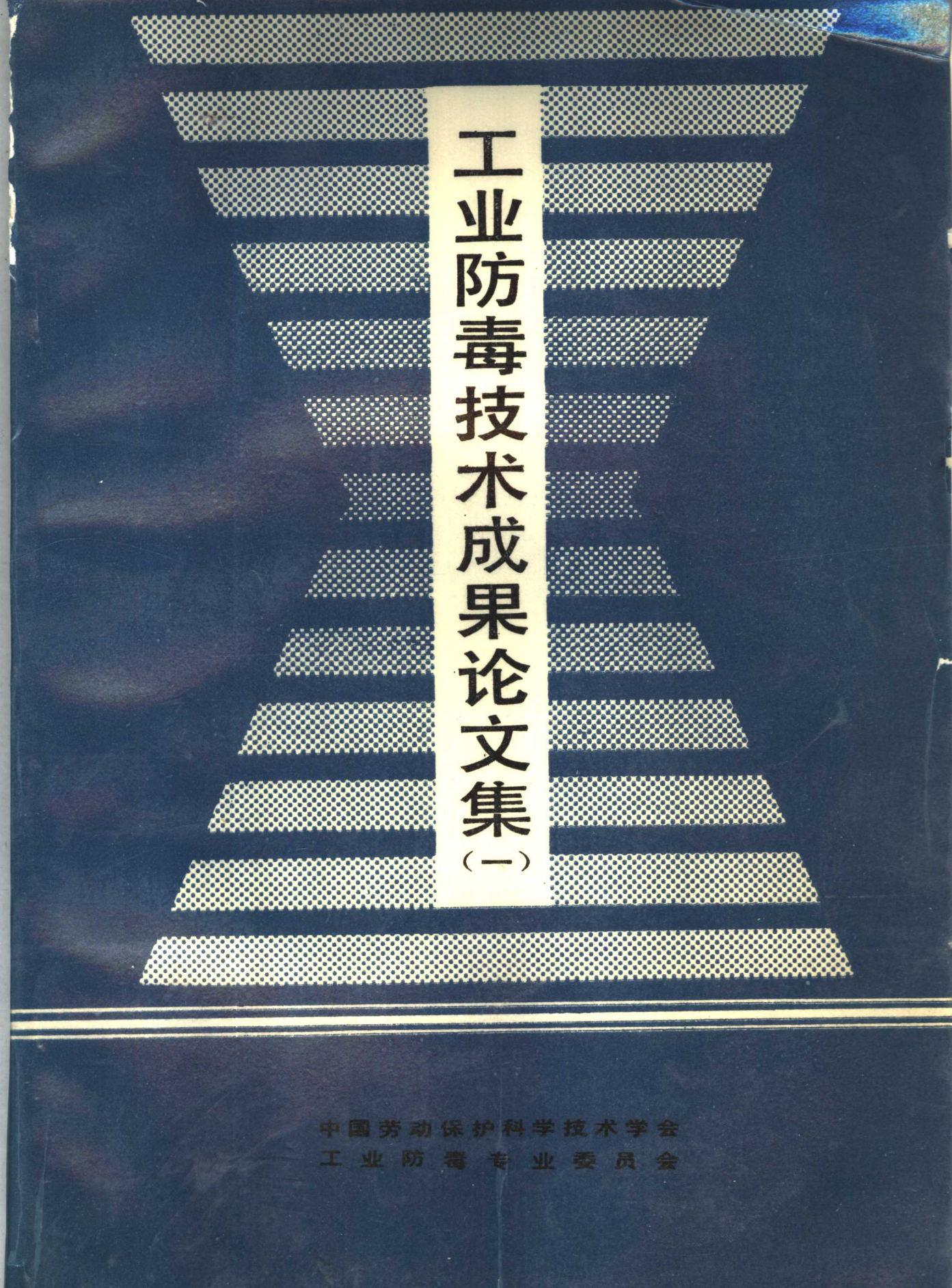




工业防毒技术成果论文集 (一)

中国劳动保护科学技术学会
工业防毒专业委员会

工业防毒技术成果论文集

(一)

