

铝厂含氟烟气的干法净化回收

冶金部建筑研究院

铝厂电解生产过程中,产生大量的含氟烟气,一座年产3万吨铝的铝厂,每小时排出含氟烟气为1百万立方米以上,其中含氟化氢达60—80公斤之多。这些烟气,如不加治理,任意排放,不仅浪费资源,而且严重污染大气,危害农牧业生产和人体健康。所以随着铝工业的迅速发展,治理铝厂含氟烟气,是一个迫切需要解决的问题。

铝厂烟气的净化处理,过去用过湿法系统。为适应我国铝工业飞速发展的形势,克服湿法工艺复杂及水的二次污染等问题,在净化技术方面创新路,我们于1973年开始进行了干法净化的小型试验^[1]。1976年上半年,由抚顺铝厂、沈阳铝镁设计院、贵阳铝镁设计院、冶金部建筑研究院,组成“三结合”试验组,在抚顺铝厂大型预焙电解槽上进一步完成了半工业性试验。

一、干法吸附净化原理

铝厂含氟烟气的干法净化,是用氧化铝作吸附剂,吸附氟化氢气体来完成的净化过程。净化中选择铝生产本身的原料—氧化铝作吸附剂,把生产和烟气净化结合在一起考虑,是本方法的重要特点。

氧化铝吸附氟化氢,是由它们的性质和吸附规律决定的。

(一) 氧化铝和氟化氢的性质

工业氧化铝是颗粒较细而本身不导电的白色粉末,它具有两性化合物的特性。根据晶格构造不同,分成 γ 型、 α 型等。 γ 型氧化铝,微孔多,比表面积大,具有吸附剂的特性。我国生产的氧化铝中, γ 型氧化铝占总成分的40—50%,其物理性质列于表1。

氟化氢是一种无色、具有刺激性臭味的气体,沸点为 19.54°C ,比重为0.713,化学性

表1 氧化铝的性质

生产厂名	真比重 (克/厘米 ³)	假比重 (克/厘米 ³)	比表面积 (米 ² /克)	微孔容积 (毫升/克)	平均孔径 (\AA)	备 注
501厂	4.24	1.18	29.9	0.093	62	微孔容积的孔径系 小于300 \AA 孔径
503厂	4.12	1.28	36.8	0.121	62	

(上接第26页)组,仅用2台磁选机(电机容量共6瓩),每天就可选出品位50%左右的铁精矿12吨,一年4000吨,可炼生铁2000吨。全省估计可选得10万吨,炼生铁5万吨。

4. 磁选的铁精矿,主要为四氧化三铁,其中还有少量的固定炭,烧结时比一般矿好烧。团球直径可稍大于8—15毫米的要求,即使

混有30毫米左右的球,也能烧好,并冶炼出合格的铸造生铁。

5. 今后,准备作进一步的试验研究,以尽可能地提高铁精矿的品位和产率,提高高炉利用系数,降低焦比,还要进一步摸索团球规律。在设计磁选车间时,对精矿粉的脱水问题,应采取有效措施。

质活泼,能与其他化合物产生化学反应,毒性极大。氟化氢的分子半径见图 1^[2]。

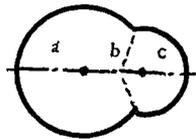
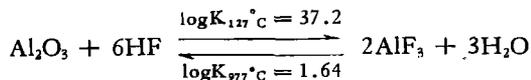


图 1 氟化氢分子半径
a—氟的范德华半径 = 1.36 Å
b—核间距 (HF) = 0.9166 Å
c—氢的范德华半径 = 1.0 Å

(二) 氧化铝对氟化氢的吸附

氧化铝、氟化氢的性质和吸附规律,决定了氟化氢很容易被氧化铝所吸附。从物理化学的观点看,这种吸附过程包括下述步骤:

