

1 含氟铁精矿

1.1 白云鄂博矿

白云鄂博矿是世界上罕见的铁、稀土、铌等大型多金属矿床，其矿物学特征包括“多、贫、细、杂”四大特点。白云鄂博矿中元素组成多、矿物组成多。到目前为止，白云鄂博矿区共发现元素 71 种、矿物 172 种，矿物中有用矿物含量达 70% 以上。白云鄂博矿铁品位约为 30%，稀土氧化物含量约为 6%，五氧化二铌含量约 0.10%。白云鄂博矿中有用矿物的结晶粒度细，铁矿物粒度一般在 0.01 ~ 0.20mm 之间。白云鄂博矿中同种元素常以多种矿物形式存在，铁矿物有 7 种，稀土矿物有 16 种，铌矿物有 20 种，且有少量铁、稀土、铌以分散相存在于其他脉石矿物中^[1~9]。白云鄂博矿主要组分波动范围及平均含量见表 1-1^[1]。

表 1-1 白云鄂博矿主要组分波动范围及平均含量

组 分	质量分数/%		组 分	质量分数/%	
	范围	平均		范围	平均
TFe	20 ~ 60	34.7	F	1 ~ 20	6.7
FeO	0.3 ~ 18	9.6	P	0.1 ~ 2	0.9
RE ₂ O ₃	1 ~ 20	5.6	S	0.1 ~ 2.5	1.4
Nb ₂ O ₅	0.1 ~ 1.0	0.1	K ₂ O + Na ₂ O	0.2 ~ 5	0.8
Mn	0.1 ~ 5	1.3	ThO ₂	0.03 ~ 0.05	0.04
TiO ₂	0.1 ~ 0.8	0.5	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	0.5 ~ 9.4	> 1.2

白云鄂博矿中 94.26% ~ 97.84% 的氟元素存在于萤石中，少量存在于氟碳铈矿中，见表 1-2。萤石内部常包裹有其他矿物的包裹体，进入磁选精矿中的萤石几乎都以连生体存在，且以与铁矿物的贫矿连生为主^[10~12]。

表 1-2 各类型矿石中氟赋存状态

矿物种类	矿物 w(F)/%	块状型				萤石型				钠辉石型		钠闪石型	
		主矿		东矿		主矿		东矿		东矿		东矿	
		质量分 数/%	分布 率/%	质量分 数/%	分布 率/%	质量分 数/%	分布 率/%	质量分 数/%	分布 率/%	质量分 数/%	分布 率/%	质量分 数/%	分布 率/%
萤石	48.80	10.25	97.84	7.09	96.64	31.17	95.66	23.97	95.51	13.13	94.26	18.75	96.11

续表 1-2

矿物种类	矿物 $w(F)/\%$	块状型				萤石型				钠辉石型		钠闪石型	
		主矿 ^a		东矿 ^a		主矿 ^a		东矿 ^a		东矿 ^a		东矿 ^a	
		质量分 数/%	分布 率/%	质量分 数/%	分布 率/%	质量分 数/%	分布 率/%	质量分 数/%	分布 率/%	质量分 数/%	分布 率/%	质量分 数/%	分布 率/%
氟碳铈矿	7.84	1.42	2.15	1.06	2.25	8.62	4.27	6.77	4.32	4.51	5.14	2.41	1.99
黄河石	4.00									0.05			
钠闪石	2.35	0.57		0.48	0.27	0.07		0.25	0.08	0.49	0.14	5.60	1.36
云母类	3.60	0.11		0.96	0.84	0.15	0.06	0.25	0.08	0.79	0.44	4.63	0.52
易解石类	1.60	0.01				0.06		0.01		0.03		0.02	
合计			99.99		100.0		99.99		99.99		99.98		99.98
大样 $w(F)/\%$		5.89		3.80		16.83		11.16		7.25		8.31	
平均系数		86.82		94.01		94.97		109.76		93.79		111.56	

注：表中资料根据内蒙古地质局实验室 6 个物质成分大样计算而得。

白云鄂博矿矿石中含钾、钠矿物主要是钠辉石、钠闪石、碱性长石及黑云母，除碱性长石无磁性外，其他三种均与赤铁矿一样同属弱磁性矿物，在强磁作业中很容易进入强磁精矿和强磁中矿，需进一步浮选剔除，同时由于它们的可浮性与铁矿物也很相近，仍可能有相当量进入最终铁精矿中^[13]。

1.2 白云鄂博含氟铁精矿

鉴于包钢白云鄂博铁精矿独有的含氟特点及氟对人造富矿生产和高炉冶炼带来的严重影响，又被称为含氟铁精矿。此外，其中还有钾、钠等有害元素，它们的共同作用，给包钢的铁前原料生产和高炉冶炼带来诸多困难^[14~16]。

包钢铁精矿品位经历了高一低一高三个阶段^[17,18]。选矿厂刚投产时，铁精矿品位为 58.5% ± 0.5%，含氟 1.5% ~ 1.8%，产品质量尚可；随着设备的老化，全铁品位不断下降，最低曾到 55%，氟含量上升到 2.8% 左右；后来由于选矿技术的进步，铁精矿品位又逐渐回升到 58% 左右，氟含量降至刚投产时的水平。20 世纪 90 年代以后选矿攻关取得巨大进展，1993 年全铁品位达 62%，氟降低到 1.0% ~ 1.2%。1997 年以后，铁精矿的品位保持在 62% 左右，含氟在 0.7% 以下^[1]。虽然与首钢迁安、鞍山、本溪精矿相比，铁品位仍然较低，而且含有钾、钠、氟等有害元素，但已基本能满足包钢高炉冶炼的要求^[19]。表 1-3 列出了包钢铁精矿与几种外地铁精矿的矿物组成。

表 1-3 包钢铁精矿与几种外地铁精矿的矿物组成 (质量分数/%)

矿物组成	精 矿 产 地					
	包钢	迁安	南芬	武钢	弓长岭	大孤山
磁铁矿	60	75 ~ 80	80	80 ~ 85	80	65
赤铁矿	10 ~ 15	5	2	5	3	10 ~ 15
石英	2	10	10	3 ~ 5	10	15
霓石	5 ~ 10					
钠闪石	3					
萤石	5					
独居石	3					
重晶石	少量					
磷灰石	少量					
碳酸盐	2 ~ 3	1 ~ 2	少量	3	少量	2
云母	少量		1	少量	少量	少量
绿泥石			1 ~ 2	2	1	1
角闪石		2		少量	3	2