中国劳动保护科学技术学会
工业防毒专业委员会

目 录

(1) C—1 型催化燃烧装置研制报告	(1)
(2) 国内外汽车尾气净化技术—催化燃烧装置的发展概况	(28)
(3) 催化燃烧新技术的应用	(32)
(4) 关于 ^{热力} _{催化} 燃烧净化炉热交换器工艺设计之探讨	(37)
(5) 杨浦区大气污染的探索与分析	(55)
(6) 吉林炭素厂作业环境P A H检测的研究	(64)
(7) 有限空间作业场所的安全课题	(74)
(8) 大风量低浓度有机废气净化途径的探讨	(81)
(9) 吸附法治理苯和氯乙烷有机蒸气的研究	(85)
(10) 二氧化氮穿透滤毒罐指示剂的研究	(92)
(11) 新型的菱形风阀	(100)
(12) 丙纶纤维滤料的性能	(105)
(13) 个体皮肤防护装备的新发展—透气防护服	(114)
(14) 水溶性油膏的配制及其应用	(120)
(15) 硅胶采样、气相色谱法测定空气中酚	(122)
(16) 稀土农用安全性毒理学评价的研究	(127)

C—1型催化燃烧装置研制报告

——航天工业部第五——研究所——

一、前言

印铁、涂料、油漆和化工生产过程中，均会产生大量的有机废气，污染环境，危害人们的身体健康。为了控制污染，人们正在寻找新的净化废气手段，以节省经费和运转中所消耗的大量能源。

对有机废气的治理，国外已普遍地采用吸附法、直接燃烧法和催化燃烧法等进行处理。吸附法一般用于废气浓度比较低（300PPM以下）和温度在50°C以下的情况；直接燃烧法废气热量在800千卡/米³以上才适用；热力燃烧法必须将废气加热到760~820°C，因而耗能较多；催化燃烧法是近年来才发展起来的废气处理新技术，这种技术处理温度较低，一般将废气加热到250~350°C，经过催化剂，将碳氢化合物等有毒气体转化成二氧化碳和水，达到净化气体的目的。由于加热温度比较低，比热力燃烧法少消耗2/3~3/4的燃料。

催化燃烧法具有设备简单、净化效率高、操作简便、无二次污染、节能等优点，已在国内外广为使用。据1966年统计，欧美和日本采用催化燃烧法净化废气的工厂有4000多家。在我国一些厂家也在试用催化燃烧法处理有机废气，一般地讲引进此类装置价格昂贵，且受外汇的限制。

为了适应我国国情，立足国内，本试验研究旨在研制出一套节能、高效、经济、合用的贱金属催化剂催化燃烧装置。不需要补充能量即可以维持运转，既解决了大量的废气对环境的污染，又能利用燃烧后产生的余热，取得一定的经济效益。

二 研制节能装置的途径

1. 节能设计的新方法：

催化燃烧法就是将废气加热到200~350°C，经过催化剂将碳氢化合物等有毒气体转化为二氧化碳和水。国内外一般设计方法是：先将废气在气体加热器中予热，然后通过催化剂使废气中可燃物质发生氧化放热反应，分解净化。如果采用上述方法，按本工程要求，将4500米³/时的气体从50°C加热到300°C所需的电能为：

$$[4500 \times 1.093 \times (300 - 50) \times 0.24] \div 860 = 350 \text{ 千瓦/小时}$$

