

粉煤灰盐酸法制备氧化铝对氟化氢 气体吸附能力研究

白晓伟

(神华准能资源综合开发有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

[摘要] 本文基于目前工业上对含氟废气处理的方法—干法净化法,以某种国产拜耳法氧化铝和某种高铝粉煤灰盐酸法制备的氧化铝作为吸附剂,从预期的试验条件出发,自行设计、搭建、调试了一套静态吸附法试验装置,在实验室采用氟化氢体积浓度为 $5 \times 10^{-2}\%$ 的混合气体,进行氧化铝的静态吸附试验。试验研究了吸附温度(25 °C、80 °C、95 °C、110 °C)和吸附时间(12 min、20 min、30 min、45 min、60 min)对 2 种氧化铝吸附氟化氢过程的影响。采用氟离子选择电极法测量吸附反应后载氟氧化铝中的氟含量,通过氧化铝的载氟量计算吸附过程的累计平均吸附效率。对某种粉煤灰氧化铝和某种国产拜耳法氧化铝的氟化氢吸附能力进行对比研究,不同温度下,2 种氧化铝的载氟量随时间曲线呈现不同的规律。对于拜耳法氧化铝,在吸附前期 110 °C 时,氧化铝对氟化氢的吸附速度快于其他反应温度,110 °C 时 100 g Al_2O_3 的饱和吸附量为 3.06 g HF;对于粉煤灰酸法氧化铝,吸附前期 95 °C 时的吸附速度最快,95 °C 时 100 g Al_2O_3 的饱和吸附量为 2.94 g HF。

[关键词] 铝电解;干法净化;氟化氢;氧化铝;吸附;饱和吸附量;吸附剂

[中图分类号] X758; TF821 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0091-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.012

中国以煤电能源为主,每年燃煤发电产生大量的粉煤灰,其中相当一部分粉煤灰中的氧化铝含量达到 50% 以上。为缓解国内铝土矿资源短缺的问题,同时也为了减少粉煤灰的环境污染,将高铝粉煤灰综合利用生产氧化铝,并在铝电解生产中实际应用是有必要的^[1-2]。

铝电解生产过程中产生氟化氢气体和多种有害成分的烟尘,使厂房内的劳动环境恶化,严重影响工人的身体健康^[3]。目前,铝电解企业采用干法烟气净化系统,即采用新鲜氧化铝作为吸附剂来吸收电解烟气中的氟化氢气体和氟盐等固体颗粒^[4]。干法净化烟气后的二次氧化铝,即载氟氧化铝又被加入到铝电解槽中作为原料生产金属铝,同时还实现了烟气中氟的回收^[5-7]。利用氧化铝作为吸附剂对

含氟化氢的烟气进行吸附净化的方法具有无二次污染、效率高、容易操作、维护费用低的优点,因此,目前铝电解企业主要采取这种烟气净化方法^[8-10]。

本文采用高铝粉煤灰盐酸法制备的氧化铝对氟化氢进行吸附试验,对吸附性能进行研究,并与国产铝土矿拜耳法制备的氧化铝(简称拜耳法氧化铝)的吸附性能进行对比,测试 2 种氧化铝样品性能。

1 试验材料与方法

1.1 试验原料

本试验的测试对象为高铝粉煤灰盐酸法制备的氧化铝和国产拜耳法氧化铝,2 种氧化铝的粒径分布、孔径分布、比表面积、灼减和附着水含量等物理化学性能参数见表 1。

最可几孔径的物理含义是孔容积随孔径的变化率最大的孔径,可以认为,最可几孔径代表了被测材料中最发达的孔径范围,是多孔粉体材料的一个重要特征参数。不同计算模型对孔径分布的结果表示略有不同,表 1 中为采用 B. J. H. 模型计算得到的最可几孔径。

[收稿日期] 2022-07-23

[作者简介] 白晓伟(1990—),内蒙古乌兰察布人,本科,工程师,主要从事氧化铝制取研究工作。

[引用格式] 白晓伟. 粉煤灰盐酸法制备氧化铝对氟化氢气体吸附能力研究[J]. 中国有色金属, 2023, 52(1): 91-97.