针对不同时期白云鄂博铁精矿的特点,包钢烧结矿经历了自熔性烧结矿、高碱度烧结矿、高碱度高氧化镁烧结矿、低氟低硅烧结矿、低碱度烧结矿以及高碱度低硅烧结矿的不同阶段,特别是其中针对氟对烧结矿成矿机理及冶金性能的影响,进行了长期而广泛的研究^[20,21]。罗果萍等^[21]的研究结果表明,包钢烧结矿中适宜的氟含量具有降低液相黏度、增加液相流动性、减小孔洞尺寸、均匀孔洞分布的作用,可使烧结矿呈现均匀的薄壁多孔结构。但较高的氟含量因具有促进枪晶石、抑制铁酸钙和斜硅钙石生成的作用,易使烧结矿呈现薄壁大气孔结构。

国内外一般用于球团生产的是石英型磁铁精矿,我国最典型的是首钢的迁安铁精矿和鞍钢的弓长岭铁精矿,其矿物组成十分简单,磁铁矿 $w(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ 高达 85% 左右,脉石主要为石英 (SiO_2)。迁安铁精矿颗粒呈粒状、柱状且不规则状居多,棱角明显可见,精矿易于成球。相比之下,白云鄂博铁精矿比迁安铁精矿颗粒形状差一些,接近浑圆状,成球性能差,尤其是单一矿种生产不利于精矿成球^[22,23]。含氟精矿的矿物组成复杂得多,表 1-4 列出了几种含氟铁精矿典型的矿物组成^[24-26]。从矿物组成上看,除以磁铁矿为主这一点有利于包钢含氟球团生产之外,其他组分对球团矿生产几乎没有优越性可言,其主要弊端是脉石为低熔点矿物,尤其是含有钾、钠、氟等元素的矿物,熔点均在一般球团焙烧温度之下,造成球团焙烧温度区间小,在较低焙烧温度下,很快就出现熔体,使球团在短时间内具有一定机械强度,但在稍高的温度下即可能出现大量熔体,导致球团

机械强度迅速下降。目前,关于包钢球团矿存在的还原膨胀率过高的问题,也在不断地进行研究和探索。

表 1-4 含氟精矿的矿物组成 (质量分数/%)

精 矿 类 别	主东混合 精矿	东矿磁选 精矿	主、东氧化 矿磁选精矿	西矿氧化矿 浮选精矿
磁 铁 矿	60	80	40	20
赤 铁 矿	10	少	40	60
石 英	少	少	5	少
萤 石	4	2	少	少
白云石 ($\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$)	4	少	少	10
闪石 ($\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}\text{Si}_8\text{O}_2(\text{OH}, \text{F})$)	8	10	5	7
霓石 ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$)	8	5	5	少
云母 ($\text{K} \cdot \text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_6$)	少	少	少	少
稀土矿物 ($(\text{La}, \text{CaPrNd})\text{CO}_3\text{F}$)	3	少	少	少

1.3 白云鄂博铁精矿氟逸出的形态

一般钢铁企业的氟污染主要来源于炼钢过程添加的萤石,而包钢则由于所使用的白云鄂博铁精矿中含有氟,其产生的氟污染问题与其他钢铁企业有所不同。

白云鄂博铁矿是一个含有铁、稀土、铌、锰、氟等多元素的共生矿;铁矿石中氟以萤石和氟碳铈矿的形式存在,含量约 7%。在选烧、冶炼等生产过程中,原矿中氟的 98.5% 进入尾矿和高炉渣,其余 1.5% 的氟在采、选、冶炼以及各储运、装卸作业中以含氟废气、粉尘、废水及其他废渣等形式进入环境^[27,28];进入大气的氟主要以气态四氟化硅 (SiF_4)、氟化氢 (HF) 和含氟粉尘的形式存在,进入水体的氟主要以离子状态存在 (如 F^- 、 SiF_6^{2-}),进入固体废弃物中的氟则以氟化钙 (CaF_2) 等稳定的化合物形态存在;其中含氟烟气对环境的影响较大,是包钢氟污染的主要问题^[29-31]。

2 工业生产中含氟烟气的逸出行为及处理技术

2.1 氟资源

地壳内氟的蕴藏量达 100 万亿吨之多，氟的克拉克值为 0.027，它在自然界中的分布度占第 16 位。氟通常蕴藏在地球的硅酸盐层内^[32]。

主要的含氟原料有萤石 (CaF_2)、氟磷灰石 ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$)、黄玉 ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$)、冰晶石 (Na_3AlF_6)、磷铝石 ($\text{AlPO}_4 \cdot (\text{Li}, \text{Na})\text{F}$)、磷铁锰矿 ($(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg})_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})\text{F}_2$)、烧绿石 ($(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{F})_7$) 等。含氟矿物如此种类繁多和结构复杂，说明氟离子、氧离子、氢氧根离子的大小十分相近；氟离子——0.133nm，氧离子——0.132nm；氢氧根离子——0.133nm。这些矿物通常出现在伟晶岩中，因为那里的条件对形成类质同晶最为有利，而萤石只存在于矿脉中，很少在伟晶岩中发现^[33]。

2.2 氟化物的性质与特征

2.2.1 氟化物的性质

氟 (F) 是一种非金属化学元素，氟元素的单质是 F_2 ，常温下为淡黄色气体。由于它易与金属元素形成可溶性的化合物进行迁移，因此又称矿化剂元素。氟元素位于元素周期表中第二周期、第 VIIA 族，是最活泼的卤族元素，电负性极强，对电子的吸引力达到 332.79J/g，几乎能和除了惰性元素以外的任何其他元素，如硅、碳等相互作用形成氟化物，以 -1 价离子状态存在。

2.2.2 氟化物的特征

氟化物的特征主要如下^[34]：

(1) 许多氟化物具有挥发性。有些氟化物的沸点低，在常温下或较低的温度下就能气化而大量挥发。例如 SiF_4 和 HF 就是这样的挥发性氟化物，它们是大气中氟化物的主要形式。还有一些挥发性的氟化物虽然沸点高，但在某些强烈的自然条件（如火山爆发）下可发生显著地球化学迁移。

(2) 环境中的大多数氟化物都具有一定的水溶解性。很多氟化物都易溶于

水,即使一些氟化物的溶解度较低,但在水中也有溶解性。例如,在 20℃ 时,萤石和氟磷灰石的溶解度分别为 40mg/L 和 200 ~ 500mg/L。由于氟化物具有水溶性,因此氟化物具有较强的迁移性。

