

氧弹燃烧过程煤中氟的释放和捕集影响因素

陈思涵^{1,2,3}, 隋艳^{1,2,3}, 皮中原^{1,2,3}, 方全国^{1,2,3}

(1. 国家煤炭质量检验检测中心, 北京 100013; 2. 煤炭科学技术研究院有限公司, 北京 100013;

3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘要:为探究煤中氟元素在氧弹燃烧过程中的释放和捕集规律, 揭示造成高灰高氟样品测定结果偏低的关键因素, 选取不同灰分和氟含量的煤样为研究对象, 采用热力学状态函数法, 考察了煤质特性对氧弹内最高火焰温度和该温度下汽/氟质量比的影响, 研究了煤质变化对氟释放和捕集率的影响规律。结果表明: 样品的热值直接影响最高火焰燃烧温度和燃烧环境的汽/氟质量比, 氟分解过程获得的有效热量是影响氟释放和捕集的关键因素, 采用掺配苯甲酸提高样品的热值和降低样品的氟含量手段, 可提高高灰高氟样品氟的释放和捕集率, 提高最高火焰温度至 2 800 K 可将高灰高氟样品氟的释放和捕集率由 52%~70% 提升至 85%~100%, 可实现氟的全部释放与捕集。为拓展氧弹燃烧法测定氟含量的适用范围提供依据, 也可高氟煤应用中的固氟技术开发提供依据。

关键词: 高氟煤; 氧弹燃烧分解; 氟释放与捕集; 影响因素

中图分类号: TQ531 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2023)10-0176-09

Factors affecting release and capture of fluorine in coal during oxygen bomb combustion

CHEN Sihan^{1,2,3}, SUI Yan^{1,2,3}, PI Zhongyuan^{1,2,3}, FANG Quanguo^{1,2,3}

(1. National Coal Quality Inspection and Test Center, Beijing 100013, China; 2. Coal science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China; 3. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to explore the release and capture laws of fluorine in coal during oxygen bomb combustion, the key factors that lead to the low determination results of high-ash and high-fluorine samples were revealed. Selecting coal samples with different ash and fluorine contents as the research object, the influence of coal quality characteristics on the maximum flame temperature and the vapor/fluorine ratio at this temperature in the oxygen bomb was analyzed by using the thermodynamic state function method. The effect on the release and capture rate of fluorine was also analyzed. The results show that the maximum flame temperature and the vapor/fluorine ratio of the combustion environment is directly affected by the calorific value of the sample, and the effective heat obtained in the fluorine decomposition process is the key factor affecting the release and capture of fluorine. The release and capture rate of fluorine in high-ash and high-fluorine samples can be improved by adding benzoic acid to increase the calorific value and reduce the fluorine content of the sample. The fluorine release and capture rate of high-ash and high-fluorine samples can be increased from 52%~70% to 85%~100% by raising the theoretical maximum temperature to 2 800 K, achieving the full release and capture of fluorine. This study can provide a basis for expanding the scope of application of oxygen bomb combustion method to determine fluorine content, and also provide a basis for fluorine fixation in the application of high fluorine coal.

Key words: high-fluorine content coal; oxygen bomb combustion decomposition; release and capture of fluorine; influence factor

0 引言

煤中氟主要以无机物的形式赋存, 高温燃烧时

几乎全部转化为挥发性化合物排放到大气^[1]。《商品煤质量管理暂行办法》明确规定了商品煤的氟含量不得超过 200 μg/g, 煤中氟含量的测定已成为评

收稿日期: 2023-04-28; 责任编辑: 张鑫

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23042802

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFF0209200); 天地科技股份有限公司科技创新创业资金青年基金资助项目(2021-TD-QN002)

作者简介: 陈思涵(1994—), 女, 北京人, 助理研究员, 硕士。E-mail: chensihan115@foxmail.com

引用格式: 陈思涵, 隋艳, 皮中原, 等. 氧弹燃烧过程煤中氟的释放和捕集影响因素[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(10): 176-184.

CHEN Sihan, SUI Yan, PI Zhongyuan, et al. Factors affecting release and capture of fluorine in coal during oxygen bomb combustion[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(10): 176-184.



移动阅读

价商品煤质量的重要项目之一。目前,在煤炭检测领域高温燃烧水解法是一种公认相对准确的前处理方法^[2-4],煤中的氟在 1 370 K 条件下被彻底分解和捕集。氧弹燃烧法为美国标准^[5]中所推荐的样品前处理方法之一,该方法受煤中灰分影响明显,仅适用于灰分 A_d 小于 25.00% 的煤样。

煤中氟含量与灰分呈显著线性关系^[6-7],故高灰分通常氟含量较高。氧弹燃烧过程可使分解温度在 1 100~1 600 K 的无机固体完全分解,如碳酸钙^[8]、碳酸锶^[9]、碳酸钡^[10]。煤中的含氟矿物分解也需较高温度,通常在 1 500 K 以上^[11],如氟磷灰石矿物于 988 K 开始分解至 1 673 K 基本完全分解;电厂燃煤残渣中的氟质量分数 50% 以上为硅铝酸盐类矿物^[12],其分解温度需 1 140 K 以上。常压燃烧条件下,煤中氟分解符合一级反应动力学,反应活化能为 28.0~65.1 kJ/mol^[13]。

水蒸气可与煤中氟化物发生水解反应,可降低

氟化物分解温度,促进煤燃烧过程中氟的释放^[14]。煤灰组分对氟的分解影响较大,如二氧化硅对氟的释放起一定催化作用^[15-17],而氧化钙对氟的释放起一定阻碍作用。