由此可见：消耗的电能是相当可观的。

催化燃烧法是用催化剂使废气中的可燃物质在较低温度下氧化分解的净化方法，维持催化燃烧必要的条件是：

- (1) 气体达到起燃温度以上；
- (2) 催化剂达到起燃温度以上；
- (3) 废气中有足够的可燃物质，能维持热平衡。

传统的设计方法是先加热废气，然后用废气加热催化剂，催化剂达到起燃温度以后，启

动才算结束。

根据上述论点，加热废气所需的电功率为：

$$N_1 = \frac{G_1 C_{P1} \Delta T_1}{860 \eta_1} \quad (1)$$

式中： G_1 —处理废气的流量；

C_{P1} —废气的比热；

ΔT_1 —废气的温升；

η_1 —变加热器的热效率。

而加热催化剂所需的电功率为：

$$N_2 = \frac{G_2 C_{P2} \Delta T_2}{860 \eta_2} \quad (2)$$

式中： G_2 —催化剂的用量；

C_{P2} —催化剂的比热；

ΔT_2 —催化剂的温升；

η_2 —电加热器的热效率。

本治理工程中，处理废气量为4500米³/时，催化剂的用量为320公斤，用上式计算其功率分别为：

$$N_1 = 350 \text{ 千瓦}$$

$$N_2 = 54 \text{ 千瓦 (其中包括床体的加热量)}$$

由此可见：用开式气体电加热器所需的电功率要比直接加热催化剂所需电功率大得多。

用电加热直接加热催化剂是基于辐射的原理。辐射热与温度四次方差成正比，只要有足够的温差和表面积，辐射所传递的热量是相当大的，因而效率也较高。

而用加热气体去间接加热催化剂的开式循环，除气体加热器的本身的效率较低外，随着催化剂的温升，排气的尾气不断升高，当催化剂的温度升至300°C时，排出的尾气温度大约在320°C左右，由于尾气带走大量的热量，这就使的间接加热法的热效率大为降低。

实践证明：用直接加热催化剂的方法随着废气进入催化床，床温大约要降低1/6左右。但由于燃烧放热略大于气体所吸收的热量，故温度很快就稳定，并逐步回升。

2. 选用了先进的远红外加热技术：

远红外加热物体，由于它和被加热物体之间，没有中间介质，所以和一般的电加热器比较，具有升温快、热效率高、节电显著等优点，是一种比较理想的加热装置。因此，在各种类型的烘箱、烘道中迅速取代各种间热式加热器。经有关单位试用表明，可以节电20~80%。

3. 研制能维持自热运转的交换器

热交换器在催化燃烧装置中是回收能量的一个重要部件，要维持自然运转。随着催化剂的起燃温度不同而所需的换热效率也不同，一般要求换热效率在50%以上。

我们研究了国内外换热器的现状，比较高效率的换热器有金属网格式、板式和蓄热式等。但它们制造工艺复杂，价格昂贵。为此我们选用了制造工艺较简单，价格低廉的列管式换热器。在设计过程中，我们对几十种管内外不同的流速，计算了传热系数。最后根据传热系数和阻力的综合平衡，选取了目前的设计方案，换热器的设计效率在53%左右，完全可以维持自热运行。

4. 采用起燃点比较低的催化剂：

采用起燃点比较低的催化剂，如83922型，可以节省一部分启动能量。83922是贱金属催化剂，对“214内涂料”稀释剂起燃点为200~220°C之间，初活性比较高，起燃点比钯低

许多,它具有价格便宜,净化率高,不怕粘性物质污染等优点。

5. 使用新材料,加强保温设计:

保温材料性能好,可以减少能量损失,提高设备的使用性能。一般设计用100毫米的保温层就可以了,我们为了加强保温效果、保温层增加到200毫米,并使用了节能效果比较好的岩棉和硅酸铝纤维毯。

由于保温性能好,克服了催化燃烧装置只适用于连续生产的缺点。本机在停机12小时以内只需补充少量热量即可直接起动。

6. 废气浓度控制在爆炸下限10%左右运转。

经测试分析表明,废气的可燃组分含量比较低,要想不用补充能量维持运转,必须尽量收集挥发掉的溶剂。为此,我们加了一个废气收集罩。经实践表明,效果良好。经130小时测试统计,废气中可燃组分析合为4.6克/米³甲苯。相当于9.6%LEL。符合催化燃烧典型的工艺流程设计。

三、 试验情况

1. 试验室小测和现场小试:

为了确定催化剂的参数,中国科学院环化所的同志在实验室分别用甲苯、丁醇、醋酸丁酯、环己酮等试剂对催化剂进行了单项小试,实验结果表明:当有机物浓度为3.99毫克/米³空速为10000时⁻¹,预热温度在260°C以上,有机物去除率为99%。

1981年12月中旬,我们到现场共进行X-13、钯、霍加拉特等十种不同催化剂试验,催化床催化剂的装载量为20毫升左右,空间速度为15000时⁻¹。试验结果表明:X-13型贱金属催化剂和钯蜂窝催化剂试验结果完全相同,当予热废气入口处为380°C,升温为60°C,净化率均在95%以上。说明贱金属催化剂性能良好,是完全可以处理印铁废气的,处理效果和贵金属钯基本相同。