(3) 氟与许多元素有形成络合物的趋势。氟可与铝、硅、钙、镁、硼等形成络合物,并且含氟络合物比较稳定。氟的络合物中有一部分是易溶的,导致氟以络合物的形态迁移;另一部分是不溶的,可使氟固定而迁移性弱。

(4) 无机胶体和有机胶体对氟有强烈的吸附作用。例如,黏粒、黏土矿物、有机质等都能吸附或吸收气态和液态氟化物,其吸附作用有离子吸附和分子吸附。这种吸附作用可起到固定氟化物的作用,同时也能使氟在环境中富集。

根据氟的地球化学与环境化学特征,自然界中化合物形态的氟在不同介质中的存在形态可归纳为以下几种方式:以独立矿物形态存在于岩石中;以类质同象形式呈离子态存在于矿物晶格中;以非类质同象形式呈离子态吸附于矿物颗粒表面。表 2-1 给出了环境中不同介质体内氟的赋存形式。

表 2-1 环境中不同介质体内氟的赋存形式

介质	岩石	土壤	水体	大气	生物
赋存形式	萤石、冰晶石、氟磷灰石	吸附态的氟、 固体氟化物、 氟矿石颗粒	游离氟离子、 氟的络合物	SiF ₄ 和 HF 气 体、挥发性氟 化物、尘粒	氟化磷酸钙、 氟化钙、有机氟 化物

2.3 工业生产中氟化物的逸出行为

在钢铁、铝电解、磷肥、水泥、砖瓦、陶瓷、玻璃以及以白云鄂博矿为原料的稀土冶炼等行业均存在不同程度的氟化物逸出。

钢铁企业的高炉、转炉等冶炼工艺中需加入萤石 (CaF₂) 作助熔剂;钢铁冶金生产过程中大部分氟进入炉渣,少量进入水和大气;由于白云鄂博铁矿石含有氟,在矿山开采、选矿、烧结、冶炼等生产过程中均有含氟的烟气、粉尘、废水、废渣排出;炼铝企业的氟污染主要来自铝电解时所消耗的氟化铝 (AlF₃) 和冰晶石 (Na₃AlF₆),相应生产氟化铝 (AlF₃) 和冰晶石 (Na₃AlF₆) 的过程也有氟污染产生;磷肥工业的氟污染则是因磷矿石中普遍含氟 (约 2%) 所致;砖瓦、陶瓷、水泥行业的氟污染与其生产所用黏土中含氟量有关;玻璃生产过程中需加入萤石 (约占原料量的 0.5%),大部分氟排入环境,也会产生氟污染。此外,煤炭中也含有氟,平均约 150×10^{-6} ,燃煤过程约有 75% 的氟排入大气^[35-37]。

2.3.1 氟碳铈矿焙烧过程中氟的行为

氟碳铈矿是一种氟碳酸盐矿物 (REFCO₃),即它本身就含有氟。另外氟碳铈

矿精矿中还含有少量的含氟矿物,如萤石(CaF_2)等。因此,从氟碳铈矿提取分离稀土时,氟以不同形式存在于中间产品以及废气、废水和废渣中^[38]。

2.3.1.1 氟碳铈矿的分解行为

吴文远等^[39]认为氟碳铈矿的热分解过程是分步进行的,在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 温度下, REFCO_3 的分解产物为 $(\text{Ce}, \text{La})\text{OF}$;当温度为 800°C 时, $(\text{Ce}, \text{La})\text{OF}$ 发生分解,生成 $\text{Ce}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ 和 $(\text{Ce}, \text{Pr})\text{La}_2\text{O}_3\text{F}_3$ 两相。当温度继续升高到 850°C 时, $(\text{Ce}, \text{Pr})\text{La}_2\text{O}_3\text{F}_3$ 继续分解为 LaF_3 、 Ce_2O_3 和 $\text{PrO}_{1.83}$ 。

池汝安^[40]认为温度高于 700°C 时,空气中的水分能使氟碳铈矿焙烧产物脱氟,这一过程如式(2-1)所示:

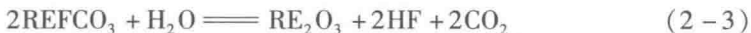


吴志颖^[41]认为:在含氟稀土精矿焙烧过程中以下气相中的氟以 HF 形式逸出,氟能够逸出的基本条件是焙烧气氛中水蒸气的存在,并随着焙烧温度的升高,空气湿度的增加,焙烧时间的延长,气相中氟的含量大量增加,如果焙烧条件适宜,可以将氟碳铈矿中的氟以 HF 的形式完全脱除。而且,氟碳铈矿在不同的焙烧条件下的分解反应机理不同,如式(2-2)和式(2-3)所示^[42]。

通入干燥空气条件下:



通入饱和水蒸气条件下:



2.3.1.2 固氟剂在氟碳铈矿分解过程中的作用

为了控制氟碳铈矿焙烧和浸出过程中氟的逸出,消除氟对稀土产品质量的影响,颜世宏和柳召刚等^[43,44]均提出通过 Na_2CO_3 的作用,使氟碳铈矿焙烧后大部分氟以固态(NaF)的形式存在于焙砂中,以减少氟向环境中的逸出。时文中等^[45]提出了采用固氟剂 MgO ,将氟碳铈矿中的氟通过高温焙烧以难溶性的 MgF_2 和 CaF_2 的形式留在浸渣中,固氟十分彻底。孙树臣等^[46,47]认为 CaO 在氟碳铈矿焙烧过程中具有抑制气相氟产生的效果,选用低熔点助剂 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 后,其效果更加显著。

2.3.2 保护渣中氟化物的逸出及影响因素

氟在保护渣中对调节保护渣的物理化学性能具有重要的作用^[48-51]。保护渣中的氟一般以萤石(CaF_2)、氟化钠(NaF)或冰晶石(Na_3AlF_6)的形式加入,可以降低保护渣的熔点和黏度,调节结晶性能,改善熔渣与金属或熔渣与夹杂物之间的反应动力学条件,起到助熔剂及稀释剂的作用。