表1 氧化铝样品的物理化学性能

Table 1 The physicochemical properties of tested alumina samples

参数	高铝粉煤灰	拜耳法
	盐酸法氧化铝	氧化铝
B. E. T. 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	91.54	68.60
平均粒径/ μm	167	85
松装密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.70	1.05
B. J. H. 平均孔径/nm	13.31	8.70
B. J. H. 最可几孔径*/nm	11.12	3.79
B. J. H. 总孔容积/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.41	0.24
灼减(结晶水)/%	0.69	0.70
附着水/%	1.42	1.43

注：“最可几孔径”为孔径微分布曲线峰值对应的孔径

从表1中的测试结果可以看出,酸法粉煤灰氧化铝具有较大的比表面积、平均粒径、平均孔径和总孔容积。对固气两相反应,粉煤灰氧化铝具有更大的氧化铝-氟化氢气体接触面积,有利于对氟化氢的吸附。2种氧化铝样品的灼减(结晶水含量)和附着水含量相接近。拜耳法氧化铝的松装密度大于粉煤灰酸法氧化铝,由于本文吸附试验采用静态吸附法,因此降低了松装密度对吸附效果的影响。

1.2 试验装置及方法

采用在实验室自主搭建的静态吸附法试验装置,如图1所示。

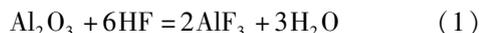
吸附试验采用氟化氢-氩气混合气体(氟化氢

体积浓度 $5 \times 10^{-2}\%$)作为待吸附的标准气体,吸附装置管路、阀门均为特氟龙材质,以防止氟化氢气体泄漏或腐蚀管路。在吸附装置内(图1中方框区域),设置有气体预热装置和吸附柱。气体预热装置可以保证吸附柱内的气体温度控制在 $25 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 。每次吸附柱内填充 0.5 g 氧化铝样品和 3.5 g 特氟龙颗粒的混合物,避免吸附柱发生颗粒堵塞,并保证试验过程中能够保持 $0.5 \sim 1.0 \text{ L/min}$ 的稳定气体流量,并在吸附反应器的两端放入脱脂棉,防止氧化铝和特氟龙颗粒被气流吹走。

试验过程中,将氟化氢-氩气混合气经预热后通入盛装氧化铝样品的吸附柱中,发生氟化氢吸附反应。从吸附柱导出的尾气经干燥瓶(防止液体倒吸)导入氢氧化钠溶液中完成无害化处理。试验结束后,取出吸附柱中的氧化铝样品,采用氟离子选择电极法测试样品中的氟含量^[11],进而换算为吸附试验后氧化铝样品的载氟量。

