

输送床干法除氟小型试验研究报告

包钢/球保劳动卫生研究所

輸送床干法除氟小型試驗研究报告

包钢原料含有氟在烧结、球团等工艺过程中，产生和排放大量含氟废气。这些废气的含氟量高达400—4000毫克/立方米左右，严重污染了周围环境。根据国家环境保护法的规定，治理氟害是当前刻不容缓的任务。

根据公司下达的科研计划安排，我们在一九七八年进行了石灰干法固定床小型试验，在取得了满意结果的基础上又于一九七九年开始进行输送床干法除氟的试验研究，于一九八〇年三月完成了这一试验研究工作。试验进一步证明用石灰石净化含氟废气是完全可行的，并且具有流程简单，效率较高，原料价廉易得，便于管理等优点，为含氟烟气的治理提供了一条新途径。

一、试验目的

烧结、球团的烟气中含有一氧化碳、二氧化硫、氟化物（以HF和SiF₄为主）等有害成分。尤以HF含量高，危害最大，必须净化处理。

含氟烟气净化处理有湿法与干法两类。湿法净化已有一段历史，并有一定效果，但由于流程复杂，费用高，设备腐蚀问题严重，国内外已逐渐趋向于采用干法除氟，但以铝行业使用居多。近年来美国、日本、西德的钢铁、化肥工业中也有采用CaO干法除氟的报导〔1—4〕。包钢环保处于1978年完成石灰固定床干法除氟小型试验，取得了良好效果。本试验在此基础上结合包钢生产特点，采用输送床对石灰净化含氟烟气作进一步的研究，拟解决的问题有：

1. 包钢石灰石的物理化学性质及在不同条件下的吸氟效果。
2. 选择合适的净化流程、设备及技术条件。
3. 确定载氟石灰石F⁻的解吸情况，石灰石的饱和吸氟量及循环使用的可能性。

二、石灰石干法净化原理

气体的干法净化，就是直接以固体物质吸附某种气体物质所完成的净化过程。本试验是以石灰石粉（CaCO₃）作净化剂，吸附氟化氢（HF）气体并与之进行反应所完成的净化过程。

1. 石灰石的性质：

试验所用的石灰石系来自包钢五球车间造球使用的粉末性原料。主要成分为CaCO₃，粒度在150μm以下的占88%。石灰石的组成及粒度列于表1、表2之中。

表 1 石灰石的组成

成分	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	H ₂ O	CaCO ₃	灼烧减量
W%	0.72	0.35	1.50	1.10	0.018	0.34	91.97	41.24

表 2 石灰石的分散度(%)

粒 度 大 小 百 分 数			
<2μ	2μ~5μ	5μ~10μ	10μ—
24.5	38.8	22.7	14.0

氟化氢为无色气体，沸点为19.54℃，比重0.713，它具有很大的活性，能同许多化合物结合。

2. 石灰石对HF的净化原理：

CaCO₃是碱性化合物，它和HF都具有较强的极性。因此，石灰石对氟化氢的净化不仅有CaCO₃与HF分子间依借范德华力而互相吸引的物理吸附，而且极易进行化学反应，生成稳定的化合物。按物理化学观点分析，它们之间的全作用过程应包括下列步骤：

(1) HF在气相中的不断扩散；

(2) HF分子通过CaCO₃的表面气膜，到达石灰石表面；

(3) HF受CaCO₃表面原子剩余价力的作用而被吸附；

(4) 被吸附的HF与CaCO₃反应，生成表面化合物，反应式为：



(5) 由于CaCO₃具有较强的碱性和吸湿性，表面新生的CaF₂藉助于H₂O分子有一个从表层不断向内层进行转移和更新的过程。本过程可使CaCO₃具有较大的吸F⁻鼻，在固定床试验中已得到证明〔6〕。

3. 石灰石对实际烟气的净化作用：

含氟铁矿石在烧结，球团过程中排出的气体属于混合性气体，其主要成分及沸点如下：

表 3 烧结烟气成分与沸点

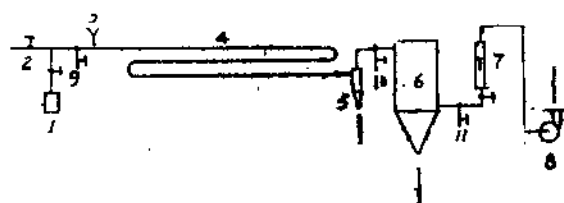
名 称	N ₂	CO	O ₂	SiF ₄	CO ₂	SO ₂	HF
沸点℃	-195.8	-192.0	-182.97	-95.1	-78.5	-10.02	19.54