以不同灰分和氟含量的煤样为研究对象,采用热力学状态函数法,考察煤质特性因素对氧弹内最高火焰温度和该温度下汽/氟质量比的影响,研究煤质变化对氟释放和捕集的影响规律,为氧弹燃烧法测定高灰煤中氟含量的方法研究提供技术支撑,为高灰高氟煤综合利用过程中控制煤中氟释放、提高氟捕集率提供理论依据。

1 试验部分

1.1 试验样品

选取 6 个不同氟含量、不同灰分的煤炭样品,其煤质分析结果见表 1、煤灰成分分析结果见表 2,其中氟含量均由国家标准方法高温水解法测得。

表 1 试验煤样的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

样品	工业分析/%			元素分析/%					$Q_{\text{net,d}}/(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	氟质量分数 $F_d/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
	M_{ad}	A_d	V_d	C	H	N	S_t	O*		
F-1	0.79	9.62	19.61	78.44	4.24	1.28	2.40	3.84	31.10	78
F-2	1.03	10.65	10.48	80.56	3.61	1.40	0.34	3.44	31.11	68
F-3	0.93	20.71	16.68	66.58	3.43	0.86	3.55	4.87	25.94	118
F-4	0.96	33.71	23.00	53.30	3.51	1.06	0.46	7.96	20.73	250
F-5	0.97	48.74	16.77	41.24	2.70	0.72	0.27	6.33	15.86	885
F-6	2.02	55.52	11.66	30.26	1.96	0.44	3.97	7.85	10.79	1 490

注: * 由差减计算确定。

表 2 试验煤样的煤灰成分分析

Table 2 Ash composition of coal samples

样品	质量分数/%										$F_d/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	P_2O_5	
F-1	45.43	36.34	5.66	3.74	0.29	2.25	1.45	0.31	0.25	0.46	56
F-2	44.75	33.55	5.75	4.40	0.79	2.75	1.70	0.46	1.05	0.59	129
F-3	37.53	31.18	10.30	6.04	0.55	5.14	1.41	0.43	0.32	0.37	39
F-4	46.18	34.46	3.81	3.82	0.99	2.29	1.67	0.81	0.30	0.50	94
F-5	66.43	21.34	1.61	0.82	1.26	0.39	1.37	2.50	0.24	0.42	325
F-6	51.37	37.20	2.52	1.06	0.77	1.30	1.04	1.15	0.68	0.01	437

1.2 样品氧弹燃烧及氟捕集方法

称取一定质量样品,使用热值约 3 000 J 的擦镜纸对样品进行包裹助燃。在氧弹内加入 1 mol/L 氢氧化钠溶液 20 mL,按照 GB/T 213—2008《煤的发热量测定方法》安装氧弹,并充氧至 2.8~3.0 MPa。点火后于冷水中放置 15 min 以上。缓慢为氧弹减

压,减压过程至少持续 3 min 以上,排出气体经装有 1 mol/L 氢氧化钠溶液 20 mL 的尾气吸收塔洗气后排出。将氧弹内吸收液、吸收塔内吸收液都收集至 100 mL 待测烧杯中,使用去离子水清洗氧弹内壁、坩埚、燃烧灰烬,洗液也收集入 100 mL 待测烧杯中。

1.3 氟释放和捕集量测定

按 ASTM 规定方法^[5],使用稀硫酸调节待测液 pH=5.0~5.2,加热待测溶液 10 min 脱除溶液中的 CO₃²⁻,冷却后加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液,调节待测液体积为(100±10)mL。用氟离子选择电极配合相应的电位测量装置测定样品溶液中氟离子的响应电位,按式(1)计算氟质量。

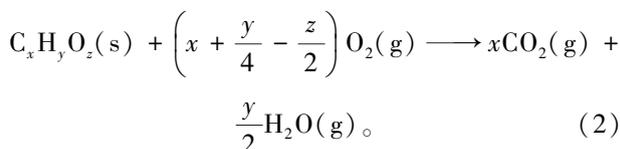
$$F_x = \frac{c_s V_s}{10^{\Delta E/S} - 1}, \quad (1)$$

式中, F_x 为溶液中氟质量,μg; c_s 为测定时加入氟标准溶液质量浓度,μg/mL; V_s 为测定时加入氟标准溶液体积,mL; ΔE 为加入氟标准溶液前后电位变化,mV; S 为氟离子选择电极电位-浓度曲线斜率,无量纲。

2 热力学模型构建与计算验证

2.1 弹筒内最高火焰温度及压力的热力学计算模型

为探究煤在氧弹内燃烧瞬间最高火焰温度 T_2 ,通过构建热力学计算模型解决其不易直接测得的问题。将煤简化为 C、H、O 构成的可燃有机物 C_xH_yO_z,燃烧反应过程:



利用热力学状态函数法对反应过程进行简化,通过模拟计算,确定可燃物燃烧瞬间温度 T_2 。瞬间燃烧过程划分为 2 个阶段^[18]:① 恒容恒温反应过程,即系统内组分反应前后温度均为反应初始温度 T_1 ;② 恒容升温过程,即反应后体系内气体组分 B 由初始温度 T_1 升温至最高火焰温度 T_2 的过程。2 个阶段的热量变化量分别由式(3)和式(4)计算。

$$\Delta Q_1 = mQ_{\text{net,d,c}}, \quad (3)$$

式中, ΔQ_1 为第 1 阶段热量变化量,J; m 为氧弹内燃烧的可燃物质量,g; $Q_{\text{net,d,c}}$ 为可燃物(煤样)在氧弹内燃烧的恒容低位发热量,J/g。

$$\Delta Q_2 = \sum n_B \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m}(B) dT, \quad (4)$$