2 吸附原理

氧化铝对于氟化氢气体的吸附为化学吸附反应(式1),在某一温度下,氧化铝对氟化氢的吸附量受化学反应平衡控制。



在对2种氧化铝样品的物理化学参数分析部分曾指出,2种氧化铝的性状具有较大差异。根据氧

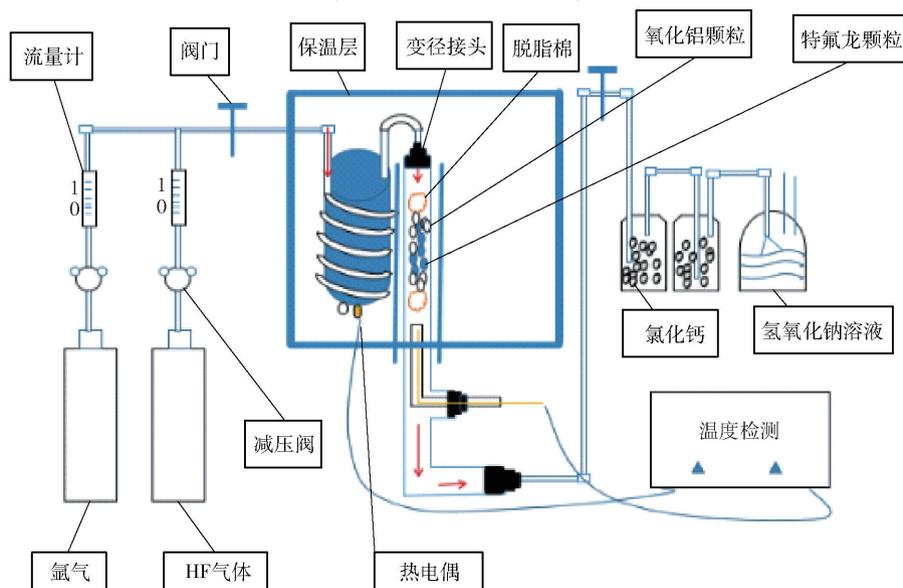
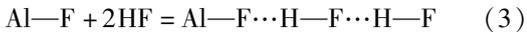


图1 氟化氢吸附反应装置示意

Fig. 1 The adsorption apparatus for the test of hydrogen fluoride on alumina

氧化铝吸附氟化氢的 Lamb 经典模型,氟化氢吸附反应发生于氧化铝表面,并且水蒸气或氧化铝表面的附着水含量对氟化氢的吸附量影响很大。吸附开始时氟化氢通过与氧化铝表面的铝和羟基反应,羟基被氟离子取代(式(2));第二阶段会形成氟化氢多分子层(式(3)),可能是化学吸附的氟通过氢键和其他的 HF 分子结合,或者是在水分子的作用下,形成了由氢键连接的 HF-H₂O 长链^[12]。



由于本试验中采用的吸附气为干燥的氟化氢-氩气混合气体,且测试的2种氧化铝样品附着水和结晶水含量极为接近,因此这种多层氟化氢吸附过程的差异可能是由二者不同的微观形貌或结构引起的。

3 试验结果与讨论

试验分别测试了2种氧化铝在不同温度和不同反应时间下对氟化氢气体的吸附效率。试验中保持混合气氟化氢体积浓度 $5 \times 10^{-2}\%$ ^[11],气体流量为 0.5 L/min(按 20 °C 计)。

3.1 吸附温度和时间对氧化铝载氟量的影响研究

考察拜耳法氧化铝在温度分别为 25 °C、80 °C、95 °C 和 110 °C 时,100 g Al₂O₃ 载氟量随反应时间(12 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min)的变化规律。不同温度下拜耳法氧化铝载氟量随反应时间的变化曲线如图 2 所示。

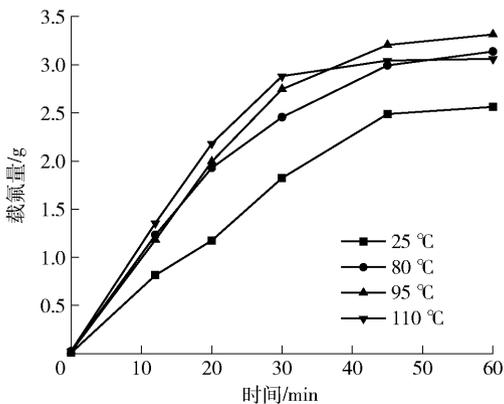


图 2 不同温度下拜耳法氧化铝载氟量随反应时间的变化曲线

Fig. 2 Variation of fluorine content of the tested Bayer alumina with time under different temperature

