



# 铝厂含氟烟气治理

冶金工业出版社

1982年6月10日

# 铝厂含氟烟气治理

《铝厂含氟烟气治理》编写组 编

冶金工业出版社

## 内 容 提 要

本书较详细地阐述了铝电解烟气的产生、危害、收集、净化、回收方法，以及厂房通风、烟气扩散、检测技术等内容。在治理措施的章节中，包括基本原理、试验研究资料与必要的设计参数。

本书可供铝工业及其它工业从事环境保护的科研、设计、管理人员，以及高等院校有关专业师生参考。

## 铝厂含氟烟气治理

《铝厂含氟烟气治理》编写组 编

\*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

850×1168 1/32 印张 13 3/8 字数 354 千字

1982年6月第一版 1982年6月第一次印刷

印数00,001~1,950册

统一书号：15062·3799 定价1.65元

## 序

我们社会主义国家对环境保护是非常重视的，接受工业发达国家经验教训，我们必须在经济建设、发展生产的同时，把环境保护的工作做好，而不要等环境遭到严重破坏，人民生活和人民健康受到损害之后，才回过来治理。

但是，从我国当前铝工业对环境的污染来说，特别是铝电解过程中所产生氟化氢气体的污染，尽管研究、设计、生产等各方面近年来都做了不少努力，但由于历史条件及工作中的问题，现在许多工厂的污染情况依然相当严重，无论车间操作环境或工厂四周环境都远达不到国家要求的标准。从国家对环境保护的要求来说，如果长期还不解决，铝厂只有被迫停产。这本书的出版，可以帮助有关方面提高对烟害治理迫切性的认识，增加对防治的技术知识。相信对促进铝厂及早改善环境，将能起到积极的作用。

由于铝及其合金有质量轻、强度高、色泽好、导电与导热性能优良、耐腐蚀能力强，以及易于加工制作和回收重熔价值高等优点，故用途日益广泛。从世界范围说，铝产量早就仅次于钢铁而居第二位，其供求增长速度在常用金属中遥遥领先。

我国具有大规模发展铝工业的基本条件，即丰富的铝矿资源和廉价的水力资源。目前生产水平虽低，但从国内消费和出口潜力看，都有迅速和大量发展的需要和可能。正因为我国铝工业发展远景很好，环境保护问题就更重要，这就加重了本书出版的意义。

污染防治需要一定的建设投资和生产费用，对老厂这方面的改造比建设新厂时所需的费用更大。环境必须保护，防治污染的费用是必不可少的，不认识这一点就很难下决心去办。过去曾有铝厂烟气净化可以回收冰晶石，在经济上，增加防治设施反而有收益的说法，是不妥当的。当然，环境保护的要求愈高，治理设

施所需的资金愈多。因此，既必须采取切实有效的防治设施，又应该实事求是，避免过高的要求。

我们应该根据具体情况分别对待，积极地分期分批地搞好现有工厂的烟气治理。同时，必须确保新建工厂的良好环境。对于新厂不仅要注意槽型和建筑型式，使之便于治理，而且还应该在决定工厂的生产规模和选择厂址时，把环保问题作为一个重大因素来考虑，为治理烟害创造更好的条件。厂址所在地点的具体环境条件，如气象、地貌对烟气扩散的影响不同；工厂附近地区土地使用情况，如农、牧、林区、城市、荒地或戈壁滩，对环保的要求各有不同，必须重视。至于该地区的其它大气污染源、水源和排水条件，以及该地区的发展前景等，也对防治措施有影响，所有这些因素都可以加重或减轻防治所需达到的水平。还有防护带的设置也是一个不可忽视的措施。

此外，当前我国铝产量虽然还不高，但废铝回收工作必须重视。废铝回收可以节省能耗95%以上，同时又是一个避免污染的产铝途径。

希望这本书能够推动我们解决当前极其落后而又迫切需要解决的铝厂环境保护问题。

陈 岱

1980年3月14日

## 作者的话

消除污染、保护环境是进行经济建设的重要组成部分。我国历来重视环境保护工作,强调在现代化建设中,必须做到合理地利用自然资源,科学地改造自然环境,努力防止污染与公害的发生。