式中, ΔQ_2 为第 2 阶段热量变化量,J;气体组分 B 分别代表燃烧反应前后体系内 CO₂、H₂O 和 O₂ 组分; n_B 为气体组分 B 的物质的量,mol; $C_{v,m}(B)$ 为组分 B 的摩尔定容热容,J/(mol·K),按式(5)计算得到^[18]; T 为反应前后温度,K。

$$C_{v,m}(B) = a_B + 10^{-3}b_B T + 10^5 c_B T^{-2} - R, \quad (5)$$

式中, a_B 、 b_B 、 c_B 分别为气体组分 B 的摩尔定压热容

系数,J/(mol·K)、J/(mol·K²)、J/(mol·K); R 为普朗特常数,8.314 J/(mol·K)。

由于氧弹内燃烧瞬间与外界无热交换,即存在式(6)的热力学计算依据。

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0. \quad (6)$$

通过查阅热力学手册有关参数,可计算最高火焰温度 T_2 。

利用范德华方程可计算反应后弹筒内各气体最大分压 p_B 和最大压力 p_{max} :

$$\left(p_B + \frac{n_B^2 a_{B,0}}{V^2}\right)(V - n b_{B,0}) = n_B R T, \quad (7)$$

$$p_{\text{max}} = \sum p_B, \quad (8)$$

式中, p_B 为各气体组分 B 的最大分压,Pa; p_{max} 为最大压力,即氧弹内总压力,Pa; $a_{B,0}$ 、 $b_{B,0}$ 分别为气体组分 B 的范德华常数,单位分别为(Pa·m⁶)/mol²和 m³/mol; n 气体组分物质的量,mol; V 为反应过程容器体积,m³。

2.2 吸收液汽液平衡温度及压力的热力学计算模型

为捕集煤燃烧释放的氟,在氧弹中加入一定量的碱性吸收液。煤样燃烧至最高火焰温度 T_2 ,吸收液快速受热汽化,产生的水汽对氟元素进行捕集。吸收液汽化过程需吸收大量热量,故系统内温度迅速下降至水汽达到饱和蒸汽压状态,此时系统内温度 T_s 、水汽分压 p_s 处于平衡状态。而后系统内水汽逐步随容器温度下降冷凝回流至容器底部。

基于状态函数法,设计该过程为以下 4 个阶段:

① 氧弹内可燃物恒容恒温燃烧过程的热量变化 ΔQ_1 ,按式(3)计算;② 氧弹内气体由初始温度(T_1)升温至汽液平衡温度(T_s)的升温过程的热量变化 ΔQ_3 ,按式(4)计算;③ 氧弹内被气化的水汽量由初始温度(T_1)升温至 375.15 K 并吸热汽化为蒸汽的热量变化 ΔQ_4 ;④ 蒸汽由 375.15 K 升温至汽液平衡温度(T_s),即达到饱和蒸汽压状态时的热量变化 ΔQ_5 。

$$\Delta Q_4 = n_s \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O},l) \times (375.15 \text{ K} - T_1) + n_s \Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O},T), \quad (9)$$

$$\Delta Q_5 = n_s \int_{375.15 \text{ K}}^{T_s} C_{v,m}(\text{H}_2\text{O},g) dT, \quad (10)$$

式中, n_s 为汽液平衡水汽量,mol; $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O},l)$ 为水的平均摩尔热容,J/(mol·K),298.15~373.15 K 时为 75.61 J/(mol·K)^[19]; $\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O},T)$ 为水在 T 时对应气化焓,J/mol,373.15 K 时为 40 668 J/mol。

在汽液平衡温度 T_s 时的饱和蒸汽压 p_s 与分别满足范德华方程和 Antoine 公式,即式(11)和式

(12)。

$$\left[p_s + \frac{(n_s + n(\text{H}_2\text{O}))^2 a_0(\text{H}_2\text{O})}{V^2} \right] \times [V - (n_s + n(\text{H}_2\text{O})) b_0(\text{H}_2\text{O})] = (n_s + n(\text{H}_2\text{O})) RT_s, \quad (11)$$

$$\ln p_s = 73.649 - \frac{7258.2}{T_s} - 7.3037 \ln T_s + 4.1653 \times 10^{-6} T_s^2, \quad (12)$$

式中, $n(\text{H}_2\text{O})$ 为反应物燃烧过程产生, 即反应水汽量, mol; $n_s + n(\text{H}_2\text{O})$ 为总水汽量, mol; $a_0(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ 、 $b_0(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ 为范德华常数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$ 和 m^3/mol 。

由于氧弹内燃烧瞬间与外界无热交换, 即存在式(13)的热力学计算依据。

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_3 + \Delta Q_4 + \Delta Q_5 = 0. \quad (13)$$

表3 气体摩尔定压热容及范德华常数

Table 3 Molar constant pressure heat capacity of gas and Van der Waals constant

物质	摩尔定压热容系数 ^[20]			范德华常数 ^[18]	
	$a/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$	$b/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K}^2)^{-1})$	$c/(\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1})$	$a_0/(10^{-3}(\text{Pa} \cdot \text{m}^6) \cdot \text{mol}^{-2})$	$b_0/(10^{-6}(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}))$
O ₂	29.957	4.184	-1.674	138.2	31.9
CO ₂	44.141	9.037	-8.535	365.8	42.9
H ₂ O(g)	29.999	10.711	0.335	553.7	30.5