2. 节能设计的方案试验:

试验流程和测试流程如图1所示,风机从烟囱中抽取“214涂料”产生的废气,增压后鼓入阻火器,经过滤器将灰尘和粘性物质滤除,较纯净的废气通过换热器升温至220—300°C进入催化床,废气中的有机物与氧在催化剂的作用下发生燃烧反应,生成二氧化碳和水,同时放出燃烧热,将净化器加热升温到500°C左右。我们利用这些余热通过换热器将待处理的废气加热,然后排空。

启动时,我们用2块2.5千瓦远红外加热器对催化床进行直接加热,当催化剂温度升到260—300°C,即开动风机送进废气,经测试观察表明,催化床温度先下降几十度以后即慢慢上升,最后升到500°C左右。催化床工作正常后,热废气进入换热器,换热器也开始工作。此时,即可以关掉加热器,靠催化燃烧本身产生的热量来维持装置的热平衡。

方案试验表明:加热催化床启动是可行的。靠自热维持运转也是可以实现的。

3. 远红外加热器的试验:

远红外加热器能否加热催化剂,在使用中对催化剂有没有不良的影响,理论计算和实际使用效果有多大出入?这些是我们在试验中需要解决的问题。

远红外加热器加热催化剂的试验,共运行了500多个小时,没有发现有不良的影响,理论计算催化床所需的电功率2.2千瓦。而远红外辐射功率为2千瓦,实际升温时间为1小时,理论计算结果和实际应用基本上符合。