从图 2 中可以看出,在温度相同条件下,拜耳法

氧化铝的载氟量随着吸附时间的延长而增加,当吸附时间达到 30 min 后,载氟量的增加逐渐趋缓,直至达到饱和。在反应时间(30 min 内)相同条件下,氧化铝的载氟量随着温度的升高大致呈增加趋势。95 °C 时,拜耳法氧化铝达到最大 100 g Al₂O₃ 饱和吸附量(3.314 g HF),但吸附温度 110 °C 时的 100 g Al₂O₃ 饱和载氟量(3.062 g HF)却略低于吸附温度 80 °C 时的 100 g Al₂O₃ 饱和载氟量(3.139 g HF)。在干法烟气净化系统中,由于反应时间短,一般无法达到吸附饱和,当反应吸附温度为 110 °C,吸附时间小于 30 min 时,氧化铝的载氟量大于其他温度同等时间下的载氟量。在工业铝电解生产过程中,控制干法净化系统的气流量和氧化铝用量,调节适当的吸附温度和吸附时间,可以获得良好的净化效果,能够保证氟化物的回收,减少氟盐的损失,从而达到降低生产成本和满足环境安全的需要^[12-14]。

考察高铝粉煤灰酸法制备的氧化铝在温度分别为 25 °C、80 °C、95 °C 和 110 °C 时,100 g Al₂O₃ 载氟量随反应时间(12 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min)的变化规律。不同温度下酸法氧化铝载氟量随反应时间的变化曲线见图 3。

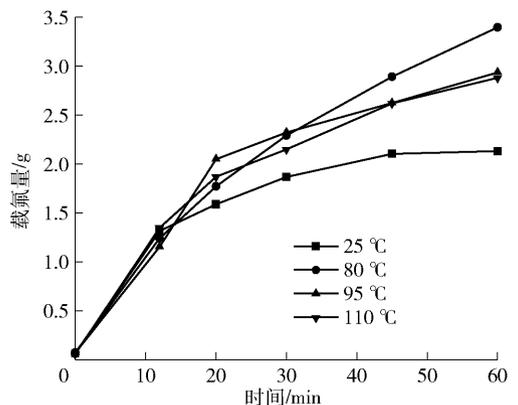


图 3 不同温度下高铝粉煤灰酸法制备氧化铝的载氟量随反应时间的变化曲线

Fig. 3 Variation of fluorine content of the tested coal-fly ash prepared alumina with time under different temperature

从图 3 中可以看出,在温度相同条件下,粉煤灰酸法氧化铝的载氟量随吸附时间的延长而增加。当吸附时间达到 20 min 后,载氟量的增加逐渐趋缓,直至达到饱和。总体而言,在相同时间(>20 min)下,25 °C 时的吸附速率最慢,80 °C 时可以达到最大

的 100 g Al_2O_3 饱和吸附量 3.399 g HF, 吸附速率也相对最快, 而 95 °C 和 110 °C 时的吸附速率和饱和吸附量基本接近。

当反应吸附温度为 95 °C、吸附时间为 30 min 时, 氧化铝的载氟量大于其他温度同等时间下的载氟量。在采用该种粉煤灰氧化铝进行干法净化系统设计时, 应结合气体处理中心的流量、烟气温度和装置处理能力等, 选取合适的吸附温度和吸附时间, 在降低成本的同时保证烟气的净化效果^[15-16]。综合考虑吸附速率, 调节气体处理中心的温度在 95 °C 附近比较合适。

3.2 不同来源得到的氧化铝的饱和载氟量对比

取 2 种氧化铝在相同试验条件下测得的最大吸附量, 即吸附时间为 60 min 时 2 种氧化铝的载氟量数据汇总于表 2 中, 以直观对比 2 种氧化铝的饱和载氟量数据。

从表 2 可以看出, 二者在不同温度下的 100 g Al_2O_3 饱和载氟量基本处于同一水平, 但饱和载氟量极值点出现的温度略有差异。拜耳法氧化铝的最大吸附量出现在 95 °C, 而酸法氧化铝的最大吸

附量出现在 80 °C。

表 2 不同吸附温度下某国产拜耳法氧化铝和某高铝粉煤灰盐酸法制备的氧化铝 100 g Al_2O_3 饱和载氟量对比

Table 2 A comparison of saturated fluorine content of the tested domestic Bayer alumina and coal-fly ash prepared alumina

吸附温度/ °C	某国产拜耳法氧化铝 饱和载氟量/g	某高铝粉煤灰盐酸法制备氧化铝饱和载氟量/g
25	2.563	2.014
80	3.139	3.399
95	3.314	2.936
110	3.062	2.883