注: a 、 b 、 c 适用 298~2 500 K。

表4 本模型与文献模型计算结果比较

Table 4 Comparison of calculation results between this model and literature model

项目	T_2/K	p_{\max}/MPa	T_s/K	汽液平衡水汽量 q/mol
本模型计算值	2 498	26.398	551.54	0.477 0
文献计算值	2 466	27.168	536.51	0.433 5
差值	32	-0.770	15.03	0.043 5

由表4可知, 该热力学模型计算结果与文献计算结果相当, 理论最高温度相对偏差为 1.30%、最大

表5 不同样品热力学模型计算结果

Table 5 Calculation results of thermodynamic models of different samples

样品	T_2/K	p_{\max}/MPa	$n(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	T_s/K	p_s/MPa	n_s/g	总水汽量 $(n_s + n(\text{H}_2\text{O}))/\text{g}$
F-1	2 966	29.720	0.387	564.27	12.889	10.052	10.439
F-2	2 973	29.678	0.333	563.99	12.864	10.061	10.394
F-3	2 647	26.408	0.316	552.19	11.532	8.357	8.673
F-4	2 278	22.744	0.323	538.10	10.139	6.631	6.954
F-5	1 909	18.963	0.251	521.00	8.734	5.019	5.270
F-6	1 469	14.522	0.195	497.58	7.207	3.328	3.524

对于高灰低热值样品, 为讨论氧弹燃烧过程温度、压力、水汽量等影响因素对氟释放与捕集作用的

通过查取热力学手册有关参数, 求得汽液平衡温度 T_s 、汽液平衡水汽量 n_s 、汽液平衡总压力 p_s 。

2.3 热力学状态模型验证

为验证热力学模型可靠性, 以苯甲酸标准物质 GBW(E)130035 为反应煤样模型化合物, 其恒容高位发热量标准值为 26 459 J/g, 氢质量分数为 4.91%, 恒容低位发热量为 25 447 J/g。利用热力学模型分别求取其在氧弹容积为 300 cm³、初始温度 T_1 为 298.15 K、氧气压力为 2.84 MPa 的条件, 即与 0.343 7 mol 氧气中完全燃烧的最高火焰温度 T_2 及该温度下最大压力 p_{\max} 、汽液平衡温度 T_s 及该温度下总水汽量 q_s 。查阅热力学数据手册^[20] 得到与计算过程相关的热力学数据见表 3。计算结果及与文献^[21] 对比情况见表 4。

压力相对偏差为 2.83%、汽液平衡温度相对偏差为 2.80%、汽液平衡水汽量相对偏差为 10.03%, 说明利用本热力学模型计算得到的火焰最高温度 T_2 与汽液平衡温度 T_s 具有可靠性。

2.4 模型计算结果

利用构建的热力学模型, 分别计算称样量为 1.000 0 g 时, 不同试验煤样在氧弹燃烧过程的最高火焰温度 T_2 及最大压力 p_{\max} 、反应水汽量 $n(\text{H}_2\text{O})$ 、汽液平衡温度 T_s 及汽液平衡总压力 p_s 、汽液平衡水汽量 n_s , 计算结果见表 5。

影响情况, 通过添加不同质量的苯甲酸标准物质提高样品热值, 并利用构建的热力学模型对各样品的

燃烧条件进行定量化计算,不同条件热力学模型计算结果见表6。

表6 不同条件热力学模型计算结果

Table 6 Calculation results of models under different conditions

样品	称样量/ g	苯甲酸 添加量/g	T_2/K	p_{\max}/MPa	$n(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	T_s/K	p_s/MPa	n_s/g	总水汽量 ($n_s+n(\text{H}_2\text{O})$)/g
F-4	0.50	0	1 438	14.166	0.162	494.83	7.056	3.192	3.354
		0.5	2 453	24.874	0.383	546.59	11.000	7.566	7.948
		1.0	3 189	33.186	0.604	576.08	14.507	11.887	12.491
	0.25	0	919	8.955	0.081	455.34	5.349	1.471	1.552
		0.5	2 089	21.067	0.302	527.79	9.494	5.873	6.174
		1.0	2 916	30.186	0.523	566.01	13.206	10.196	10.719
F-5	0.50	0	1 204	11.811	0.125	479.17	6.277	2.382	2.507
		0.5	2 286	23.131	0.347	539.50	10.322	6.763	7.110
		1.0	3 063	31.801	0.568	571.55	13.905	11.093	11.661
		1.5	3 650	38.881	0.789	593.04	17.094	15.382	16.171
	0.25	0	785	7.612	0.063	441.09	4.914	1.073	1.136
		0.5	1 997	20.108	0.284	526.15	9.183	5.452	5.736
F-6	0.50	1.0	2 847	29.439	0.505	563.41	12.892	9.797	10.302
		1.5	3 482	36.935	0.726	587.35	16.197	14.097	14.823
		0	940	9.176	0.098	457.86	5.433	1.539	1.637
		0.5	2 099	21.200	0.319	531.35	9.606	5.923	6.242
	0.25	1.0	2 919	30.273	0.540	566.52	13.269	10.262	10.802
		1.5	3 536	37.610	0.761	589.50	16.532	14.557	15.318
0.25	0	638	6.152	0.049	421.59	4.430	0.665	0.714	
	0.5	1 896	19.072	0.270	521.36	8.813	5.031	5.301	
	1.0	2 771	28.632	0.491	560.62	12.564	9.381	9.872	
	1.5	3 422	36.271	0.712	585.43	15.907	13.684	14.396	

表7 不同灰分煤氧弹燃烧后氟迁移

Table 7 Fluorine migration of coal with different ash contents after oxygen bomb combustion