在铝电解过程中,产生大量的含氟烟气。国内外的经验都说明,对这些烟气如不进行有效的治理和控制,任其排放,必将浪费资源,污染环境,危害人们的健康和农牧业生产。因此,发展铝工业,必须注意到:全面规划,合理布局,综合利用,化害为利,依靠群众,大家动手,保护环境,造福人民,切实解决好环境保护问题。

近年来,国内一些铝厂和有关设计、科研单位积极开展了治理铝电解烟害的试验研究工作。在此基础上兴建的一些烟气净化回收试点工程,效果良好,厂房内外环境均达到国家卫生标准。编写本书的目的,就是为了介绍这些试验研究成果,总结国内铝厂烟气治理的实践经验,并介绍一些国外的先进技术,以适应当前铝工业发展和环境保护工作的需要。

铝厂含氟烟气治理是一门综合性技术,内容较多,涉及面广,由于篇幅所限,故不可能在每个方面都作更详尽的论述。本书在编写过程中,力求做到理论联系实际,内容完整,便于读者参考。全书共分八章,分别由杨颀、黄西谋、唐世斌、王树陞、张殿印、台炳华、蔡存福和陈尚芹同志执笔,由台炳华和王树陞同志主编。

本书曾请张大有、姚世煥、戴庆山、沈时英、戴耀南、陆有为、陆祖勋、王国桢、钱大复等同志进行审查并提出宝贵的修改意见,特别是北京有色冶金设计研究总院副院长、副总工程师陈岱同志在百忙中为本书写序,在此一并致以谢意。由于我们经验不足,水平有限,书中缺点和错误在所难免,殷切希望读者批评指正。

# 目 录

## 序

### 作者的话

<b>第一章 铝电解生产过程及其有害物</b> .....	1
第一节 铝电解生产技术的发展.....	1
第二节 电解工艺过程 .....	4
第三节 电解生产操作 .....	6
一、正常生产技术条件 .....	6
二、电解操作 .....	7
三、出铝工作 .....	10
四、阳极工艺 .....	10
第四节 主要生产设备、原料及能耗 .....	13
一、主要生产设备 .....	14
二、主要原料 .....	18
三、能量 .....	23
第五节 生产过程的有害物 .....	24
一、烟气 .....	24
二、粉尘 .....	28
三、余热 .....	30
<b>第二章 铝电解烟气的危害</b> .....	34
第一节 烟气主要组成对人体健康的危害 .....	34
一、氟化物对人体健康的影响 .....	34
二、沥青挥发物对人体健康的影响 .....	42
三、粉尘对人体健康的影响 .....	43
四、高温、辐射热对人体的影响 .....	44
第二节 烟气中氟化物对家畜的危害 .....	47
一、几种家畜对氟的忍受能力 .....	47
二、氟化物对家畜骨骼的影响 .....	49
三、氟化物对家畜牙齿的影响 .....	50

<b>第三节 含氟烟气对植物的危害</b> .....	54
一、烟气对植物的影响 .....	54
二、抗氟植物 .....	59
三、氟敏感植物与植物监测 .....	61
<b>第三章 电解槽的密闭排烟</b> .....	64
<b>第一节 电解槽密闭的意义</b> .....	64
<b>第二节 电解槽密闭排烟罩</b> .....	70
一、密闭罩的型式 .....	70
二、密闭罩的设计 .....	84
三、维护管理 .....	85
<b>第三节 电解槽排烟量的确定</b> .....	86
一、影响排烟量的因素 .....	86
二、排烟量的确定 .....	89
<b>第四节 排烟系统设计</b> .....	93
一、排烟管道设计计算 .....	94
二、管道部件和管道安装 .....	99
三、排烟机 .....	102
<b>第四章 湿法净化与回收</b> .....	103
<b>第一节 净化原理</b> .....	104
一、亨利定律 .....	104
二、相平衡常数 .....	105
三、相平衡方程式在吸收操作上的应用 .....	106
四、吸收过程机理——双膜理论 .....	107
五、吸收方程式 .....	109
六、平衡曲线 .....	113
七、吸收操作计算 .....	115
八、氟化氢溶液的蒸气压 .....	117
<b>第二节 净化设备</b> .....	120
一、空心喷淋塔 .....	120
二、湍球塔 .....	134
三、喷射塔 .....	140
四、其他型式的净化设备 .....	146