2.3.2.1 形成挥发性氟化物的主要反应

氟几乎能同所有的其他元素(还包括几种惰性气体)化合成氟化物。Zaitsev

等人^[52,53]采用质谱法在工作现场实测表明:从保护渣中挥发出的主要气体有 NaF、KF、SiF₄、AlOF、NaAlF₄、AlF₃、CaF₂ 和 BF₃。连铸结晶器保护渣加热过程中形成挥发性氟化物的主要反应及其平衡常数见表 2-2。

表 2-2 形成挥发性氟化物的主要反应及其平衡常数

序号	氟化物生成反应	K_p		
		1000K	1500K	1800K
1	$\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{CaF}_{2(s)} = 2\text{NaF}_{(g)} + \text{CaO}_{(s)}$	3.69×10^{-6}	8.69	376.9
2	$\text{K}_2\text{O}_{(s)} + \text{CaF}_{2(s)} = 2\text{KF}_{(g)} + \text{CaO}_{(s)}$	2.11	2.22×10^4	1.30×10^5
3	$\text{SiO}_{2(s)} + 2\text{CaF}_{2(s)} = \text{SiF}_{4(g)} + 2\text{CaO}_{(s)}$	4.37×10^{-15}	2.24×10^{-9}	3.82×10^{-7}
4	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{CaF}_{2(s)} = 2\text{AlF}_{3(g)} + 3\text{CaO}_{(s)}$	1.94×10^{-34}	1.97×10^{-17}	2.45×10^{-12}
5	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + \text{CaF}_{2(s)} = 2\text{AlOF}_{(g)} + \text{CaO}_{(s)}$	2.33×10^{-39}	2.41×10^{-20}	3.01×10^{-14}
6	$\text{B}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{CaF}_{2(s)} = 2\text{BF}_{3(g)} + 3\text{CaO}_{(s)}$	2.80×10^{-24}	2.82×10^{-12}	7.43×10^{-9}
7	$\text{MgO}_{(s)} + \text{CaF}_{2(s)} = \text{MgF}_{2(g)} + \text{CaO}_{(s)}$	4.07×10^{-15}	1.69×10^{-7}	3.72×10^{-5}
8	$\text{CaF}_{2(s)} \rightarrow \text{CaF}_{2(g)}$	2.25×10^{-13}	3.25×10^{-6}	4.88×10^{-4}
9	$\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} = 3\text{NaF}_{(g)} + \text{AlF}_{3(g)}$	1.35×10^{-30}	1.96×10^{-11}	6.49×10^{-6}
	$3\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} = \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14(s)} + 4\text{NaF}_{(g)}$	2.93×10^{-34}	—	—
10	$\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} = \text{NaAlF}_{4(s)} + 2\text{NaF}_{(g)}$	5.42×10^{-7}	0.02	0.19
11	$\text{NaF}_{(s)} \rightarrow \text{NaF}_{(g)}$	3.60×10^{-7}	8.16×10^{-3}	0.15
12	$\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} = \text{AlF}_{3(g)} + 3\text{NaF}_{(g)}$	2.90×10^{-11}	3.60×10^{-5}	1.27×10^{-4}
13	$\text{AlF}_{3(s)} \rightarrow \text{AlF}_{3(g)}$	5.82×10^{-6}	0.45	16.70
14	$2\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} + 3\text{Na}_2\text{O}_{(s)} = 12\text{NaF}_{(g)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	4.35×10^{-63}	7.70×10^{-20}	1.27×10^{-7}
15	$4\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} + 3\text{SiO}_{2(s)} = 12\text{NaF}_{(g)} + 3\text{SiF}_{4(g)} + 2\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	7.21×10^{-24}	1.83×10^{-10}	5.77×10^{-7}
16	$2\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} + 3\text{CaO}_{(s)} = 6\text{NaF}_{(g)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{CaF}_{2(g)}$	4.90×10^{-26}	2.26×10^{-9}	2.15×10^{-4}
17	$2\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} + 3\text{MgO}_{(s)} = 6\text{NaF}_{(g)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{MgF}_{2(g)}$	2.90×10^{-31}	3.16×10^{-13}	9.56×10^{-8}
18	$2\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} + \text{B}_2\text{O}_{3(s)} = 6\text{NaF}_{(g)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{BF}_{3(g)}$	1.21×10^{-11}	1.86×10^{-4}	1.38×10^{-2}
19	$\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} = 3\text{NaF}_{(g)} + 3\text{AlOF}_{(g)}$	2.34×10^{-52}	3.03×10^{-26}	7.12×10^{-18}

Viswanathan^[54]对保护渣中氟的气化过程做了研究,指出氟在高温下存在如下反应:



2.3.2.2 影响氟化物挥发的因素

王平^[55]的研究证实温度上升至 900℃ 时,含氟连铸保护渣中首先是 KF 挥发,然后是 NaF 挥发;超过 1000℃,AlF₃ 挥发,最强烈地挥发的是 SiF₄。对不

同保护渣进行的一系列研究表明,随着保护渣碱度升高,氟烧损减少。

Shimizu 等^[56]对连铸保护渣的气压进行了测定,并阐明 1050℃ 为 NaF 的最低气化温度,而且 NaF 的挥发对 SiF₄ 的挥发没有影响,因为 SiF₄ 在室温下仍然是气体。Shimizu 的研究还发现保护渣的组分和温度对氟化物的蒸发有影响。氟化物的挥发量随连铸保护渣中 CaO 含量的增加而降低。氟化物挥发在最初的 5 ~ 10min 中最强烈,之后缓慢减弱,随着碱度升高和 Na₂O(苏打)含量的增加,氟烧损下降。另外,研究结果中还指出,空气湿度、连铸机冷却水和保护渣中的水分都会明显加剧连铸保护渣对环境的有害作用,这主要是因为 CaF₂、冰晶石和 Si、Al、Na、K、B 等氟化物的水解作用,伴随形成 HF。氟化物的水解反应及其平衡常数见表 2-3。