煤样	$F_{\text{in-liquid}}/\mu\text{g}$	$F_{\text{residue}}/\mu\text{g}$	$(F_{\text{in-liquid}} + F_{\text{residue}})/\mu\text{g}$	$\eta/\%$	$\eta_{\text{run}}/\%$
F-1	77	—	77	98.72	—
F-2	65	—	65	95.59	—
F-3	119	—	119	100.85	—
F-4	202	17	219	80.80	12.40
F-5	535	113	647	60.45	26.89
F-6	870	249	1 119	58.39	24.90

由表7可知,灰分低于25%的样品F-1~F-3,氟几乎全部释放并捕集,释放捕集率可达95%~100%;对于灰分高于25%的样品F-4~F-6,氟释放和捕集率呈随灰分升高而下降趋势,残渣中的氟残余量随灰分增加而上升。同时,可知F-4~F-6的氟逃逸率较高,表明灰分较高的样品存在部分气态氟逸出现象。

3 结果与讨论

3.1 氧弹燃烧过程煤中氟的释放和捕集

通过收集1g样品在氧弹内燃后气体、NaOH吸收液洗气,测定吸收液中的氟含量 $F_{\text{in-liquid}}$;通过收集氧弹坩埚内燃后残渣,利用高温燃烧水解法测定氧弹内残渣含氟量 F_{residue} 。利用式(14)和式(15)对氟释放和捕集率 η 、氟逃逸率 η_{run} 进行计算,结果见表7。

$$\eta = \frac{F_{\text{in-liquid}}}{F_{\text{total}}}, \quad (14)$$

$$\eta_{\text{run}} = 1 - \frac{F_{\text{in-liquid}} + F_{\text{residue}}}{F_{\text{all}}} \times 100\%, \quad (15)$$

式中, η 为氧弹燃烧过程中氟释放和捕集率,%; η_{run} 为氟逃逸率,%; $F_{\text{in-liquid}}$ 为氧弹燃烧过程中氟的捕集量, μg ; F_{residue} 为氧弹燃烧残渣中氟的残余质量, μg ; F_{all} 为1g样品中氟质量, μg 。

3.2 吸收液对氟的捕集能力的影响

对不同质量样品氟释放捕集情况进行研究,结果如图1所示。可知采用减少样品量的方式降低系统内氟含量对提高吸收液对气态氟的捕集能力效果不明显。对于灰分小于25%的煤样F-1~F-3,氟捕集率基本可保持在93%~110%;对于灰分大于25%的煤样F-4~F-6,氟捕集率为58%~77%。说明系统内添加的吸收液可充分吸收系统内的气态氟化物,捕集能力可满足试验需求,氟的释放和捕集率偏低并非由于吸收液吸收能力不足造成,而由氟的化合物不完全分解造成。

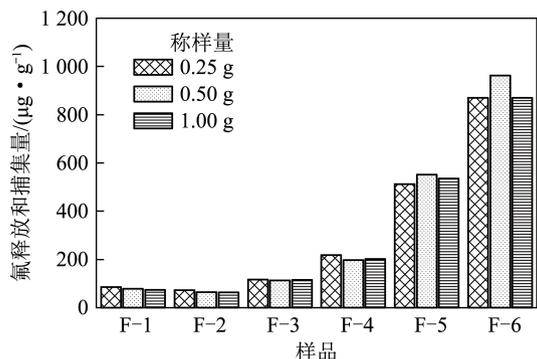


图1 不同质量样品氟释放捕集情况

Fig.1 Fluorine release and capture of samples with different quality

3.3 温度对氧弹燃烧氟释放和捕集率的影响

3.3.1 弹筒发热量对氟释放和捕集率的影响

煤中部分氟以氟化物形式存在,且煤灰中的CaO等碱性氧化物对煤中的氟化物具有一定固定作用,使煤中的氟化物完全分解需要较高温度。样品中氟的赋存形式和煤灰的固氟情况如图2所示,6个样品在1 088 K缓慢完全灰化后,氟并未全部分解逸出,仍有部分滞留在灰中;灰中的残存氟含量 F_{ash} 与煤的灰分和煤中全氟含量 F_{all} 具有显著相关性。

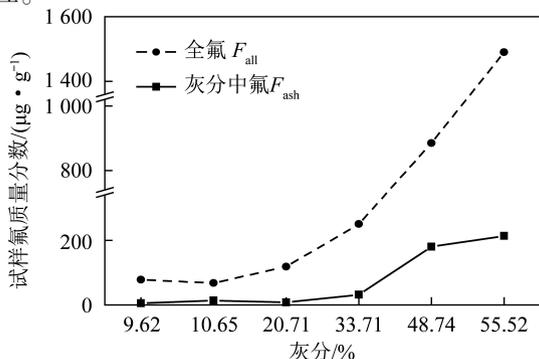


图2 样品中全氟含量与灰中氟含量与灰分关系

Fig.2 Relationship between F_{all} , F_{ash} and ash content in coal sample

燃烧过程氧弹内弹筒热值与氟释放和捕集率、残渣中含氟量关系如图3所示,表明燃烧过程总热值越高,氟释放和捕集率越高,氟滞留量越少。说明燃烧过程的热值,即燃烧温度是造成高灰煤氟释放和捕集率低的原因之一。