由吸附规律可知，气体的沸点愈高，分子间的引力愈大，愈容易被吸附。显然，在实际烟气各组分中，HF是最易被吸附的组分，其次为SO₂。由于CaCO₃是碱性化合物，所以对SO₂也会有吸附及净化效果。

三、试验流程与方法

1. 净化试验流程

净化装置如图1所示：由1发生的HF气体和由2进入的干燥空气一同进入4。在4的入口处，含HF的气体与由3均匀加入的CaCO₃粉相混合。在管边中高速气流的带动下，CaCO₃粉高度分散并与HF充分接触，在很短的时间内完成吸附及反应过程。反应后，气流携带的CaCO₃在5、6中分离出来，在分离过程中进一步完成深度净化。干净气体由7计鼻并经8排出。试验过程中，由9、10同时等体积采样，样气分别在冲击式吸收瓶内用蒸馏水吸收。然后测定水中的含氟鼻。由此算出净化前后废气中的含氟浓度，净化效率即由此浓度差求得。



1. HF发生口, 2. 空气入口, 3. CaCO_3 加料口, 4. 输送床, 5. 旋风分离器, 6. 布袋除尘器
7. 转子流量计, 8. 真空泵, 9, 10, 11. 采样口

图1 输送床干法除氟试验装置流程图

试验规模: 气体流量 $\sim 54 \text{ M}^3/\text{hr}$, 反应管直径 $\phi 34 \times 3.5$, 长度 $L = 20 \text{ 米}$ 。

2. 条件试验:

为了保证试验系统和试验结果的可信性, 首先进行了予试验和条件试验。在加深认识的基础上, 对试验装置, 发毒方法, 采样方法, 加粉措施等作了多次改进, 使之逐步合理完善。为保证

反应在指定温度下进行, 反应管边加以保温, 并对入口空气和HF气体采取加热措施。条件试验表明: (1) 在不同的HF浓度下, 采样系统对气流中HF的吸收效率均能达到99%以上; (2) 在不加净化剂的情况下, 系统氟的平衡浓度相差不大于5%; (3) 在系统高效率吸附时, 气体带入的氟与 CaCO_3 吸附的氟比较基本上是平衡的。这表明了试验方法及分析结果的可靠性。试验结果列于表4。

氟的分析方法: 对磺基苯偶氮变色酸——铅盐比色法。固氟试样一律予先以高氯酸作溶剂蒸馏。

表4 净化系统氟的平衡

NO	净化前				净化后尾	CaCO_3 载 F^-			相对
	气体流量 NM^3/h	F^- 浓度 mg/NM^3	通气时间 分	总 F^- 量 mg	气带出总 F^- mg	加入量 g	载 F^- 浓度 %	总 F^- 量 mg	偏差 %
*120-9	31	315	21	3420	3352	—	—	—	+2
*305-7	25.2	1320	10	5550	5810	—	—	—	-4.7
207(12-16)	25.2	802.5	50	16850	370.7	420	4.15	17430	-5.65
307(11-15)	25.2	379.8	50	7976	640	210	3.5	7350	-0.2
121(2-5)	25.2	148	40	2480	74.4	336	0.7	2352	+2.18
130(9-13)	25.2	844.2	40	14200	2960	672	1.65	11088	+1.07

*未加净化。

四、试验结果与讨论

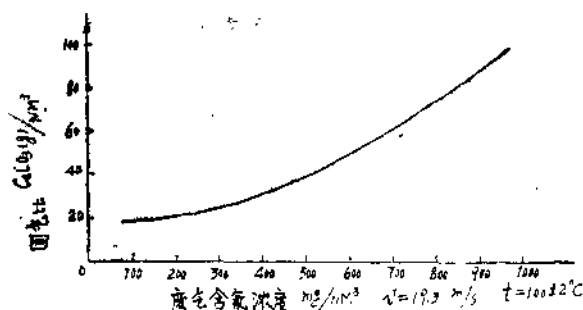
1. 固气比与净化效率的关系:

所谓固气比是指净化 1 NM^3 废气需要加入的 CaCO_3 量(g), 即 CaCO_3 (克)/ NM^3 。试验表明, 当废气含氟浓度一定时, 固气比不同净化效率也不同。见表5。

表 5 固气比与净化效率的关系

NO	净化前F ⁻ 浓度 mg/NM ³	净化后F ⁻ 浓度 mg/NM ³	净化效率 %	固气比 g/NM ³	气速 m/S	温度 ℃
122(2—4)	565.3	112.06	80	20	19.3	100±5
129(1—6)	524	23.6	95.5	40	19.3	100±5
201(1—4)	654	8.5	98.7	80	19.3	100±5

当固气比增高时，系统中CaCO₃的颗粒数增加，也就增加了CaCO₃的表面积及CaCO₃与HF分子间的碰撞、吸附、及反应的机会，使净化效率得到提高。欲达到较高的净化效率，对不同初始浓度的含氟废气，需选取不同的固气比。废气含氟浓度愈高，所需固气比也愈大。以保持96—99%的净化效率为例，废气含氟量与固气比的关系如图2所示。

图2. 废气含氟浓度与固气比的关系 ($\eta=96-99\%$)

由表5可以看出，加大固气比有利于净化效率的提高，但固气比过大会增加CaCO₃的循环量从而增加动力消耗。因此在选取固气比时要同时考虑这两个因素。固气比与吸附剂的性质（如组成，粒度等）有关，不能一概而论。

2. 气体流速对净化效率的影响

试验表明，管内气体流速对净化

效率有一定的影响，如表6所示。

表 6 管内气体流速对净化效率的影响

NO	气体流速 m/S	净化前F ⁻ 浓度 mg/NM ³	固气比 g/NM ³	净化效率 %	反应温度 ℃
125(3—6)	14	335.2	20	86	97.2
124(2—6)	15.3	369.2	20	98.3	100
124(13—18)	16.8	356.6	20	98.4	100
124(7—10)	18.1	374.7	20	98.1	104
122(10—14)	19.3	305.4	20	98.5	102
122(15—18)	35.4	258.7	20	98.5	145

随着气速的增加，管内气体和固体的混乱程度也增加，净化效率提高。当气速由14米/秒提高到15.3米/秒时，净化效率提高约12%，但当流速在16米/秒以上时，气速增加对净化效率则没有明显的形响。在选取管内气体流速时，应保证有较高的净化效率，而又不造成石灰石粉在管内沉淀滞留。一般说来，重矿物粉尘和钢铁粉尘在管内不引起沉淀的最低流速为：垂直管13—14米/秒，水平管15—16米/秒^[5]。在表5所列流速范围内，未见有

CaCO_3 沉积。因此，管内气体流速应在16—19米/秒为宜。流速过大则阻力损失很大，是不合适的。

3. 载氟 CaCO_3 对废气的净化作用。

实验证明，载有一定量 F^- 的 CaCO_3 对含氟废气仍有很好的净化作用。（图3）在 CaCO_3 载氟量为15%以前，净化效率一直保持在90%以上。当 CaCO_3 载 F^- 量超过15%时，净化效率明显降低，可以认为吸附达到“饱和”。 CaCO_3 载 F^- 较多时仍有较高的净化效率，有很大的实际意义。为了保证较高的净化效率，必须有较大的固气比，这时 CaCO_3 的一次载氟量一般在0.5—5%左右，远未达到饱和。因此吸收剂 CaCO_3 可以反复使用多次，这就大大提高了原料的利用率，从而使操作费用降低。

4. CaO 、白云石的吸氟作用

用与 CaCO_3 粒度相近的 CaO 及白云石粉（组成为： CaCO_3 46.6%， MgCO_3 44.6%）作了净化试验。试验表明， CaCO_3 与白云石的净化能力相当，而 CaO 的净化效率要高一些。（表7）

表 7 CaO 与 CaCO_3 净化效率对比

NO	净化前 F^- 浓度 mg/NM^3	固气比 g/NM^3	净化效率 %	吸收剂
120(12—16)	143	10	84.2	石灰石
307(11—15)	380	10	92.6	CaO