表 2-3 氟化物的水解反应及其平衡常数

序号	氟化物生成反应	K_p		
		1000K	1500K	1800K
1	$2\text{NaF}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{Na}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2\text{HF}_{(\text{g})}$	9.17×10^{-4}	2.56×10^{-5}	1.59×10^{-5}
2	$2\text{KF}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{K}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2\text{HF}_{(\text{g})}$	1.60×10^{-9}	1.66×10^{-8}	4.62×10^{-8}
3	$\text{SiF}_{4(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{SiO}_{2(\text{s})} + 4\text{HF}_{(\text{g})}$	0.30	22.1	94.70
4	$2\text{AlF}_{3(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 6\text{HF}_{(\text{g})}$	1.99×10^8	5.58×10^5	4.93×10^3
5	$\text{CaF}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{CaO}_{(\text{s})} + 2\text{HF}_{(\text{g})}$	1.50×10^4	68.5	4.71
6	$\text{CaF}_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{CaO}_{(\text{s})} + 2\text{HF}_{(\text{g})}$	3.38×10^{-5}	2.22×10^{-4}	2.30×10^{-3}
7	$2\text{BF}_{3(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{B}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 6\text{HF}_{(\text{g})}$	0.014	3.90	29.2
8	$\text{MgF}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{MgO}_{(\text{s})} + 2\text{HF}_{(\text{g})}$	8.32×10^5	1.32×10^3	162
9	$2\text{Na}_3\text{AlF}_{6(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 2\text{AlF}_{3(\text{s})} + 6\text{NaF}_{(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	0.57	2.70	11.40
10	$2\text{NaAlF}_{4(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 2\text{NaF}_{(\text{s})} + 6\text{HF}_{(\text{g})}$	1.67×10^{-13}	7.24×10^{-4}	0.40

2.3.3 砖瓦生产中氟化物逸出特性

2.3.3.1 黏土中氟的存在形态

制砖黏土中的氟主要存在于黏土矿物中,各类黏土矿中都含不同量的氟,一般以伊利石类氟含量较高,其次为蒙脱石,高岭石最低。其中所含的氟主要来自长石类、云母类、辉石类及角闪石类等原生硅酸盐矿物。在一些含 OH 基的原生硅酸盐矿物中固定着较多的氟,这主要是由于 F⁻ 离子的半径非常接近于 OH⁻ 离子的半径,大量的 F⁻ 可以置换出其中的 OH⁻, 形成以下一些矿物:普通角闪石 (Ca, Na)₂₃(Mg, Fe, Al)₅ [(Si, Al)₄O₁₁]₂(OH, F)₂、白云母 KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH, F)₂、金云母 KMg₃[AlSi₃O₁₀](OH, F)₂、蛇纹石 Mg₆[Si₄O₁₀](OH, F)₈、氟磷灰石 Ca₁₀(PO₄)₆(OH, F)₂。在风化过程中,存在于原生硅酸盐

矿物中的氟大多数随之转入黏土矿物。另外,部分含氟原生硅酸盐矿物(如角闪石),还以矿物颗粒形式直接参与构成制砖黏土^[57,58]。

2.3.3.2 砖瓦生产中氟化物逸出机理

在制砖过程中,黏土中的氟主要以 HF、SiF₄ 等气态氟化物排入大气,对周围环境造成危害。黏土中氟主要以 F⁻ 形式通过置换 OH⁻ 而存在于黏土矿物的晶格结构中,当黏土矿物加热至 500 ~ 600℃ 时,发生脱羟基作用,释放出结构水;相应地存在于矿物晶格中的 F⁻ 也会随之发生类似释放出结构水反应形成 HF^[59,60],如式(2-7)和式(2-8)所示:



黏土发生脱羟基作用后,产生的孔隙水、分子吸附水、层间水及结构水还会通过如下反应形成 HF,如式(2-9)所示:



随着焙烧温度提高,脱羟基作用增强,氟逸出量也随之增加。因黏土中 SiO₄ 四面体结构高温下较稳定, SiF₄ 不易直接形成,逸出的氟化物以 HF 为主(占 90% 以上), SiF₄ 主要由逸出的 HF 再与黏土中含硅成分反应产生。

在氟的逸出过程中,气态反应物(如 H₂O)对 HF、SiF₄ 的生成及其在砖坯体内的扩散起重要作用,其扩散主要取决于砖坯孔隙结构,如孔隙率、孔连通性等。一般情况下,烧结是引起砖坯孔隙结构变化的重要因素^[61,62]。

González^[63]发现隧道窑中存在“氟循环”,即焙烧带和烧成带(800 ~ 1000℃)逸出的氟随烟气经过预热带时,部分与砖坯中的 CaO 反应形成 CaF₂,其余的则经烟囱排入大气,反应程度与烟气中氟浓度、砖坯矿物组成(特别是 CaO 含量)有关。砖坯进入焙烧带、烧成带烧制时,部分 CaF₂ 发生分解重新释放出气态氟化物,其中窑内水蒸气含量对 CaF₂ 分解有较大影响。氟循环的存在可使最终氟逸出量降低,同时因窑内不同位置处的砖坯与烟气接触程度不同,使氟逸出率存在较大差异^[64]。

2.3.3.3 减少氟逸出量的措施

除了利用烟气净化方法外,还可通过改进制砖工艺及添加钙基物料、熔剂性粉料降低氟的逸出量。

(1) 改进制砖工艺。结合氟的逸出特性,采取以下改进措施可减少氟的逸出量^[64,65]:

- 1) 尽量采用低氟原料;
- 2) 严格控制坯体入窑含水量及减少焙烧窑炉内的空气过剩系数;
- 3) 尽量延长预热带(增加窑车),加强预热带气流的循环(增加循环气幕)及改变坯垛码放形式等措施,以增强坯体对氟化物的吸附;

4) 最大可能地降低最高烧成温度及最终焙烧保温时间, 缩短氟主要逸出温度范围所对应的焙烧时间, 并促使制品表面快速烧结。

通过采取上述改进措施, 在某些情况下可将 60% 以上的氟抑制于烧结制品中。

(2) 采用添加剂抑制氟的逸出。基于制砖黏土中 CaO 对氟逸出存在抑制作用, 在制砖原料中添加适量钙基物料特别是钙基工业废渣, 使它与砖坯烧制过程中逸出的氟反应生成高温下不易分解的 CaF_2 , 从而将氟固定在成品砖中, 其原理与型煤固硫、炉内高温脱硫相似。添加适量钢渣、碱渣、白泥、电石渣等工业废渣及方解石、白云石可有效抑制氟的析出, 且对砖制品质量没有不利影响^[66]。

2.3.4 燃煤过程中氟化物生成机理

氟是煤中含量很低的一种有害微量元素, 一般含量为 $100 \sim 300 \mu\text{g/g}$, 我国平均值为 $200 \mu\text{g/g}$, 但其燃烧产物气体 HF 却是对人类和动植物危害最为严重的一种燃煤污染物。