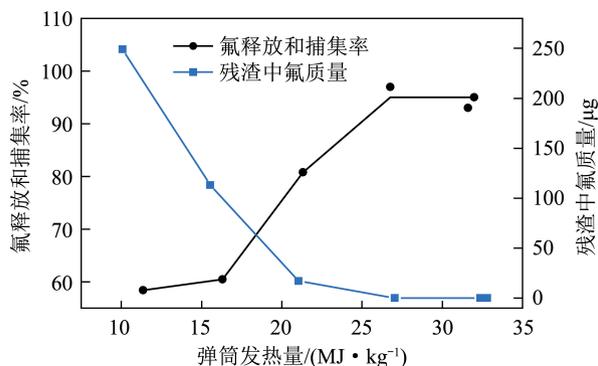


图3 煤的发热量与氟释放的关系

Fig.3 Relationship between calorific value and fluorine release

氧弹内弹筒热值与单位质量煤样中煤灰含氟量、氧弹内残渣含氟量的关系如图4所示,表明对于低热值样品而言,氧弹燃烧后残渣中含氟量与单位质量煤样煤灰中的含氟量相当,进一步说明了煤中氟的释放受燃烧过程温度的影响。

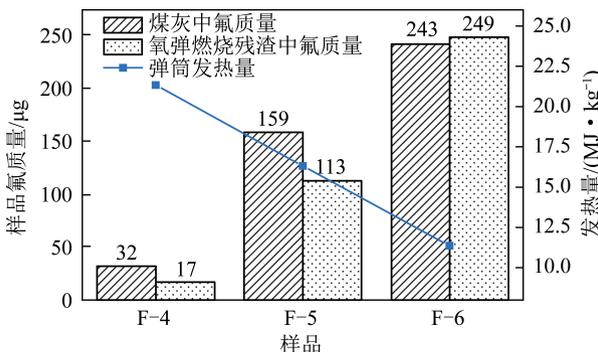


图4 氧弹燃烧后残渣中氟质量与煤灰中氟质量对比

Fig.4 Comparison of fluorine content in residue and coal ash after oxygen bomb combustion

3.3.2 最高火焰温度对氟释放和捕集率的影响

不同氟含量样品的氟释放、捕集率与燃烧过程中最高火焰温度有关,如图5所示。当火焰温度在2 800 K左右时,促进效果最显著。当最高火焰温度低于2 800 K时,氟释放和捕集率随最高火焰温度升高而升高,说明提高火焰温度可促进矿物质氟在燃烧过程中的分解与释放,与文献中采用掺烧苯甲酸的手段提高火焰温度,分别使分解温度高于1 100、1 400、1 600 K的碳酸钙^[8]、碳酸锶^[9]、碳酸钡^[10]完全分解的现象一致。但当最高火焰温度高于2 800 K时,温度越高,高灰样品F-5、F-6出现释

放和捕集率越低的反常现象,说明当火焰温度远高于煤灰熔融温度时,煤灰瞬间熔融烧结对煤灰中氟的释放有阻碍作用。

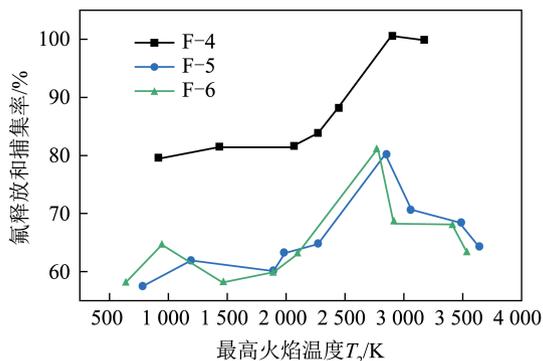


图5 不同样品氧弹燃烧最高火焰温度与氟释放和捕集率关系
Fig.5 Relationship between maximum flame temperature of different oxygen bomb combustion and fluorine release and capture rate

3.3.3 汽液平衡温度对氟释放和捕集率的影响

煤样在氧弹内瞬间燃尽所释放热量使氧弹内水汽迅速气化至汽液平衡的饱和蒸汽压状态,系统内温度迅速降低。不同样品的汽液平衡温度与氟释放和捕集率关系如图6所示。

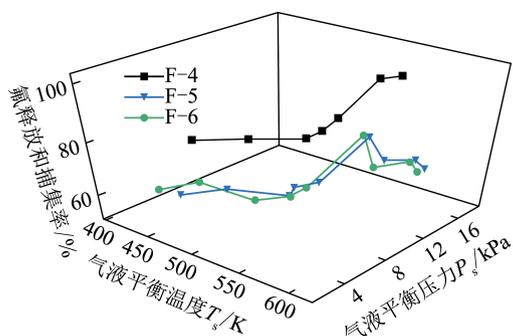


图6 不同样品氧弹燃烧汽液平衡温度与氟释放和捕集率关系
Fig.6 Relationship between gas-liquidequilibrium temperature and fluorine release and capture rate of different oxygen bombs

由图6可知,汽液平衡温度与平衡压力对氟释放和捕集率的影响情况与最高火焰温度的作用效果一致。结合表6可知,通过掺烧不同质量苯甲酸,氧弹内弹筒发热量每增加 13 230 J,最高火焰温度即增加约 1 000 K,而汽液平衡温度仅分别增大 30~50 K,说明汽液平衡温度受样品燃烧热量影响不显著,其增大对提升样品中氟的释放和捕集能力作用效果也不显著。

此外,煤样等有机物在高压氧弹中燃烧过程瞬间完成,继而氧弹内达汽液平衡后温度迅速降低,且氧弹与外界系统存在较高的温度差,进一步加快温度降低速度,难以维持较高的温度促进残渣中氟的