5. 影响净化效率的其它因素

（1）实验证明， CaCO_3 对 HF 的吸附及反应过程，在不到一秒内就能完成〔6〕，但因为还有固体在气流中的分散及气固接触，碰撞等问题，所以软送床不宜过短，应使 CaCO_3 在床内停留时间不少于一秒钟，因此软送床长度应以16—20米为宜。

（2）加灰的均匀与否对净化效率有显著影响，如前所述， CaCO_3 与 HF 是气固两相接触过程，必须使 CaCO_3 粉末高度均匀分散，与 HF 气体充分接触，才能使反应较好地顺利进行。如果加灰不均匀致使固体颗粒在床内忽有忽无，时浓时稀，势必造成部分 HF 气体得不到净化。因此，在同样高的固气比下，如果加灰不均匀，也不会得到很高的净化效率。

（3）如图1所示，净化后的气体由采样口9探出。本报告的数据皆由此而得。但因旋风除尘器除尘效率一般较低（85—90%），因此还有相当一部分较细的石灰石进入布袋，这些灰有一部分粘附在布袋上形成灰层，相当于一个固定床，对废气有较大的净化作用。试验中曾从采样口10取样化验，结果表明，即使由9测得的净化效率较低，经过布袋以后，系统总的净化效率都在99%以上。由此可见，旋风除尘器、布袋除尘器不仅对于分离 CaCO_3 是必要的，而且可以造成深度净化，对除氟过程也是必要的。

（3）曾在100℃—200℃之间作了试验，看不出温度变化对净化效率有明显的形响，据报导〔6〕，温度在500℃以内变化对净化效率都无明显影响，但少量水蒸汽的存在，对提高净化效率可能是有利的〔4〕。

6. 载氟 CaCO_3 中氟的解吸情况

为了确定 HF 被 CaCO_3 吸附及发生反应后是否生成 CaF_2 ，以及确定载氟 CaCO_3 中的氟

在不同温度下的解吸情况，做了解吸试验。具体方法如下：

将载氟 CaCO_3 放在处理过的白金铂锅中，于马弗炉内升温焙烧。从常温逐渐升至 100°C ， 400°C ， 800°C 及 1000°C ，在每个温度下焙烧2小时，同时在每个温度下取样，进行含氟分析。在不同温度下焙烧后载氟 CaCO_3 中含氟量的变化如图4所示。

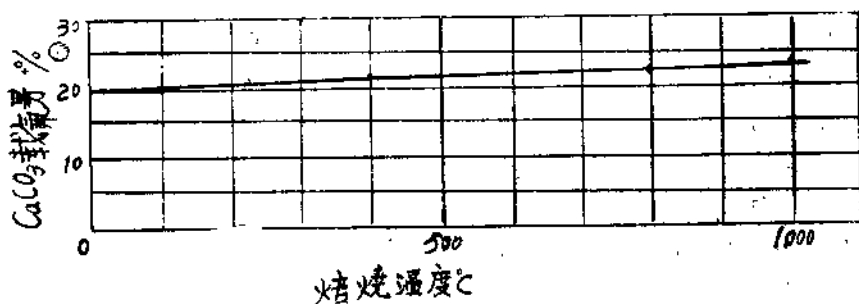
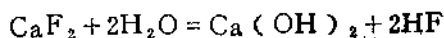


图4 载氟 CaCO_3 焙烧后的含氟量

因 CaCO_3 在高温下会分解。 $(\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2)$ 因此在焙烧过程中同时测定了载氟 CaCO_3 样品的失重情况，焙烧后 CaCO_3 中的载氟量根据失重进行了校正。

由图4可见，在各种温度下焙烧之后， CaCO_3 的含氟量并不降低。这说明 CaCO_3 对HF的净化过程是最终发生化学反应，生成稳定的化合物 CaF_2 。

如果是物理吸附，则吸附质HF与吸附剂 CaCO_3 表面分子之间仅有范德华力，范德华力是一种很弱的作用力，当温度升高时，吸附在 CaCO_3 表面的HF分子动能增加，就会脱离 CaCO_3 表面重新回到气体中去，这就是解吸。如果发生化学反应，则生成物 CaF_2 原子之间以化学键力相结合。 CaF_2 是一种非常稳定的化合物。在一般情况下不会分解。纯 CaF_2 为白色粉末，比重3.18，较难溶于水中（ 18°C 时溶度积 $K_{sp} = 3.4 \times 10^{-4}$ ，在水中的溶解度为0.0163）。熔点 1403°C 。文献报道与水蒸汽一同灼热，可按下列式分解：