1. 氟化氢在气相中不断扩散;
2. 烟气中的氟化氢分子通过氧化铝表面气膜,达氧化铝表面;
3. 氟化氢受氧化铝表面原子剩余价力的作用而被吸附;
4. 被吸附的氟化氢与氧化铝发生反应,生成表面化合物,反应式^[3]如下:



从图 1 知道,一个氟化氢分子的范德华直径为 3.3 Å(长轴),横截面积为 8.65×10^{-20} 米²/分子,由此可计算复盖在氧化铝表面上的氟化氢量,例如,比表面积为 30 米²/克的氧化铝,单分子层吸附的氟化氢量为 1.4% 左

表 2 铝电解烟气成分和沸点

名称	N ₂	CO	O ₂	CF ₄	SiF ₄	CO ₂	H ₂ S	SO ₂	HF
沸点 °C	-195.8	-192.0	-182.97	-128	-95.1	-78.5	-61.8	-10.02	+19.54

二、净化回收流程

净化铝厂含氟烟气,是通过一定的工艺流程和设备实现的。通常,吸附是用吸附器完成的。吸附器有固定床、沸腾床、流动床等形式。由于铝厂的烟量大,如果用吸附器,则设备大,数量多,在操作和维护方面都会带来许多困难。通过试验摸索,利用吸附反应管代替吸附器,取得了同样好的净化效果。

右。计算结果与氧化铝对氟化氢的朗格缪尔吸附等温线^[3](如图 2)比较可以看出,单分子层的吸附量与等温线拐点表示的吸附量相近。可见,氧化铝对氟化氢的吸附机理,主要是化学吸附,同时伴随有物理吸附。产生化学吸附的作用力是化学键力,而产生物理吸附的作用力是范德华力。

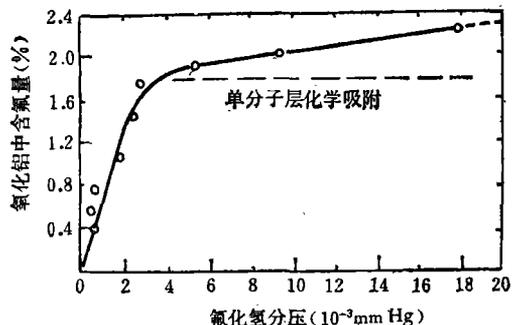


图 2 氧化铝对氟化氢的吸附等温线^[3]

(三) 烟气净化

铝厂含氟烟气,属于混合气体,其成分和沸点列于表 2。由吸附规律知道,气体的沸点愈高,分子间的引力愈大,愈容易被吸附。如表 2 所列,氟化氢的沸点,在铝电解烟气组分中最高,是首先被氧化铝吸附的组分。而其他组分,沸点较低,不易被吸附。这样通过一定的工艺设备,就可以达到净化铝电解烟气中氟化氢气体的目的。

在试验室试验的基础上,设计了半工业性试验系统。其特点是:流程设备简单,系统阻力较低,易于维护管理。

半工业性试验是在大型预焙铝电解槽上进行的。电解槽设计电流强度为 135,000 安培,排烟量为 107,500—130,000 标米³/吨铝,排烟温度 70—90°C。半工业性试验流程如图 3 所示。铝电解槽 1 的烟气用集气罩 2 捕集,经排烟管 9 引入吸附反应管 3,同时向反

应管中加入氧化铝,使气固两相混合接触.氧化铝是从料仓 5 经带有控制闸阀的加料管 6 连续喂入的.

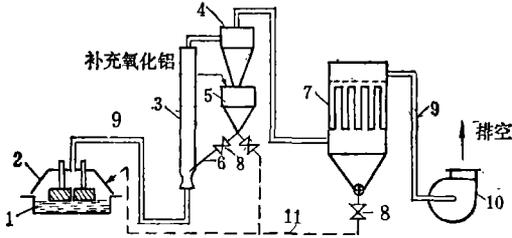


图 3 干法净化工艺流程示意图

- 1. 铝电解槽; 2. 集气罩; 3. 吸附反应管;
- 4. 旋风分离器; 5. 料仓; 6. 加料管; 7. 布袋过滤器; 8. 漏斗阀; 9. 烟气管道; 10. 排烟风机; 11. 回料管.