释放,造成燃烧后残渣中仍有氟滞留的现象。

3.4 水汽量对氧弹燃烧氟释放和捕集率的影响

水汽在高温下可促进矿物质氟分解,对气态氟化氢具有一定的捕集能力。氧弹内的水汽来源于2部分:①可燃物中氢组分燃烧产生的水汽量和可燃物本身的含水量,称为反应水汽量,该部分在燃烧反应阶段参与氟的分解;②氧弹内吸收液在样品燃后瞬间汽化产生,称为汽化水汽量,该部分在燃烧后参与氟的捕集过程。

3.4.1 燃烧过程产生水汽对氟释放和捕集的影响

以汽/氟比反映氧弹 300 cm³空间内参与捕集氟的水汽量与待捕集氟的关系。样品自身完全燃烧过程反应汽/氟比、汽化汽/氟比、总汽/氟比与氟释放捕集率关系如图7所示,现氟释放和捕集率随反应汽氟比升高而升高,直至释放与捕集率达 100%。这是由于高灰分样品自身氢含量低,反应过程可参与煤灰中氟分解的水汽量不足;且高灰分样品自身热值低,吸收液气化水汽量少,无法提供足够的汽化吸收液对气态氟化物进行捕集。

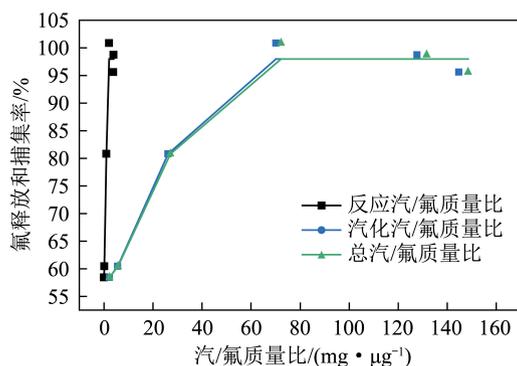


图7 完全燃烧各类汽/氟比与氟释放和捕集率关系
Fig.7 Relationship between vapor/fluorine ratio of complete combustion and fluorine release and capture rate

3.4.2 汽/氟比对氟释放和捕集率的影响

通过掺烧苯甲酸对反应水汽量和汽化水汽量进行调节,并利用热力学模型对水汽量进行定量分析。汽氟比与氟释放和捕集率关系如图8所示,表明氟释放和捕集率与反应汽/氟比、汽化汽/氟比均呈正相关,线性相关系数分别为0.866 0和0.873 3,反应汽氟比对氟释放与捕集的促进效果更显著。

进一步说明氧弹燃烧过程水汽对氟的释放和捕集的促进作用主要体现在2方面:①水蒸气对矿物质氟的分解起促进作用,水将作为重要的反应物参与到如氟磷灰石等矿物的分解过程中,从而使氟以 HF 的形式释放^[22];②当 HF 气体存在于密闭空间内,HF 易溶于水,水蒸气量增多更有利于 HF 的

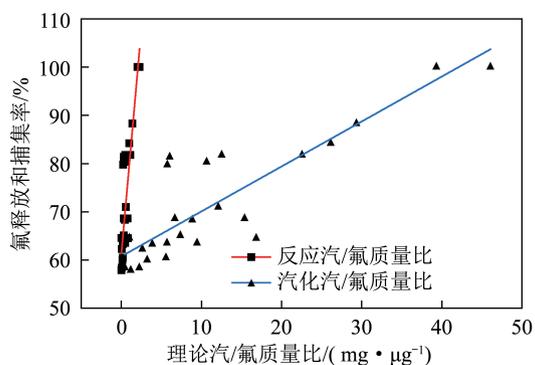


图8 汽/氟质量比与氟释放和捕集率关系

Fig.8 Relationship between vapor/fluorine ratio and fluorine release and capture rate

捕集。

综上所述,造成氟释放和捕集率偏低的原因分别为:①高灰煤样燃烧过程热值低,煤中氟不能全部释放;②燃烧后的含氟蒸汽无法被全部捕集;③高灰煤样自身氟含量高。整体呈高灰样品灰多、氟多,氟全部分解所需热量多,氟全部捕集所需水汽多的特点,但高灰样品自身煤质特点为热值低、水汽量少,反应条件间存在显著的供需不匹配,导致煤中氟的释放和捕集率偏低。

4 结论与展望

1)通过构建热力学模型,得到了与实测热值相关的氧弹内最高燃烧温度,为探究燃烧温度对氟释放和捕集的影响规律奠定了基础。

2)高灰煤在氧弹燃烧过程中氟的释放能力与煤样自身煤质特性有关,高灰煤因发热量低、氢含量低,造成燃烧火焰温度低、水汽量少,含氟组分无法完全分解是造成氟释放捕集率低的根本原因。

3)采取添加苯甲酸的方法将火焰最高温度提高至 2 800 K,可将高灰煤的氟释放和捕集率由 52%~70%提升至 85%~100%,为氧弹燃烧法测定煤中氟的方法研究提供理论依据,解决高灰高氟煤的测定准确性问题。

4)在煤利用过程中,可根据煤质特征研究,通过分选降低煤中氟含量,还可通过调控反应环境温度和水蒸气含量的方式调控氟的释放率,利用水蒸气洗气等方式对烟气中的氟化物进行捕集,从减少释放和增大捕集两方面,共同调控氟排放量,达到减排的目的。

参考文献 (References):

[1] 李英华. 煤质分析应用技术指南[M]. 2版.北京:中国标准出版社,2009:133.

[2] 全国煤炭标准化技术委员会.煤中氟测定方法:GB/T 4633—2014[S].北京:中国标准出版社,2014.