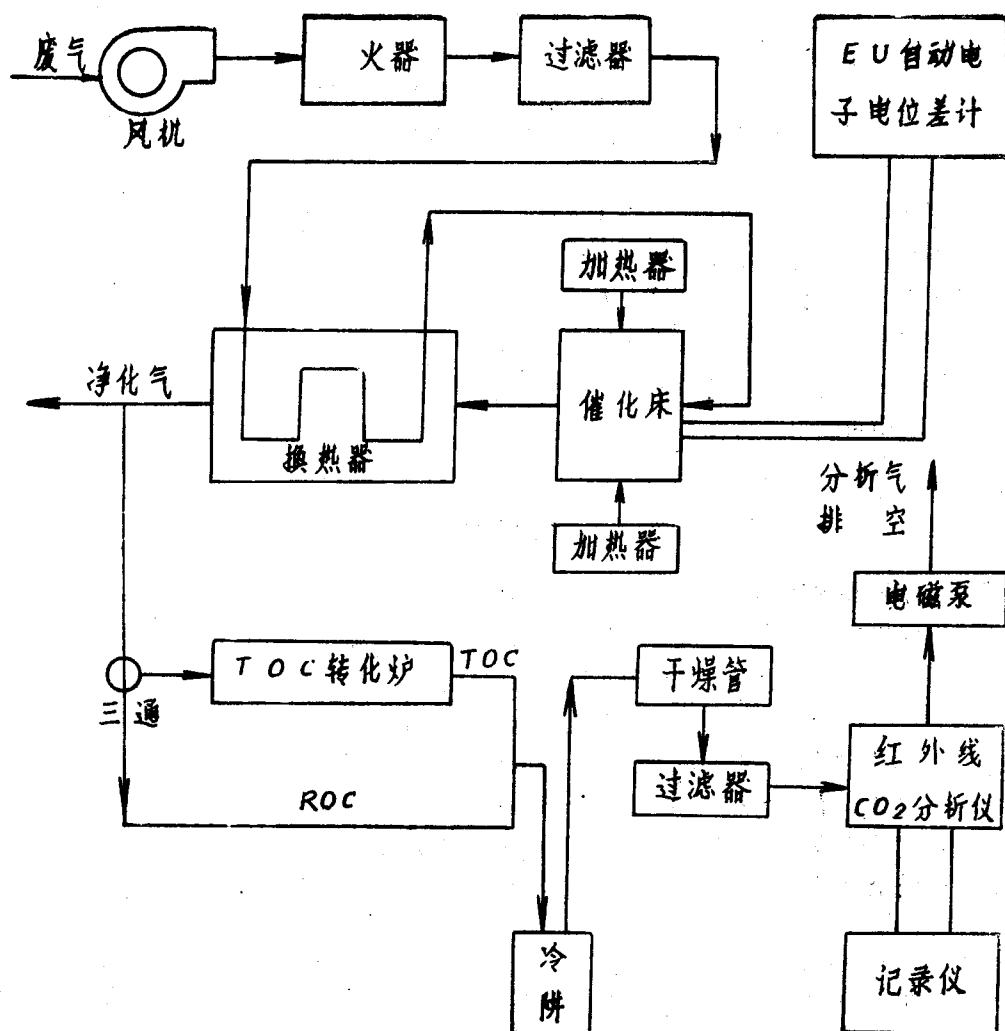


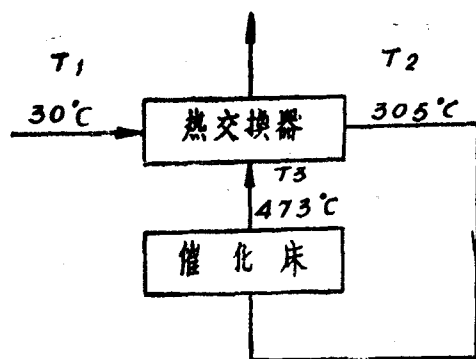
图1 实验装置和测示流程图

4. 热交换器的试验:

热交换器是回收能量的一个重要部件, 换热器的热交换效率高, 直接影响到能源的消耗。因此, 热效率的大小甚为重要。换热器的试验其目的是让换热器在各种不同条件下工作, 以找到提高换热器换热效率的一种设计途径, 并尽量减小换热器的换热面积。经过 $0.4 \sim 1 \text{ m}^2$ 二十组试验, 0.4 m^2 试验组热效率最佳, 其测示数据如表1所示。

表1 0.4 m^2 试验组的热效率

测 点	$t_{\text{进}}$	$t_{\text{出}}$	$T_{\text{进}}$	热效率 η
1	30°C	300°C	466°C	62.0%
2	30°C	305°C	473°C	62.1%
3	30°C	314°C	494°C	61.2%



$$\text{热效率} \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_1} = 62.1\%$$

图 热交换器流程图

下面表 2 为 0.9 米² 热交换器热效率试验，统计数据算术平均值：

算术平均值：
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = 52.4\%$$

由贝塞尔公式算出相准差：
$$\delta \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1) \right]^{\frac{1}{2}} = 3.1$$