烟气在喉管处流速为 14 米/秒,反应管内氧化铝呈悬浮状态,高度分散于烟气流中,烟气流速为 7 米/秒,气固接触时间约 0.8 秒,然后进入旋风分离器 4,进行第一次分离,分离下来的含氟氧化铝进入料仓 5,经下料管实现再循环,亦可排出送电解槽生产用.

旋风分离器排出的含尘烟气经布袋过滤器 7 进行第二次分离,烟气由引风机 10 排入大气.布袋过滤器下来的氧化铝,同样可以加入料仓参与再循环.

三、净化试验结果

(一) “饱和吸附”试验

这里的“饱和吸附”概念,是指试验条件下,在吸附效率显著下降时,氧化铝对氟化氢的吸附.根据传质过程相似理论,单位面积上被传递的组分为:

$$M = \beta \cdot \Delta c \cdot t;$$

式中: M ——单位面积上物质传递量,

β ——传递系数,

Δc ——传质推动力(浓度差或分压差),

t ——时间.

从上式可以看出,传质速度除了取决于传质系数 β 外,还取决于传质推动力.在氟化氢浓度不变的情况下,一定量的氧化铝吸

氟的饱和情况如图 4 所示.在未饱和前,氧化铝对氟化氢的吸附效率在 96% 以上.当吸附达到一定量时,吸附效率迅速下降,这时认为可达到“饱和吸附”.这与湿法净化相比,有明显优点.

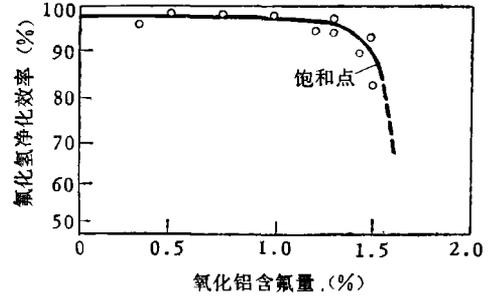


图 4 饱和和吸附效率曲线

饱和和吸附量与氧化铝的物理化学性质有关.氧化铝的比表面积愈大,对氟化氢的饱和和吸附量也大.图 4 饱和吸附曲线是用国产工业氧化铝做的,这说明国产工业氧化铝可以满足净化氟化氢烟气的要求.

(二) 影响净化效果的因素

固气比: 欲达到较高的净化效率,对不同初始浓度的含氟烟气,选取不同的固气比(即净化 1 立方米烟气需要加入的氧化铝量)进行了试验,结果见表 3.以保持 96—98% 的净化效率为例,氟化氢浓度与固气比为直线关系如图 5 所示.一定浓度的含氟烟气应选用相应的固气比,浓度愈高,固气比愈大,这样就能达到预期的净化效果.

吸附时间: 确定烟气与氧化铝混合接触

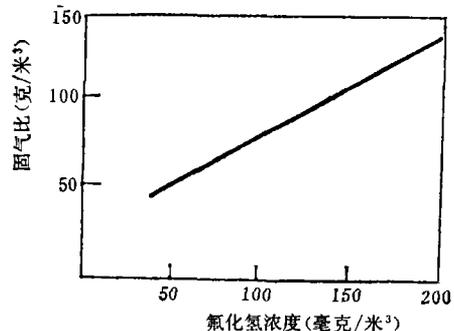


图 5 氟化氢浓度与固气比关系

表3 不同浓度的净化试验

序号	固气比 (克/米 ³)	氟化氢浓度		净化效率 (%)
		净化前 (毫克/米 ³)	净化后 (毫克/米 ³)	
1	151	217	4.8	97.6
2	126	210	5.4	97.3
3	80.3	115	2.3	97.8
4	65.2	153.5	10.3	93.3
5	39.7	14.9	1.5	89.8
6	20.1	10.2	1.5	85.2