3.3 2 种氧化铝对氟化氢的吸附效率对比

吸附试验中, 部分氟化氢气体被吸附柱中的氧化铝颗粒吸附, 未被吸收的氟化氢从反应装置中排出, 根据氟元素质量平衡可以推算氧化铝对氟化氢的吸附效率。2 种氧化铝在不同温度下的吸附效率分别如图 4、图 5 所示。

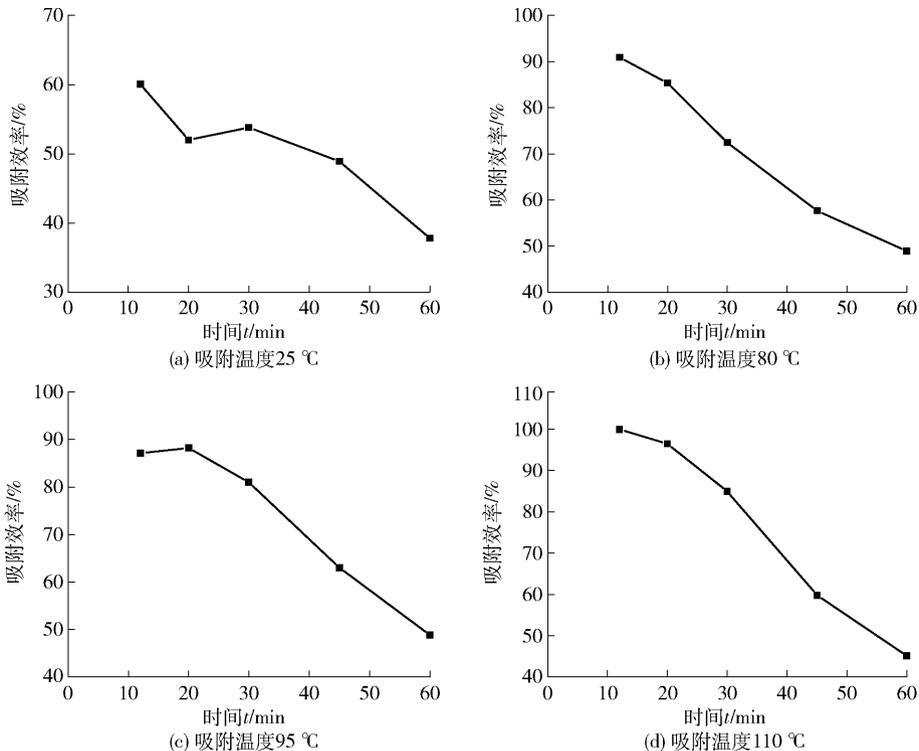


图 4 某国产拜耳法氧化铝对氟化氢的吸附效率随温度和时间的变化曲线

Fig. 4 Variation of the accumulated adsorption efficient of the tested Bayer alumina with adsorption temperature and time