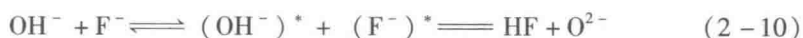
2.3.4.1 煤中氟化物的赋存形态

齐庆杰^[67]的研究结果指出, 煤中氟主要以无机矿物的形式存在, 氟磷灰石类矿物是煤中氟的主要赋存形式, 其他无机物还有氟石、电气石、黄玉、角闪石和云母等。煤中氟含量和含氟矿物的种类随煤种的不同变化较大, 主要取决于煤的产地以及煤化作用的复杂条件等。

2.3.4.2 燃煤过程中氟化物生成机理分析

齐庆杰^[67]还对燃煤过程中氟化物生成机理进行了分析研究, 认为煤中氟化物的分解转化不仅与燃烧条件有关, 而且与煤中氟化物的赋存形态有关。在燃煤过程中, 首先是煤粒被加热, 水分蒸发, 然后是煤大分子开始断裂形成挥发分及挥发分着火、燃烧。在此阶段, 煤中以非类质同象形式呈离子态吸附于矿物和煤颗粒表面及吸附水溶液中的无机氟, 在较低温度条件下将随煤和矿物脱吸附水或结构水而脱出 F^- , 通过如下反应历程生成 HF, 如式 (2-10) ~ 式 (2-12) 所示。

脱 F^- 反应:



上述各式中 $(\text{OH}^-)^*$ 、 $(\text{H}^+)^*$ 、 $(\text{F}^-)^*$ 为活化态。

不同含氟矿物的热分解特性, 如起始氟析出温度、不同加热温度下的氟析出率等均有差别。关于含氟矿物的热分解特性, 角闪石在 800°C 左右开始析出氟, 1000°C 时氟大部分析出; 与角闪石相比, 黑云母比较稳定, 1000°C 时才有少量的氟析出; 白云母在 800°C 已有 20% 左右的氟析出, 1000°C 时析出率达 70% 左右;

而磷灰石在 200℃ 时就开始析出, 800℃ 时已有 50% 左右的氟析出, 当温度升至 1000℃ 时不再有氟析出。

由此可见, 以无机盐矿物形态存在于煤中的氟化物, 均需在较高的温度条件下发生热分解反应^[68~74]。因为以无机盐矿物形态存在于煤中的氟化物是煤中的氟的主要赋存形式, 故在煤的高温燃烧阶段所析出的氟含量将占整个燃烧过程析出总氟含量的绝大部分。在此燃烧阶段, 煤中无机盐含氟矿物可能主要通过如式 (2-13) ~ 式 (2-15) 所示一系列反应生成 HF:



对于被认为是煤中主要含氟矿物的氟磷灰石, 在水蒸气的作用下可析出 HF, 但不同文献给出的起始氟析出温度差别较大。有的文献给出为 200℃, 而齐庆杰由实验得出的为 730 ~ 750℃。分析其产生差别的原因, 除了实验条件的差别外, 可能是文献中采用的氟磷灰石中包含了羟基氟磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})$, 而羟基氟磷灰石中的氟一般随矿物脱结构水作用而发生分解, 分解温度较低。

燃煤过程中会产生大量矿物质, 亦即灰分, 主要是金属与非金属氧化物, 其中 SiO_2 占灰成分的百分比可高达 50% 左右。在高温条件下, 上述各反应过程生成的 HF 可与煤中的 SiO_2 发生如式 (2-16) 所示反应而生成 SiF_4 。



2.4 含氟烟气除氟技术

目前含氟烟气治理技术分干法除氟、半干法除氟、湿法除氟, 其中湿法除氟又分酸法和碱法。

2.4.1 干法除氟技术

干法除氟通常是采用碱性氧化物作吸附剂, 通过固体表面的物理或化学吸附作用, 将烟气中的 HF、 SiF_4 、 SO_2 等污染物吸附在固体表面, 而后利用除尘技术使之从烟气中去除。按吸附剂的种类, 将干法除氟分为 Al_2O_3 法、 CaCO_3 法、 CaO 法等。

典型的输送床干法除氟工艺流程示意图如图 2-1 所示。吸附剂从料仓输送加料装置, 连续均匀加入反应器内, 含氟烟气与吸附剂颗粒在反应器内湍动混合, 充分接触吸附除氟, 而后烟气和吸附剂在气固分离设备中分离, 净化后烟气排放。

干法除氟工艺技术具有工艺流程简单, 操作方便, 除氟效率高, 不存在废水

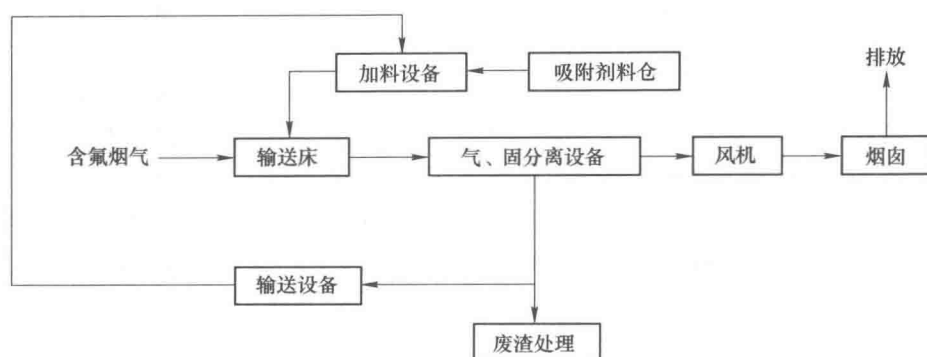


图 2-1 干法除氟工艺流程示意图

的二次污染，避免了设备结垢和腐蚀问题以及吸附剂价廉易得等特点。

2.4.2 半干法除氟技术

半干法除氟就是在烟气处理过程中，利用烟气中的含水率低于相同温度下的饱和含水率的性质，通过喷水对烟气进行降温并增加湿度，使烟气中的酸性气体与加入系统的碱性物质进行反应，生成物采用适宜的分离方法，从烟气中去除，从而达到净化目的的方法。