五、天窗烟气净化装置 .....	148
<b>第三节 酸法回收原理与流程</b> .....	150
一、氟铝酸法 .....	150
二、氟化钠、氟化铝溶液合成法 .....	156
三、回收氟化铝 .....	159
四、石灰中和法 .....	160
<b>第四节 碱法回收原理与流程</b> .....	161
一、原理 .....	161
二、几种不同的碱法回收流程 .....	166
<b>第五节 其他回收方法</b> .....	169
一、铝电解烟气的其他回收方法 .....	169
二、从磷肥工业废气中回收氟 .....	170
<b>第五章 干法净化与回收</b> .....	179
<b>第一节 干法净化及其发展</b> .....	179
<b>第二节 干法净化原理</b> .....	181
一、吸附和吸附等温线 .....	181
二、铝电解烟气的组分、性质及其对吸附的影响 .....	188
三、氧化铝吸附剂的性质及其对吸附的影响 .....	189
四、吸附过程 .....	192
五、吸附层的结构 .....	195
<b>第三节 吸附设备和净化流程</b> .....	197
一、吸附设备 .....	197
二、净化流程 .....	199
三、吸附反应设备计算 .....	204
<b>第四节 气固分离设备</b> .....	210
一、布袋过滤器 .....	210
二、电收尘器 .....	218
三、颗粒层过滤器 .....	221
<b>第五节 物料的储存与输送</b> .....	223
一、物料的储存 .....	224
二、物料的机械输送 .....	227
三、物料的风动输送 .....	228

第六节 物料处理	240
一、物料中杂质的处理	240
二、物料中沥青挥发物的处理	242
<b>第六章 厂房通风</b>	245
第一节 厂房通风与建筑形式	245
第二节 厂房通风计算方法	250
一、换气量的确定	250
二、车间内工作地带空气温度和有害气体浓度	252
三、自然通风计算方法	261
四、热射流理论在厂房通风计算中的应用	269
第三节 通风天窗与风帽	275
一、气楼式通风天窗	275
二、无气楼式通风天窗	282
三、风帽	299
四、天窗通风性能的试验设备和试验方法	301
第四节 厂房通风近似模拟试验方法	305
一、相似理论基础	306
二、热车间通风近似模拟试验方法	313
三、厂房内同时散发余热和有害气体的通风 近似模拟方法	319
四、厂房通风排烟模拟试验的某些技术问题	322
<b>第七章 烟气在大气中的扩散</b>	327
第一节 铝电解厂烟气排放的特点	328
一、烟囱和厂房天窗——高架点源和有限线源同时排放	328
二、有害气体和气溶胶同时排放	329
第二节 局部气象、地形和建筑物对烟气扩散 的影响	329
一、气温垂直分布对烟气扩散的影响	330
二、风的某些特征及其对烟气扩散的影响	339
三、局部地形对烟气扩散的影响	342
四、建筑物对烟气扩散的影响	352
五、从烟气扩散角度看铝电解厂厂址的选择	354

<b>第三节 有效排烟高度的估算</b> .....	355
一、烟羽抬升的一般特征 .....	356
二、有关烟羽抬升高度的一些经验公式 .....	358
三、烟羽抬升高度经验公式的适用范围 .....	360
<b>第四节 烟气在大气中扩散的估算</b> .....	362
一、扩散理论简介 .....	363
二、扩散公式 .....	365
三、扩散参数 .....	371
四、最大着地浓度的估算 .....	375
五、地面等浓度线和污染面积 .....	378
六、由一点接收多个源的浓度计算 .....	378
<b>第八章 检测</b> .....	380
<b>第一节 烟气治理效果的评定</b> .....	380
一、工厂周围大气质量的检测 .....	380
二、污染源有害物的检测 .....	383
三、车间劳动卫生条件的测定 .....	384
<b>第二节 烟气状态参数的测定</b> .....	385
一、烟气流速和流量的测定 .....	385
二、烟气含湿量的测定 .....	388
<b>第三节 粉尘的测定</b> .....	390
一、粉尘数量的测定 .....	390
二、粉尘一般物理性质的测定 .....	393
<b>第四节 氟的采样与分析</b> .....	395
一、试样的采集与处理 .....	396
二、试样的分析方法 .....	399
<b>第五节 沥青挥发物和3, 4-苯并芘的采样与分析</b> .....	412
一、沥青挥发物浓度的测定 .....	412
二、沥青挥发物中3, 4-苯并芘的定量测定 .....	413
<b>参考文献</b> .....	417