但在 1000°C 以上才有分解的迹象〔8〕。焙烧结果证明载氟 CaCO_3 的性质与 CaF_2 相同，说明氟与 CaCO_3 之间是以 CaF_2 的形式存在的。

7. 试验系统阻力的测定

在净化试验系统中，软送床内径为27mm，软送床长约20m，系统总长约25m。由于场地的限制，有3个 180° 弯头，一个 90° 弯头和一个缩颈管。当气流速度为19米/秒时，反应管进口阻力大约为234mm水柱，旋风除尘口阻力为66mm水柱，布袋除尘口阻力为46mm水柱，全系统阻力约为346mm水柱。旋风除尘口除尘效率为85—90%。

五、结论

1. 工业用原料石灰石，白云石，生石灰等作吸附剂，干法净化含氟烟气，具有成本低，效率高，原料价廉易得，不造成氟的二次污染等优点。因采用干法净化，所以避免了设备的防腐蚀问题。

2. 石灰石，白云石等不仅吸氟量大，原料利用率高，而且活性也好。只要条件控制合适，对各种浓度的含氟废气都有较高的净化效率。

3.石灰石对HF的作用,以化学反应为主,最终产物 CaF_2 是相当稳定的化合物。在高温下不分解,在水中溶解度小。

4.用轨送床干法净化含氟烟气,具有流程简单,运行可靠,便于管理等优点,甚至不必设置专门的反应管边,有很大的实用价值。轨送床干法净化效率高低的关键在于添加石灰要均匀,使气固两相充分接触。此外石灰石的分散度,有无旋风分离器、布袋除尘器等除尘设备也对净化效率有一定影响。对于不同浓度的含氟废气要有合适的固气比。

5.在小型试验条件下,得出如下技术条件:

(1) 轨送床长度16—20米;

(2) 轨送床内气体流速16—19米/秒;

(3) 当气体含氟浓度为400—800 mg/Nm^3 时,固气比为40—80克/标立米。

(4) CaCO_3 饱和载氟量15—18%

(5) 净化效率95—99%

(6) 净化装置阻力损失为350 mmH_2O (因场地限制所致,如床为直管,阻损当大大减小)。通过固定床、轨送床小型试验,对干法除氟过程的一些特点和规律已有所了解,取得了必要的技术参数,为工业试验提供了依据。对于加料装置、除尘设备、综合利用等问题,有待于在工业性试验中进一步研究,以便使石灰干法除氟逐渐完善,应用于生产。

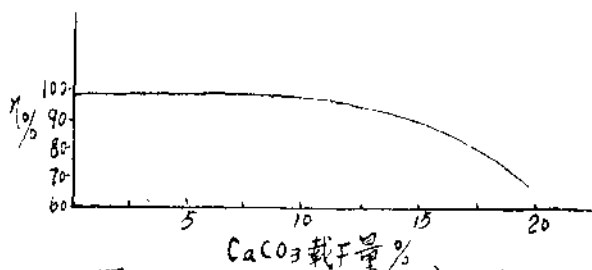


图3. CaCO_3 载干量与净化效率的关系

参考文献

- (1) U.S. Patent 3503184 Mar. 31, 1970.
- (2) Gaseous Fluoride Emissions from Stationary Sources Chem. Eng. Progress Vol. 63, No. 5.
- (3) 含氟烟气干法净化研究冶金部北京建筑研究院 1976.7
- (4) 西德专利 2331156
- (5) 采暖通风设计手册中国工业出版社 1967.5
- (6) 石灰干法除氟小型试验研究报告包钢环坩保护处 1978.10
- (7) J. H. 席孟斯主编 《氟化学》

科学出版社 1961.

专题组长: 杨勇华

参加人员: 巴俊杰, 潘志臣, 郭丽娟, 王静, 孙增柯, 邹曲波, 耿秋, 王芬平