[3] International Organization for Standardization Coal and Coke Technical Committee. Solid mineral fuels—determination of total fluorine in coal, coke and fly ash: ISO 11724—2019 [S]. Switzerland: International organization for standardization, 2019.

[4] American National Standard Organization Coal and Coke Technical Committee Subcommittee on Major Elements in Ash and Trace Elements of Coal. Standard test method for determination of total fluorine and total chlorine in coal by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection; ASTM D 8247—19 [S]. USA: American National Standard Organization, 2019.

[5] American National Standard Organization Coal and Coke Technical Committee. Standard test method for total fluorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method: ASTM D 3761—10 [S]. USA: American National Standard Organization, 2010.

[6] 李慧, 窦媛媛, 李寒旭, 等. 淮南矿区煤中氟元素的赋存形态研究[J]. 煤质技术, 2020, 35(1): 24-29.
LI Hui, DOU Yuanyuan, LI Hanxu, et al. Study on the occurrence of fluorine in coal in Huainan mining area [J]. Coal Quality Technology, 2020, 35 (1) : 24-29.

[7] 张凝凝.中国典型气化用煤的氟含量特征与赋存状态研究[J]. 煤质技术, 2019,34(6): 1-5.
ZHANG Ningning. Fluorine content characteristic and occurrence form research of Chinese typical gasification coal [J]. Coal Quality Technology, 2019,34(6): 1-5.

[8] 周萃文, 白小春. 用氧弹量热计测定碳酸钙的分解焓[J]. 应用化工, 2006,35(9):723-726.
ZHOU Cuiwen, BAI Xiaochun. Determination of the decompound enthalpy of calcium carbonate with oxygen bomb calorimeter [J]. Applied Chemical Industry, 2006,35(9):723-726.

[9] 陈玉锋. 用氧弹量热计测定碳酸锶的分解焓[J]. 实验室科学, 2010, 13(5):169-171.
CHEN Yufeng. Measuring the decomposition enthalpy of strontium carbonate with oxygen bomb calorimeter [J]. Laboratory Science, 2010, 13(5):169-171.

[10] 栗智. 氧弹燃烧法测定固体的分解焓[J]. 化学通报, 2006 (4):313-317.
LI Zhi. Determination of solid decompound ethalpy with oxygen bomb combustion [J]. Chemistry, 2006(4) :313-317.

[11] 齐庆杰, 刘建忠, 曹欣玉, 等. CaF₂ 高温分解特性试验研究 [J]. 环境科学, 2002(3):111-114.
QI Qingjie, LIU Jianzhong, CAO Xinyu, et al. Stability of CaF₂ at high temperature [J]. Environmental Science, 2002 (3) : 111-114.

[12] 郝乾坤, 方全国, 陈亚飞, 等. 燃煤电厂煤及燃烧产物中氟的赋存与浸出特征[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(4):166-174.
HAO Qiankun, FANG Quanguo, CHEN Yafei, et al. Occurrence and leaching characteristics of fluorine in coal and combustion products of coal fired power plant [J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(4): 166-174.

[13] 齐庆杰, 刘建忠, 曹欣玉, 等. 煤燃烧过程中氟析出特性与生

- 成机理[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(5):400-404.
- QI Qingjie, LIU Jianzhong, CAO Xinyu, et al. Fluorine emission characteristics and kinetic mechanism during coal combustion [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(5): 400-404.
- [14] 齐庆杰, 刘建忠, 王继仁, 等. 氟磷灰石高温热分解特性与机理[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2003, 2(2):145-147.
- QI Qingjie, LIU Jianzhong, WANG Jiren, et al. Study on pyrolysis and kinetics of fluorine emission of fluorapatite at high temperature [J]. Journal of Liaoning Technical University, 2003, 2(2):145-147.
- [15] 党艳梅, 赵俊学, 李小明, 等. 电渣冶金过程不同炉渣成分变化分析[J]. 热加工工艺, 2016, 45(1):75-78.
- DANG Yanmei, ZHAO Junxue, LI Xiaoming, et al. Study on change of different slag composition during electroslag remelting [J]. Hot Working Technology, 2016, 45(1):75-78.
- [16] 栗艳锋, 孙永升, 韩跃新, 等. 氟磷灰石还原的影响因素和等温动力学[J]. 中国有色金属学报, 2020(2):431-437.
- LI Yanfeng, SUN Yongsheng, HAN Yuexin, et al. Influencing factors and isothermal kinetics of fluorapatite reduction [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020(2):431-437.
- [17] 齐庆杰, 吴宪, 刘建忠, 等. 煤燃烧氟析出特性与影响因素试验研究(II)[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005, 24(5):625-628.
- QI Qingjie, WU Xian, LIU Jianzhong, et al. Experimental research on fluorine emission characteristics and influence factors during coal combustion (II) [J]. Journal of Liaoning Technical University, 2005, 24(5):625-628.
- [18] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 5版.北京:高等教育出版社, 2009.
- [19] 巴伦. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京:科学出版社, 2002.
- [20] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 2版.北京:冶金工业出版社, 2002.
- [21] 叶春松. 高压氧弹内热力学极限状态[J]. 武汉水利电力学院学报, 1992, 25(5):501-508.
- YE Chunsong. Limit thermodynamic state in the high pressure oxygen bomb[J]. Journal of Wuhan University of Hydraulic & Electric Engineering, 1992, 25(5):501-508.
- [22] 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, 253(6):572-577.
- QI Qingjie, LIU Jianzhong, CAO Xinyu, et al. Fluorine distribution characteristics in coal and behavior of fluorine during coal combustion [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2002, 253(6):572-577.