半干法除氟的基本工艺流程示意图如图 2-2 所示。

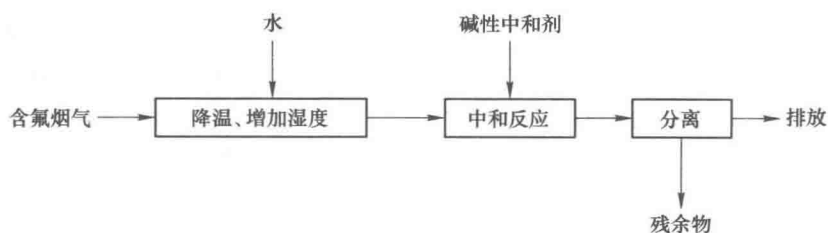


图 2-2 半干法除氟工艺流程示意图

半干法除氟作为一种成熟和高效的去除酸性气体的工艺，具有去除效率高、运行费用低、对设备及管道无腐蚀、不产生酸雨等优点。

2.4.3 湿法除氟

湿法除氟又分酸法和碱法。

2.4.3.1 酸法除氟技术

酸法除氟工艺采用水 (H_2O) 做吸收剂，循环吸收烟气中的 HF 、 SiF_4 而生成氢氟酸和氟硅酸，吸收液是酸性，待吸收液中氟达到一定浓度后，将其排出加以回收利用或中和处理。酸法除氟工艺可以解决碱法除氟工艺存在的因硫酸钙结

垢堵塞净化系统管道设备影响净化系统除氟效率的问题，还可为氟资源的回收利用打下基础。

一般酸法除氟工艺采用二级或三级串联吸收工艺，二级、三级吸收除氟效率可分别达到 95% 和 98% 以上，若三级采用碱性物质做吸收液除氟效率可达 99.9%。吸收设备可选择文氏管、填料塔、旋流板塔等。含氟烟气经吸收除雾后排放，一级吸收液含氟达到一定浓度时可以用来回收氟生产 Na_3AlF_6 、 Na_2SiF_6 、 NaF 、 AlF_3 等多种氟盐产品，或用石灰中和达标排放。吸收液逐级向前一级补充，在最后一级循环池补充新水。酸法除氟工艺流程如图 2-3 所示。

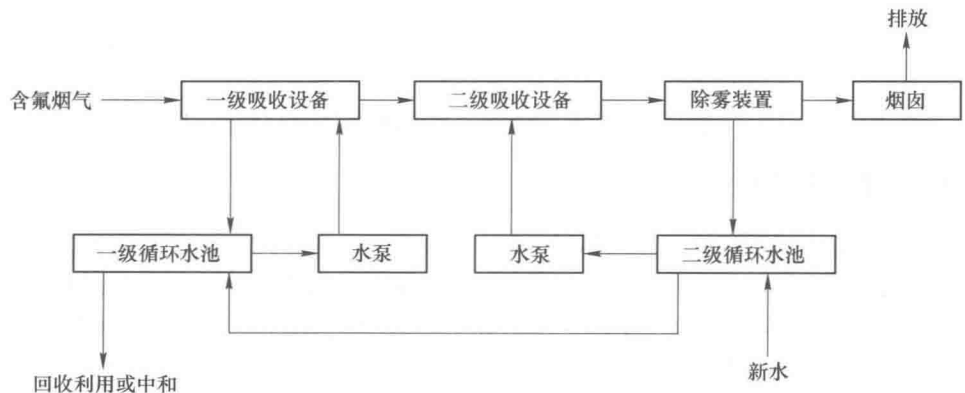


图 2-3 酸法除氟工艺流程示意图

酸法除氟工艺具有除氟效率高，吸收液（水）和中和剂（石灰）价廉易得，同时可回收氟盐产品等优点，但仍存在设备腐蚀和中和渣量大及废渣的二次污染。

2.4.3.2 碱法除氟技术

碱法除氟技术是采用碱性物质的吸收液吸收烟气中的氟化物等酸性物质，常用的碱性物质有 NH_4OH 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 CaO 等。由于碱性物质对氟的吸收效率很高，一级吸收除氟效率可达 90% 以上，二级吸收除氟效率可达 99% 以上。

碱法除氟工艺流程如图 2-4 所示。

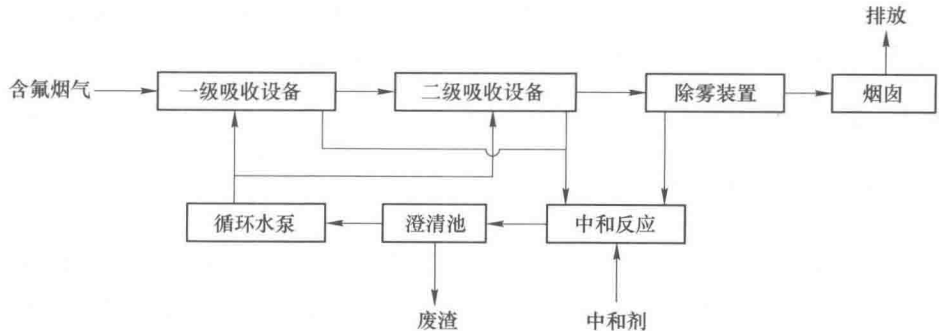


图 2-4 碱法除氟工艺流程示意图

碱法除氟工艺具有除氟效率高、工艺成熟、技术可靠等优点。由于碱法除氟一般采用廉价的石灰作中和剂,若烟气中含有 SO_x 会产生钙盐结垢问题。

2.5 含氟铁精矿除氟工艺方法

目前,包钢烧结球团含氟烟气的处理主要通过烟气脱硫设备来完成。包钢烧结烟气中 SO_2 浓度为 $3000 \sim 5000 \text{mg/m}^3$, 同时含有 HF 约 100mg/m^3 左右,除此之外,还包括少量 NO_x 和粉尘。

包钢炼铁厂烧结车间现有 5 台烧结机,其中一烧车间采用 LJS 烧结干法脱硫工艺,三烧车间和四烧车间均采用石灰石-石膏湿法脱硫技术。经处理后,脱硫塔出口 SO_2 和 HF 浓度分别不高于 100mg/m^3 和 6mg/m^3 。

2.5.1 脱硫工艺过程

LJS 烧结干法脱硫工艺原理是将生石灰消化后引入脱硫塔内,在流化状态下与通入的烟气进行脱硫反应,烟气脱硫后进入布袋除尘器除尘,再由引风机经烟囱排出,布袋除尘器除下的物料大部分经吸收剂循环输送槽返回流化床循环使用。由于循环流化使脱硫剂整体形成较大反应表面,脱硫剂与烟气中的 SO_2 充分接触,故脱硫效率较高。

LJS 烧结干法脱硫工艺流程如图 2-5 所示。LJS 烧结干法脱硫工艺系统主要由吸收剂供应系统、脱硫塔、物料再循环、工艺水系统、脱硫后除尘器以及仪表控制系统等组成。

