Metallurgy),1990,21(4):621~627.
- [16] 吴卫红,谢正苗,徐建明,等.土壤中不同粘粒矿物在高温下释放氟污染物的研究[J].环境科学,2001,22(2):106~109.