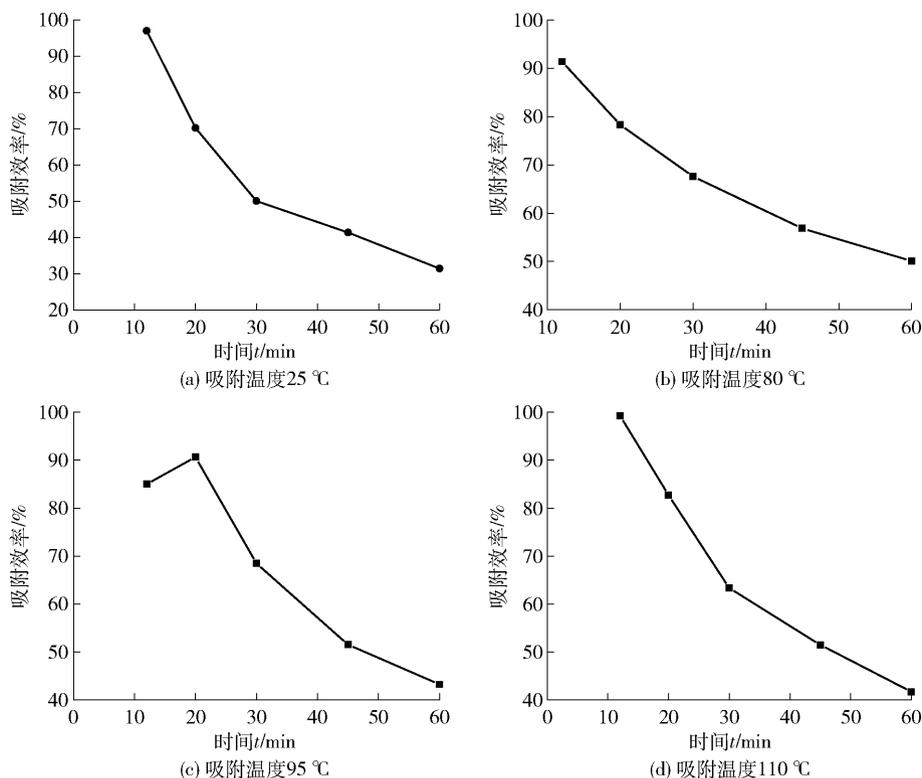


图5 某高铝粉煤灰制备氧化铝对氟化氢的吸附效率随温度和时间的变化曲线

Fig. 5 Variation of the accumulated adsorption efficient of the tested coal-fly ash prepared alumina with adsorption temperature and time

由图4可见,在所测试的温度及时间范围内,当拜耳法氧化铝吸附时间为12 min时,对氟化氢气体的吸附效率是最高的;当吸附时间超过20 min后,吸附效率开始下降,表明该吸附柱的氟化氢穿透时间小于20 min。对比不同温度下的吸附效率,对于测试中采用的拜耳法氧化铝而言,吸附温度110 °C时可达到最大吸附效率99.94% (吸附时间小于12 min),110 °C温度下吸附20 min后(即100 g Al_2O_3 吸附量为2.182 g HF)时,仍可保持吸附效率高达96.49%。

从图5可见,在所测试的温度范围内,酸法氧化铝的吸附效率也总体随吸附时间的增加而呈现降低的趋势。但不同于拜耳法氧化铝,吸附时间为12 min时,本文所测试的高铝粉煤灰制备氧化铝在吸附温度25 °C和110 °C时均表现出了较高的氟化氢吸附效率。在25 °C时,粉煤灰氧化铝在12 min时的吸附效率为96.99%,此时氧化铝的100 g Al_2O_3 载氟量为1.316 g HF。当温度达到110 °C时,12 min时的吸附效率达到了99.27%,此时氧化铝的100 g

Al_2O_3 载氟量为1.347 g HF。

本试验中所测试的酸法氧化铝样品,相对于拜耳法氧化铝样品具有更大的比表面积、总孔容积、平均孔径和最可几孔径,在吸附过程中气体在微观介孔中的质量传输更容易实现。因此,在相对较低的温度条件下(气体分子运动速度较慢),具有较好介孔性能的酸法氧化铝可实现较高的载氟量和吸附效率;但在较高的温度条件下,水分子也更容易从酸法氧化铝介孔结构中逸出,导致其在高温下的载氟量和吸附效率较拜耳法氧化铝略差。

本文中测试的高铝粉煤灰酸法制备的氧化铝和拜耳法氧化铝样品对氟化氢气体不同的吸附能力及最佳吸附工艺参数的选择也都存在较大差异,在进行相应的吸附装置设计和工艺规程制定时,应充分考虑到这种差异。