时间,是吸附的一个重要问题。在小型试验中,把吸附管道延长到10米,管内流速大于13米/秒,吸附时间为0.8秒,收到了较好的净化效果。在半工业性试验中,吸附反应管高为5米,烟气流速为7米/秒,吸附时间也是0.8秒,这说明吸附过程在不足1秒钟内就能完成。

氧化铝性质: 氧化铝的物理化学性质,对吸附量有着决定性的影响。试验结果是:用比表面积为30米²/克氧化铝,吸氟量为1.15%(重量比),用比表面积为20米²/克氧化铝吸附量仅为0.84%,这些数值和理论计算的单分子层吸附数值相一致。

氧化铝性质对吸附量有影响,但在未饱和之前,对吸附效率没有影响,尽管氧化铝不同,都可以得到同样高的净化效率。

(三) 净化效率

半工业性试验中,在烟气含氟浓度波动不大的情况下,做了由低到高几种不同的固气比试验,将结果分成五组。固气比低于16克/标米³,相当于电解生产用的全部氧化铝一次通过净化系统,不需要循环的情况,固气

比为16—32、32—48、48—64分别相当于氧化铝在净化系统中循环二次、三次、四次的情况,固气比大于64克/标米³相当于氧化铝在系统更多次循环的情况。

从表4可以看出,尽管烟气中初始含氟浓度很低,用干法净化系统仍能达到较好的净化效果,即对氟化氢的净化效率大于95%,对固态氟的净化效率大于85%,全氟净化效率大于90%。由于烟气中固态氟化物的直径多在2微米以下,不易用布袋过滤器完全过滤下来,也不能被氧化铝吸收,所以对固氟的净化效率没有气态氟那么高。

固气比试验曾证明,氟化氢浓度与固气比成线性关系。半工业性试验中由于气氟很低(低于20毫克/标米³)需要的固气比也很低,所以试验不同的固气比而净化效率几乎没有变化。这说明在氧化铝足够吸附氟化氢时,就没有必要加大固气比了。

(四) 排放问题

氧化铝损耗问题: 净化系统排出粉尘量应尽量减少,降低氧化铝的排放损耗。影响损耗的主要因素是系统过滤设备的分离过滤效率,其中布袋过滤器的效率起决定性的作用。当然,固气比过高也有影响,但不是主要的。氧化铝物料在系统中变化情况氧化铝排放损耗见表5。

电解槽排烟中含尘量平均为8.75公斤/吨铝,经干法净化系统最终排出的尘量是随固气比加大而增高。当固气比小于16克/标米³时,系统排出尘量比电解槽排烟中尘量少3.05公斤/吨铝,这说明干法净化系统不但没

表4 不同固气比的净化效果

固气比 (克/标米 ³)	初始浓度(毫克/标米 ³)			排出浓度(毫克/标米 ³)			净化效率(%)		
	气氟	固氟	全氟	气氟	固氟	全氟	气氟	固氟	全氟
<16	15.9	18.6	34.5	0.66	2.39	3.05	95.9	87.3	91.2
16—32	16.5	20.9	37.4	0.69	2.98	3.67	96.6	89.2	90.4
32—48	12.8	17.5	30.3	0.34	2.69	3.03	96.8	85.0	90.2
48—64	24.1	25.3	49.4	0.58	2.01	2.59	97.6	92.0	94.8
>64	15.7	17.4	33.1	0.24	3.56	3.80	98.4	81.0	92.0