## 第一章 铝电解生产过程及其有害物

上世纪二十年代,人们开始用化学法以氯化铝制取金属铝。1886年出现了冰晶石-氧化铝熔融电解法,又称霍耳(Hall)-埃鲁(Heroult)法,这种方法是在 $950\sim 960^{\circ}\text{C}$ 下,将氧化铝原料溶解于熔融冰晶石中,通过炭素阳极导入直流电进行电解制取金属铝。在电解生产过程中,主要的有害物是含有氟化物、粉尘和沥青挥发分的烟气。

### 第一节 铝电解生产技术的发展

由于霍耳电解法成功,世界上逐步形成了庞大的电冶铝工业。第二次世界大战后,特别是近二十年,对铝的需求越来越多,铝工业的发展异常迅速。1958~1978年,全世界铝产量增长3.5倍,达到了1600万吨,有近40个国家成为原铝生产国。

随着产量的猛增,生产技术不断革新,铝电解工艺大有进展。总的发展趋势可以归纳为如下四个方面:

#### 1. 电解槽容量和工厂规模大型化

本世纪前半叶,采用的电流强度绝大多数未超过60~70千安。六十年代以后,开始由中等容量向100千安以上的大型电解槽过渡。近十年来,由于严峻的能源问题和日益提高的环境保护要求,不得不大力发展能量效率高、环境污染容易解决和可以全面实现自动化操作的大型电解槽,电流强度多为100~150千安,或者更高。

电流强度的提高,要求采用刚性大的槽壳、新型内衬材料与筑炉方法,要求合理选择阳极电流密度,要求相应改变电解槽排列和母线配置,采用最佳进电比,以尽量削弱磁场的影响。

在提高槽容量的同时，工厂规模也趋向于扩大，并联合加工与生产合金。显然，这对提高劳动生产率、减少能耗和降低成本，以及减少物料损失是有利的。综合考虑一系列技术经济因素，槽容量不应任意提高。从环境控制出发，工厂规模也不允许无限扩大，否则，不仅需要设置完善的地面净化系统（即电解槽集气排烟净化系统，又称一次净化系统），而且要求设置天窗净化系统（即屋面排烟净化系统，又称二次净化系统）。位于农牧区的铝厂规模一般不超过20~30万吨/年。

## 2. 阳极预焙化，操作自动化

现代电解铝厂按照阳极型式分类的电解槽名称如表1-1所列。

表 1-1 按阳极型式分类的电解槽名称

阳极分类		自 焙		预 焙	
		侧 部 导 电	上 部 导 电	侧 部 导 电	上 部 导 电
阳极名称	全 称	侧部导电自焙阳极	上部导电自焙阳极	侧部导电（连续）预焙阳极	上部导电（非连续）预焙阳极
	简 称	侧插（自焙）阳极	上插（自焙）阳极	连续预焙阳极	预焙阳极
电解槽名称	全 称	侧部导电自焙阳极电解槽	上部导电自焙阳极电解槽	侧部导电（连续）预焙阳极电解槽	上部导电（非连续）预焙阳极电解槽
	简 称	侧插（自焙）槽	上插（自焙）槽	连续预焙槽	预焙槽

人们最初使用的电解槽就是预焙槽，随后预焙阳极让位于自焙阳极。五十年代，侧插自焙槽在铝生产中居首要地位。随着生产的发展，它表现出许多缺陷，诸如它的结构限制了电流强度的进一步提高，劳动强度大，卫生条件差，烟害不易解决等。到六十年代，出现了发展上插自焙槽的新趋势，标志着铝电解工业的一次革新。然而，历经十年左右的实践证明，上插阳极的质量限制了阳极电流密度的提高，机械装备庞大，操作与维修困难，烟气控制效率低，难以彻底解决污染问题。七十年代以来，由于能源危机迫使铝生产者寻求电耗低的生产工艺，预焙阳极重新受到重视。通常，自焙槽的电耗在14000度/吨·铝以上，而预焙槽可