4 结论

本文采用静态吸附法测试了2种氧化铝——国

产拜耳法氧化铝和高铝粉煤灰盐酸法生产的氧化铝在不同吸附温度、不同时间下对氟化氢气体的吸附速率和吸附效率,得到以下结论。

1) 2种氧化铝的载氟量均随着吸附时间的增加而增加,直至达到饱和。在工业生产中,延长氧化铝和氟化氢烟气的接触时间,能提高氧化铝载氟量。

2) 2种氧化铝的载氟量随温度变化呈现差异化。对于拜耳法氧化铝,在吸附温度 110 °C 时的 100 g Al_2O_3 饱和吸附量为 3.06 g HF,虽然略低于最大值 95 °C 时的 100 g Al_2O_3 饱和吸附量 3.31 g HF,但 110 °C 时氧化铝对氟化氢的吸附速率均快于其他温度(25 °C、80 °C 和 95 °C),综合考虑吸附速率,这种拜耳法氧化铝的合适吸附温度为 110 °C。对于粉煤灰氧化铝,吸附温度 95 °C 时的 100 g Al_2O_3 饱和吸附量为 2.94 g HF,同样略低于最大值 80 °C 时的 100 g Al_2O_3 饱和吸附量 3.40 g HF,但其在 95 °C 时对氟化氢的吸附速率快于其他温度,因此,粉煤灰氧化铝的合适吸附温度为 95 °C。

3) 2种氧化铝的吸附效率均随着时间的增加而降低。拜耳法氧化铝在 110 °C 时的静态吸附效率最高,反应 12 min 后吸附效率达 99.94%,反应 20 min 后,吸附效率仍保持 96.49%。酸法氧化铝在 110 °C 时的静态吸附效率也最高,反应 12 min 后吸附效率达 99.27%,但其 25 °C 时的静态吸附效率显著高于拜耳法氧化铝,在其他温度下二者的吸附效率曲线基本接近。

[参考文献]

- [1] 郭强. 粉煤灰酸法提取氧化铝的工艺研究进展[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(5): 115-118.
GUO Qiang. Development on leach of alumina from fly ash by acid method[J]. Clean Coal Technology, 21(5): 115-118.
- [2] 桑海波. 粉煤灰制取氧化铝生产中抑制二次反应的探讨[J]. 有色冶金节能, 2013, 29(2): 13-15, 29.
SANG Haibo. Discussion on suppressing secondary reaction in alumina production with coal ash[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2013, 29(2), 13-15, 29.
- [3] 徐幼和. 试论氟化氢对环境的影响[J]. 有色金属加工, 1998(2): 13-16.
XU Youhe. The environmental risk of hydrogen fluoride[J]. Nonferrous Metals Processing, 1998(2): 13-16.
- [4] 邱静茹, 王飞, 赵丹丹, 等. 铝电解含氟烟气的净化技术[J]. 广州化工, 2015(1): 15-16.
QIU Jingru, WANG Fei, ZHAO Dandan, et al. Purification technology of containing fluoride gas from aluminum electrolysis[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015(1): 15-16.
- [5] 穆旭平. 铝电解烟气净化系统吸附氟化物分析[J]. 世界有色金属, 2015(1): 22-24.
MU Xuping. Analysis of fluoride content in dry scrubbing system for aluminum electrolysis[J]. World Nonferrous Metals, 2015(1): 22-24.
- [6] 王少东. 电解铝生产与大气环境保护—电解烟气净化效率的提高[J]. 材料与冶金学报, 2010, 9(s1): 143-144.
WANG Shaodong. Primary aluminum production and atmosphere protection-method for increasing dry scrubbing efficiency[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2010, 09(s1): 143-144.
- [7] 宋海琛, 刘雅锋, 王富强. 论电解烟气净化效率问题[J]. 轻金属, 2011(8): 77-80.
SONG Haishen, LIU Yafeng, WANG Fuqiang. Discussing the pot gas scrubbing efficiency[J]. Light Metals, 2011(8): 77-80.
- [8] 戚焕岭, 张荫蓬. 电解铝厂污染物排放标准调整的探讨[J]. 轻金属, 2004(10): 44-47.
QI Huanling, ZHANG Yinpeng. The adjustment of pollutant discharge standard of the aluminum electrolysis plant[J]. Light Metals, 2004(10): 44-47.
- [9] 邓翔, 吕维宁. 提高铝电解烟气净化效率的探讨[J]. 轻金属, 2006(11): 75-77.
DENG Xiang, LYU Weining. Discussion of improving pot fume treatment plant efficiency[J]. Light Metals, 2006(11): 75-77.
- [10] 张勇, 马思聪, 董远霞. 浅谈中国铝电解技术发展与进步[J]. 世界有色金属, 2008(1): 22-25.
ZHANG Yong, MA Sicong, DONG Yuanxia. Development and advancement of China aluminum electrolysis technology[J]. World Nonferrous Metals, 2008(1): 22-25.
- [11] 李建国, 李菊梅. 氟离子选择电极法在测试中应注意的问题[J]. 分析实验室, 2001, 20(1): 97-98.
LI Jianguo, LI Jumei. Questions to be payed attention on 'FIES' application[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2001, 20(1): 97-98.
- [12] AGBENYEGAH G E K, MCINTOSH G J, HYLAND M H, et al. Assessing the role of smelter grade alumina porosity in the HF scrubbing mechanism[C]//Light Metals 2016. Nashville: Springer International Publishing, 2016.
- [13] 李雅琳. 浅谈铝电解生产的烟气净化技术[J]. 有色冶金节能, 2006, 23(4): 48-51.
LI Yalin. Discussion on gas purification technique in aluminum electrolysis production[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2006, 23(4): 48-51.
- [14] GILLESPIE A R, HYLAND M M, METSON J B. Irreversible HF