表 5 氧化铝物料在系统中变化情况及氧化铝排放损耗

固气比 (克/标米 ³)	旋风分离效率 (%)	布袋过滤器效率 (%)	总效率 (%)	排出口浓度 (毫克/标米 ³)	烟罩出口含尘量 (公斤/吨铝)	系统出口含尘量 (公斤/吨铝)	氧化铝损耗 (公斤/吨铝)
<16	86.1	90.5	99.4	45.1	8.75	5.7	-3.05
16—32	73.2	97.8	99.5	72.9	”	9.1	0.35
32—48	78.7	98.9	99.8	74.4	”	9.3	0.55
48—64	81.2	99.1	99.8	81.8	”	10.2	1.45
>64	88.0	98.6	99.9	111.8	”	13.9	5.15

有氧化铝损耗,还回收了排烟中的氧化铝。如果实际工程采用固气比为 32—48 克/标米³,按氧化铝在系统中循环三次计算,年产 6 万吨铝厂,氧化铝损耗为 33 吨,占原料的 0.028%。

(五) 系统阻力和动力消耗

半工业性试验系统在风量为 5000 标米³/时的情况下,经多次测定,总阻力平均为 260 毫米水柱,其中:反应管为 20 毫米水柱,旋风分离器为 100 毫米水柱,布袋过滤器为 90 毫米水柱,管道部分为 20 毫米水柱,反应管前(包括集气罩)负压为 30 毫米水柱。试验系统动力消耗每小时为 5 瓩,按吨铝烟气量计算,消耗动力为 125 瓩/吨铝。

四、载氟氧化铝的解吸问题

吸附或解吸都是吸附剂和吸附质之间的一种物理化学过程,是一对矛盾的两个方面,它构成吸附反应的正逆两个过程。工业上的吸附操作,多数希望能够解吸,实现吸附剂的循环使用。与此相反,用氧化铝吸附氟化氢,不希望产生或少产生解吸,以使氟直接返回电解生产,实现氟的综合利用。解吸试验包括:载氟氧化铝在马福炉中焙烧,测定其氟含量;载氟氧化铝在电解槽上加热,测定其氟含量;用 X 光衍射仪测定生成物结晶情况。

(一) 在马福炉中焙烧试验 将不同温度下吸附的载氟氧化铝样品,放在处理过的铁坩锅中升温焙烧。从常温逐渐升至 100℃、200℃、400℃、600℃、800℃、900℃ 六个温度,在每个温度下焙烧两小时后并取样,进行

表 6 载氟氧化铝加热后的氟含量(%)

试 样	加热温度					
	100℃	200℃	400℃	600℃	800℃	900℃
70℃ 吸氟氧化铝	1.15	1.15	1.11	0.35	0.20	0.15
250℃ 吸氟氧化铝	1.61	1.48	1.31	0.74	0.74	0.44
350℃ 吸氟氧化铝	1.22	1.36	1.14	0.69	0.69	0.45

含氟量分析。结果见表 6。

在各种温度下焙烧的结果说明:加热在 100℃ 以上,物理吸附部分的氟化氢开始逸出;当继续加热到 400℃ 以上时,氧化铝中氟含量急剧下降;温度再升高时下降缓慢。这一现象与工业氟化铝相同。工业氟化铝在 400℃ 时遇到水蒸汽分解成氟化氢和氧化铝,在 600℃ 以上升华。

(二) 在电解槽上加热试验 为了使试验更近似电解工艺的实际情况,用饱和吸附的氧化铝做了解吸试验,试验分为两种情况:(1)把载氟氧化铝同生产用的氧化铝一起加在电解槽上,电解槽上的氧化铝层的温度梯度为 150—500℃,待一个加工周期(4 小时)后取样分析;(2)把载氟氧化铝装在铝容器内置于电解槽上,待一个加工周期,取样分析。样品分析结果是:原饱和吸附载氟氧化铝含氟量为 2.26%,在电解槽放一个加工周期,解吸后氧化铝含氟量为 2.01%;在铝容器内氧化铝解吸后含氟量为 1.94%。放在容器内的较放在槽面上的解吸的多,这表明后者除解吸外,可能同时伴有吸附过程。解吸试验是用饱和吸附的氧化铝做的,将来生产使用的是不饱和吸附的氧化铝,实际解决吸量比现在的要少。(下转第 23 页)