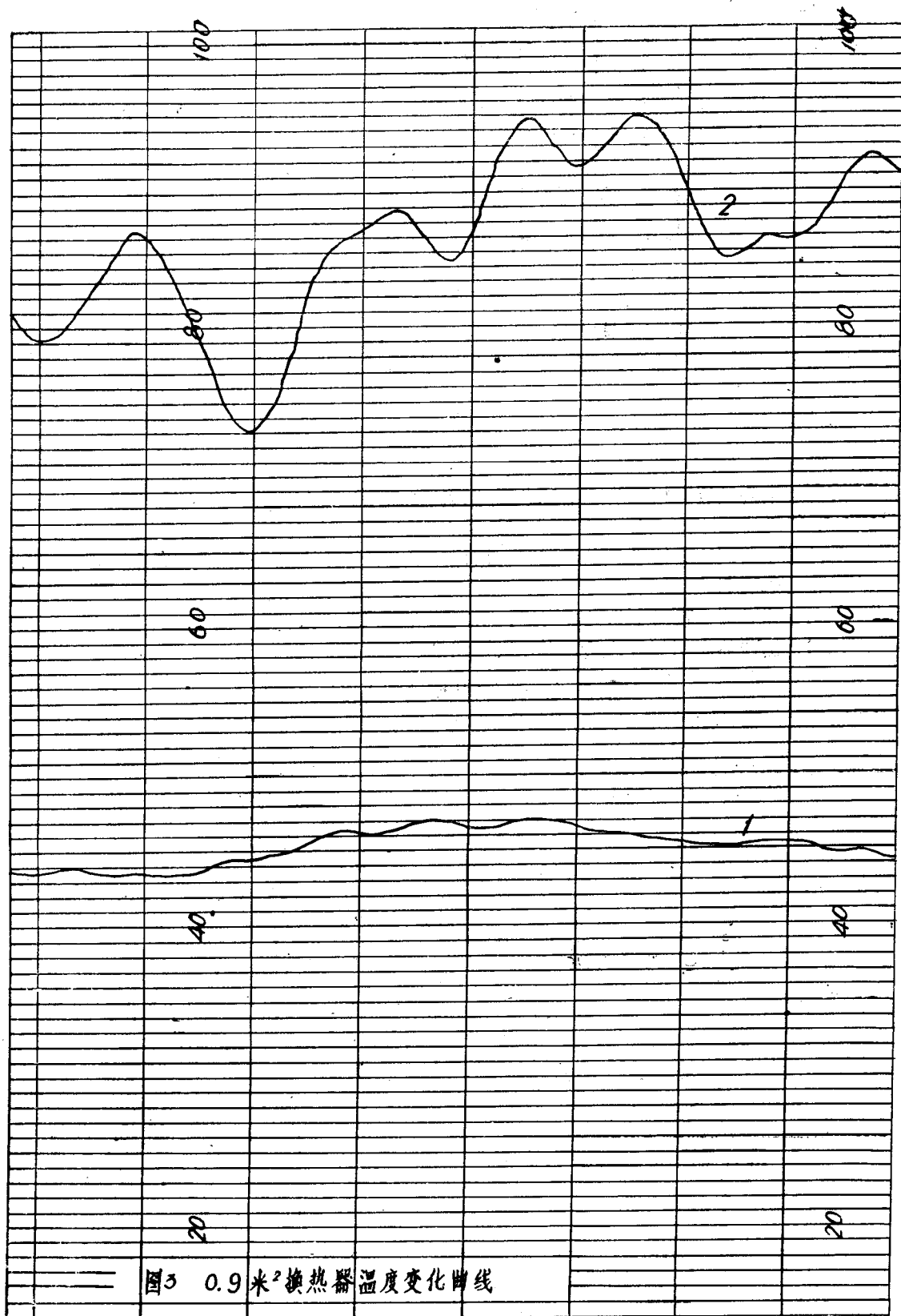
由贝塞尔公式计算结果可以得到以下结论：热交换器大部分换热效率在 49—56% 之间。试验结果表明：

- (1) 列管式热交换器如果设计得好，可以获得 53% 左右的换热效率。
- (2) 全衡传热面积和传热系数可以设计出最经济的换热图。

表 2 0.9 米² 传热面积热交换器热效率

测 点	t _进 (°C)	t _出 (°C)	T _进 (°C)	热效率 η (%)
1	38	246	424	54
2	"	246	457	50
3	"	251	461	50
4	"	238	439	50
5	"	241	415	54
6	"	243	449	50
7	"	245	383	60
8	"	253	448	52
9	"	257	451	53
10	"	257	468	51
平均值				52.4%

下面图 3 为 0.9 米² 传热面积的热交换器温度变化曲线。最下面 1 点为 30°C 废气经过热交换器升温到 t_出 的温度，上面 2 点为经催化床升温后的温度，即 T_进 温度。



5. 印铁废气净化率试验:

为了对贱金属催化剂有一个更好的了解,我们同时用蜂窝钯对相同的气体作了500个小时的试验,试验结果表明:钯和贱金属催化剂均能净化印铁废气。为了对贵金属钯的试验和贱金属催化剂82521—1有一个统一的了解,现将其性能列表如下:

表 3 82521—1与蜂窝钯性能对比

项 目	类 别	82521—1	蜂 窝 钯
平均净化率		97.6%	96.6%
起 燃 点		220°C	260°C
空 速		5000~20000时 ⁻¹	2000~12000时 ⁻¹
予热温度		210°C~250°C	260~300°C
电加热器		5 千瓦	5 千瓦
过滤器		不要	要
阻火器		无	有
换热器		有	热效率50%左右
运转能源		要补充	不要补充