adsorption in the dry-scrubbing process[J]. JOM, 1999, 51(5): 30-32.

[15] LAMB W D. A study of the equilibrium adsorption of hydrogen fluoride on smelter grade aluminas [C] // Essential Readings in Light Metal. Springer International Publishing, 2016: 879-888.

[16] 刘伯韬, 胡雄风, 欧阳光泽, 等. 电解铝生产工业尾气净化模

拟实验装置的方案设计[J]. 广州化工, 2013, 41(22): 12-13.

LIU Botao, HU Xiongfeng, OUYANG Guangze, et al. Electrolytic aluminum production simulation experiment device of industrial tail gas purification scheme design[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(22): 12-13.

Study on adsorption capacity of gaseous hydrogen fluoride on alumina prepared from coal-fly ash

BAI Xiaowei

(Shenhua zhunneng Resources Comprehensive Development Co., Ltd., Ordos 010300, China)

Abstract: The research topic is proposed on the basis of modern dry scrubbing technology for the treatment of fluoride-containing gas fume generated during aluminum electrolysis process. Two alumina samples are chosen as the adsorbents for hydrogen fluoride gas in the laboratory adsorption experiments, respectively, one is a certain kind of domestic Bayer alumina while the other is a kind of alumina produced from coal fly ash. Firstly, a new setup of apparatus is designed and assembled to meet up the requirements for the static adsorption method for the investigation of hydrogen fluoride capacity on alumina. The influences of temperature and contact time on the adsorption process are carried out under 4 different temperatures of 25 °C, 80 °C, 95 °C, 110 °C and 5 time intervals of 12 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min. The fluoride ion selective electrode method is employed for the determination of fluorine content in the reacted alumina, which is then used to calculate the average accumulated adsorption efficiency. Through the investigation of these two alumina samples, it is found that the adsorption capacity of hydrogen fluoride on the two kinds of alumina behaves slightly different. For the tested Bayer alumina, the adsorption rate under 110 °C is the fastest among all the tested temperatures in the early state of the adsorption process, the saturated adsorption capacity at 110 °C is 3.06 g HF/100 g Al₂O₃. While for the alumina manufactured from the coal fly ash, the fastest early stage adsorption rate appears at 95 °C, and the saturated adsorption capacity at 95 °C reaches up to 2.94 g HF/100 g Al₂O₃.

Key words: aluminum electrolysis; dry scrubbing; hydrogen fluoride; alumina; adsorption; saturated adsorption capacity; adsorbent