业化条件,并能作进一步放大。对不同规模丙烯腈生产污水处理装置,可因地制宜地选取最适宜的水解反应条件与生化相衔接。

(二)影响水解的因素有pH、反应温度和 CN^- 的起始浓度等。其中pH是主要因素,远较其它因素为显著。当试验温度在161—181℃(压力6—10公斤/厘米²)条件下,pH对除 CN^- 效果的影响,远较温度为显著,要求水解出水满足生化要求,pH不能小于9—9.5。 CN^- 的起始浓度在41—1920毫克/升范围内对水解影响较小。

温度(压力)的变化对有机腈的影响较小,pH变化对有机腈,特别是乙腈的处理效果有显著的影响。当pH=12.5以上时,乙腈的水解率可达99%以上。

(三)采用高桥化工厂萃取解吸塔釜液

(上接第31页)

(三)用X光衍射检验 为进一步了解氧化铝吸附氟化氢后的生成物,将载氟氧化铝用X光衍射仪进行照相,照片中未发现氟化铝晶格谱线,这说明氧化铝与氟化氢的反应属于表面作用,这时还没有形成定型结晶。当把载氟氧化铝加热至300℃以上时,再用X光衍射仪分析,发现有氟化铝谱线,说明在高温条件下已转化为氟化铝结晶。这就给返回电解生产创造了非常有利的条件。

五、结 语

以铝电解生产的原料——氧化铝作吸附剂,用干法净化预焙电解槽烟气,工艺简单,净化效率高,还可以回收氟再用于生产,实现了有害物质的闭路循环。同时,干法不存在湿法中废水二次污染、设备腐蚀、废渣排放、北方地区净化系统防冻等问题,是铝厂烟气治理的一个新途径。

我国生产的工业氧化铝,比表面积大,孔隙率高,具备一般吸附剂的特征,可以用于

为原料,在反应温度173℃,pH为9.0—9.5,反应时间45—60分钟的水解条件下,控制生化进水COD小于800毫克/升,可使生化出水水质低于工业废水排放标准。其中,总氟0.04—0.2毫克/升,丙烯腈、乙腈可低于地面水卫生标准。COD < 1000毫克/升, BOD < 60毫克/升。

参 考 资 料

- [1] 丙烯腈污水处理研究报告之二,加压水解法,北京化工研究院,1973年。
- [2] 丙烯腈废水化学处理中型试验阶段小结,岳阳化工总厂腈纶厂,1974年。
- [3] 活性污泥法处理丙烯腈生产污水,上海高桥化工厂,1974年。
- [4] 丙烯腈技术会谈纪要(与日本旭化成公司),上海市石油化学研究所,1974年11月。

吸附氟化氢。吸附过程在一秒以内的瞬间完成。

本试验的铝厂含氟烟气净化系统,仅用一反应管,不需要一般吸附操作的特殊反应装置,具有设备简单,动力消耗低和便于维护管理等优点。本系统吸附工艺的关键是添加氧化铝,应使氧化铝和烟气混合均匀。净化后的排尘量和排氟量均能达到国家“三废”排放标准的要求。

氧化铝吸附氟化氢气体的机理,主要是化学吸附。吸附反应属于表面作用,所生成的表面化合物——氟化铝,在温度达300℃以上时,可形成氟化铝结晶。解吸情况与工业氟化铝相同。因此,载氟氧化铝不用处理即可直接用于铝电解生产,其吸附的氟可代替部分电解质。

参 考 资 料

- [1] 《含氟烟气干法净化回收试验研究》 冶金部建筑研究院 1975年6月。
- [2] J. H. 席孟斯主编《氟化学》 科学出版社 1961年。
- [3] C. N. Cochran 《铝厂废气的化学反应和回收》 “METALS” 1970年9月。