以达到12900~14000度/吨·铝，甚至更低。现在，各国新建铝厂几乎全部是预焙槽，旧有的自焙槽铝厂也逐渐更新，代之以预焙槽生产工艺，这种趋势使预焙槽铝厂的产量在总产量中所占的比例逐年增加。由于槽型的改变，机械化自动化水平和劳动生产率获得大幅度提高，例如，四十年代的侧插自焙槽系列每产一吨铝要消耗47~58工时，六十年代的100千安上插自焙槽减少到14.5工时，现代130~150千安预焙槽采用电子计算机对生产过程实行程序控制，进一步减少到2.8工时。

预焙槽因操作方式的不同，分为边部打壳加料型和中间打壳加料型两种。从自动化装备水平和烟气控制来看，后者是比较好的，集气效率高达94~97%，最高已达98.6%，其余各项指标也相当令人满意，它代表着当前电冶铝工业发展的一个方向。

### 3. 重视环境控制，应用“干法”净化技术

随着铝生产的发展，排出的有害废气大量增加，危害农牧业和人体健康，环境污染问题日益受到广泛的重视。为了达到保护环境的目的，世界各国普遍趋向于通过立法，制订严厉的环境控制标准，建立并实行严格的监测制度。目前，铝厂的环境工程费用在总投资中所占的比例由6%上升到10%左右，例如法国为7~10%，美国为9%，日本为10~13%，个别厂有高达20~25%的。

由于铝电解工艺的演变和发展以及环境标准的提高，烟气控制技术也相应地有很大的进展。在侧插自焙槽盛行时期，烟气的净化回收采用湿法流程。上插自焙槽的集气装置比侧插自焙槽的简便，烟气量少而浓度高，且有燃烧器可以烧除沥青挥发物，因此有利于净化回收。但是，自焙槽集气效率较低，还需要采用一些改进措施，例如应用双层厂房通风和天窗净化系统等，才能使生产环境大为改观。随着预焙槽的发展，广泛采用以工业氧化铝为吸附剂的干法净化技术实现烟气净化，其流程简单，净化效率高，废气中的氟可以直接回收，在某种意义上比湿法更胜一筹。

### 4. 寻求炼铝新工艺

霍耳法电解过程复杂，原材料和能量消耗大，环境污染问题不易彻底解决。目前，许多国家正在探索各种新的制铝方法，例如碳化铝热分解法、氯化铝电解法、有机铝化合物热分解法和熔炼硅铝合金提取纯铝的方法等。

直接以铝土矿为原料的非电解制铝，即所谓托思法，是一种有价值的新工艺。

在所研究的各种新方法中，氯化铝电解法较有前途。这种方法电耗比霍耳法降低30%，槽容量大，一台电解槽大约相当于霍耳法的一个中型电解系列，占地面积小，投资省，成本较低，反应系统密闭循环，有利于环境控制。

## 第二节 电解工艺过程

铝冶金实际上除了电解过程之外，还包括氧化铝、氟化盐和阳极的生产，是一个复杂的物理和化学过程。电解过程是在电解槽中借助直流电和它通过电解质产生的高温，使熔融电解质中呈离子状态的冰晶石和氧化铝在两极上发生电化学反应，阳极逐渐消耗，产生阳极气体，阴极上则不断析出液态铝。电解过程的总反应式和流程图如下：



式中 $n$ 、 $p$ 和 $q$ 是三个不同的系数。

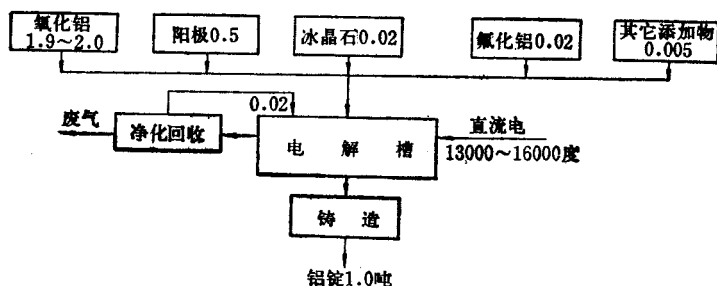
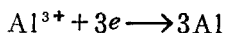
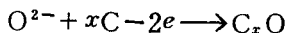