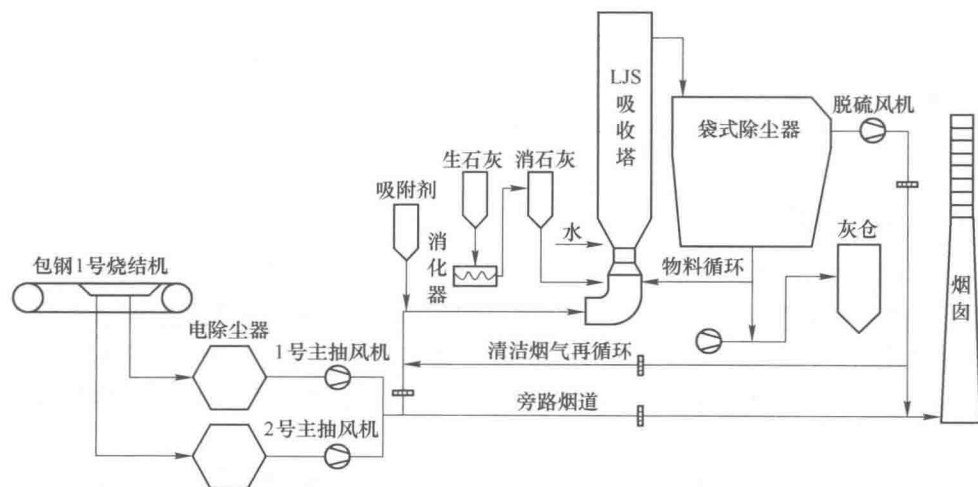


图 2-5 LJS 烧结干法脱硫工艺流程

石灰石-石膏法脱硫工艺过程中, 烧结烟气经工艺水及浆液两级冷却后进入吸收塔烟气分配器, 分配后烟气通过曝气管喷入吸收塔浆池, 并在浆池液面形成稳定的鼓泡层; 在鼓泡层中, 气相高度分散到液相中, 较大的气液接触面积以及较高传热和传质效率为烟气中的 SO_2 与浆液的反应创造了良好的热力学和动力学条件, 而且烟气在液体中鼓泡时有类似水膜除尘的效果, 尤其对 $1\mu\text{m}$ 以下的粉尘效果更明显; 同时净烟气再经过两级除雾器脱除大量雾滴后通过脱硫烟囱排放。

如图 2-6 所示, 整个系统主要由石灰石浆液制备系统、烟气系统、 SO_2 吸收系统排空及事故浆液系统、石膏脱水系统、工艺水系统、水处理系统、杂用和仪用压缩空气系统等组成。

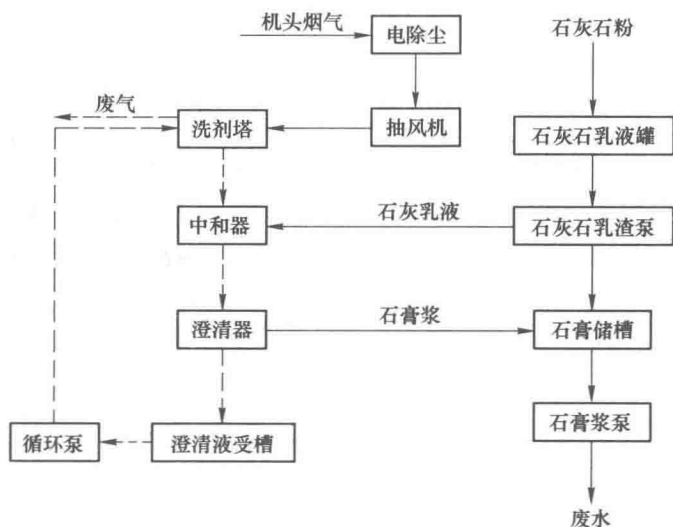


图 2-6 石灰-石膏法烧结烟气脱硫工艺流程

2.5.2 除氟脱硫剂

LJS 烧结干法脱硫工艺以消石灰作为脱硫剂。消石灰进料方式有两种: 一种是直接购买消石灰粉, 经管道输入; 另一种是购买生石灰, 经脱硫剂制备系统消化器消化后输入。在反应塔内消石灰与雾化系统的水雾接触, 使碱性干粉表面湿润, 烟气中的 F 、 SO_2 等酸性气体同时湿润, 湿润后的烟气与碱性物质接触并发生反应。

石灰石-石膏湿法脱硫技术则采用石灰石粉作为吸收剂, 随后加入工业水制备成一定浓度的浆液, 然后经管道通过喷头将石灰石浆液喷至脱硫塔吸收塔中与烧结烟气进行反应。

2.5.3 除氟脱硫副产品

LJS 烧结干法脱硫工艺除氟脱硫的副产品主要有 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaF_2 、 CaCO_3 、 CaCl_2 及未反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和杂质等。目前包钢一烧车间脱硫副产品均作为废物堆放。

石灰石 - 石膏湿法脱硫的副产物主要是石膏、废水、污泥。石膏纯度达 90% 以上, 包钢烧结脱硫系统产生的副产物石膏一方面因烧结烟气成分复杂、含尘量较高等因素; 另一方面因石灰石利用率低, 石膏中含有的游离钙离子较高, 性能极不稳定, 不能用于制造水泥和填补路基, 所以作为废弃物堆放在四烧北侧的空地上。污泥是一种二次固体污染物, 作为废弃物处理。

2.5.4 除氟脱硫成本

干法烟气除氟脱硫工艺处于干相, 不存在饱和、过饱和和液相腐蚀问题, 维护费用低, 该技术运行稳定可靠, 运行和检修费用低; 缺点是原燃料中 S 含量高时, 脱硫剂消耗量大、成本高。包钢炼铁厂一烧车间脱硫成本 26 元/ $\text{t}_{\text{烧结矿}}$ 。

与 LJS 烧结干法脱硫工艺相比石灰石 - 石膏湿法脱硫存在设备腐蚀严重, 维护工作量大, 费用高等缺点; 而且每小时有 300m^3 泥浆水排入尾矿库, 水资源浪费严重, 也对净化系统设备造成腐蚀问题; 而且结垢堵塞严重, 影响净化系统的作业率。包钢炼铁厂三烧车间脱硫成本 15.6 元/ $\text{t}_{\text{烧结矿}}$ 。