图 1-1 铝电解生产工艺流程

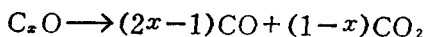
电解过程的主要表现是两极反应。电解质成分包括冰晶石、氧化铝和氟化铝、氟化钙等添加物。在熔融状态下，这些成分发生热解离，形成多元离子体系。在电场作用下，阳离子和阴离子分别向阴极和阳极迁移。 $\text{Al}^{3+}$ 的正电性比 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 都大，在阴极上首先放电的是 $\text{Al}^{3+}$ 。如果 $\text{Al}^{3+}$ 的浓度足够，则只有 $\text{Al}^{3+}$ 放电，其他阳离子不能放电：



在阳极上， $\text{O}^{2-}$ 的放电电位小于 $\text{F}^-$ ，首先放电的应当是 $\text{O}^{2-}$ 。当 $\text{O}^{2-}$ 的浓度足够时，其他阴离子不能放电。 $\text{O}^{2-}$ 的放电是在碳参与下进行的。第一步形成 $\text{C}_x\text{O}$ 络合物：



第二步，络合物分解生成二氧化碳和一氧化碳，生成物自阳极表面析出：



电解过程中，只有氧化铝的浓度发生变化，电解质的其它成分不变或变化甚小。应当指出，离子在两极放电还与电解温度以及其它若干因素有关。在工业电解槽的两极上，除了上述基本电化学反应外，往往还存在一些副反应，如阳极效应、铝在电解质中的溶解、溶解铝与阳极气体相互作用、钠的析出、槽衬对电解质的选择性吸收，以及碳化铝的生成等等。两极副反应对于电解操作和各项生产指标有着很大影响，会导致电流效率降低，能耗增大，劳动条件恶化，电解槽寿命缩短等。

电解反应在电解质中进行，电解质的性质直接影响这一过程，而电解质的性质又与电解质的组成有密切关系。通常，电解质的组成除了冰晶石 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) 和氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 外，还有过量的氟化铝 ( $\text{AlF}_3$ )，随原料夹带入槽的氧化钠 ( $\text{Na}_2\text{O}$ )、氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )、氧化钙 ( $\text{CaO}$ ) 以及添加物氟化钙 ( $\text{CaF}_2$ )、氟化镁 ( $\text{MgF}_2$ ) 等。

工业电解质具有以下几个主要特点：

(1) 组成中只有  $\text{Al}^{3+}$  的正电性最强，因而其它金属不能



析出；

(2) 熔点较低 (930~1000°C), 而氧化铝溶解度较高 (15~16%), 从而减少铝损失, 提高电流效率；

(3) 比重小于铝液, 在电解温度下比重为 2.1, 铝液比重为 2.3, 这就使二者不易相混；

(4) 粘度较小, 流动性好, 有利于内部扩散和循环, 使浓度和温度均匀化, 有助于阳极气体逸出、炭渣分离和加料的分散溶解；

(5) 导电性较好, 导电性随分子比和温度的提高而增大, 随氧化铝浓度的增大而降低；

(6) 对铝液的表面张力较大, 对炭素阳极的表面张力较小, 不利于铝在电解质中的溶解, 而有利于电解质润湿阳极；

(7) 在电解温度下挥发性较小, 电解质的挥发性随温度的升高和分子比的降低而增大。

### 第三节 电解生产操作

#### 一、正常生产技术条件

电解生产操作包括打壳、加料、出铝、调整电解质成分和阳极操作。正常生产期间, 各项技术条件和指标如温度、电解质成分、电流强度、电流密度、电流效率、电能效率、原材料消耗和产品质量等都是稳定的, 无重大变化。

正常生产技术条件主要是：

(1) 保持一定的电解温度, 建立良好的热平衡。这是生产中最首要的条件。

(2) 维持适当的极距、槽电压和电解质成分, 以及规整的槽膛与一定的铝液和电解质水平。

(3) 规定严格的生产操作制度, 电解槽密闭良好, 排烟系统运转正常。

生产正常时可以看到, 电解质均匀沸腾, 槽底无沉淀, 槽面