试验结果表明:贱金属催化剂82521—1的起燃点比贵金属钯低40°C左右,净化率略高于钯的只要热交换器设计得当,试验表明,可以维持自热运转。

图4为EU自动电子电位差计记录下二套试验设备的运转情况。催化前温度曲线1点和5点基本上重合,2点为钯催化后升温曲线,比较平稳。6点为82521—1催化后升温曲线,温度变化较大,说明对废气浓度比较敏感。

6. 所用仪器设备:

- | | |
|---------------------------|---------------|
| (1) 红外CO ₂ 分析仪 | (2) 记录仪 |
| (3) 总有机碳TOC转化炉 | (4) 氯化钙干燥管 |
| (5) 过滤器 | (6) 电磁泵 |
| (7) L形管压力计 | (8) 毕托管 |
| (9) EU自动电子电位差计 | (10) 303电位差计 |
| (11) 高温毫伏表 | (12) 可调变压器 |
| (13) 大气采样器 | (14) 万用电表 |
| (15) 热电偶 | (16) 流量计 |
| (17) 气相色谱 | (18) 色谱—质谱联用仪 |
| (19) 光电分光光度表 | (20) 激光测污仪 |
| (21) 热球风速仪 | |

四、“C—1型催化燃烧装置”运转情况:

1、设备治理工艺流程:

设备治理工艺流程如图5所示,分四个系统:

(1) 主流程系统:

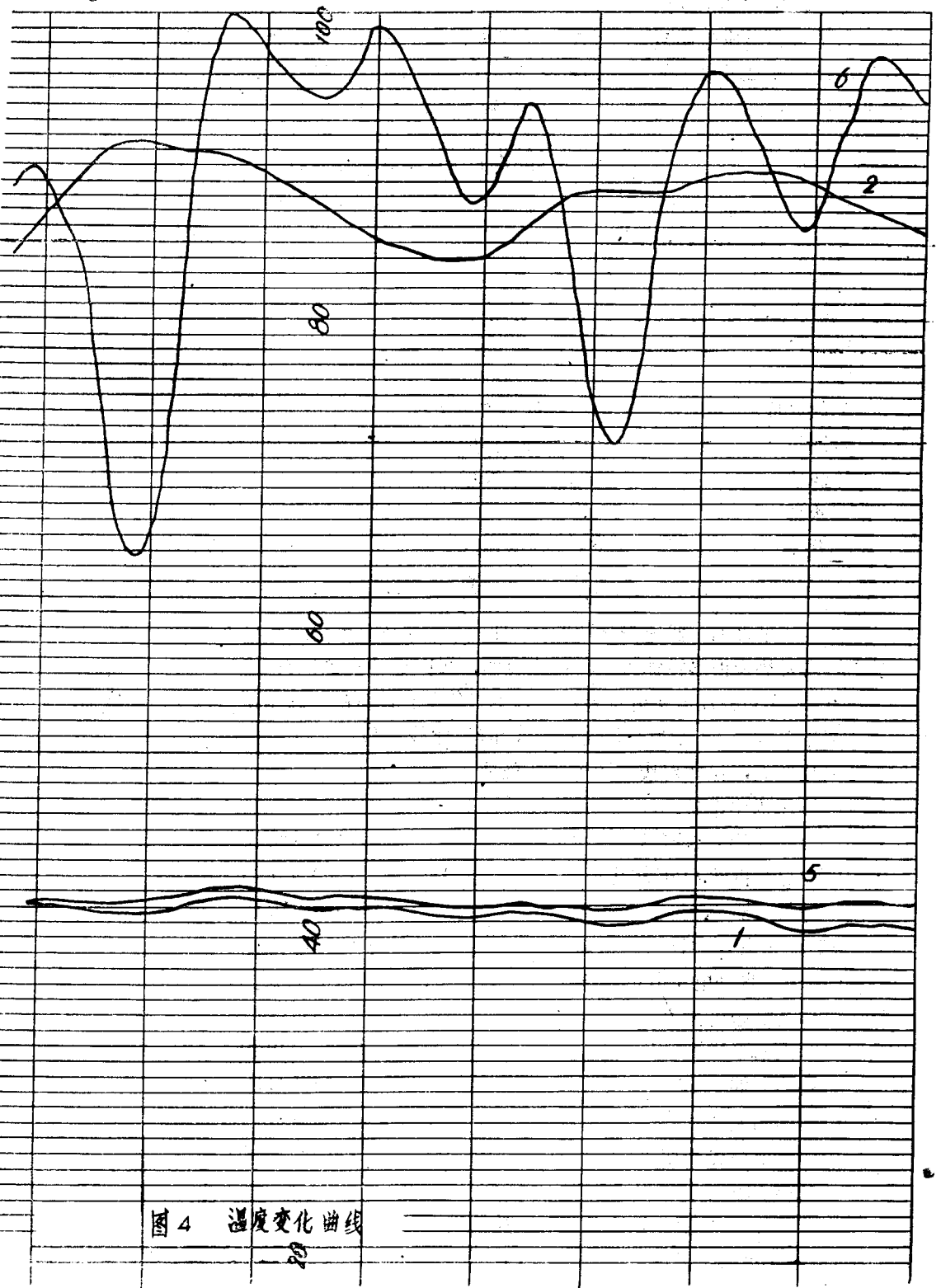


图4 温度变化曲线

废气→电动蝶阀→过滤器→阻火器→主风机→热交换器→远红外加热器→催化床→防爆装置→热交换器→排空。

100°C左右的废气，经过热交换器加热后升温到220—350°C，以利于催化燃烧顺利进行，保证净化率为95%以上。

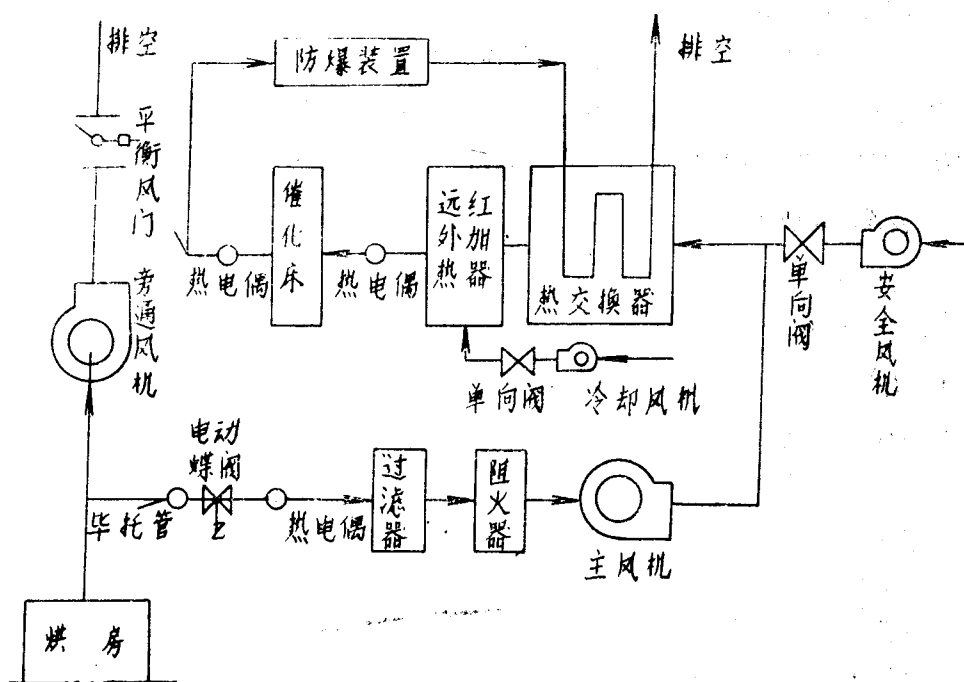


图5 催化燃烧装置流程图

(2)安全系统:

安全系统由安全风机和单向阀组成。

安全风机→单向阀→热交换器→催化床→防爆装置→热交换器→排空。

催化燃烧后的废气温度达到 550°C 时，安全风机自动打开，吹入冷空气，冷却并稀释被处理废气中的有机物浓度，使催化床降温，达到保护催化剂的目的。启动前和停机后自动清扫废气可以保护设备，防止爆炸。

(3)旁通系统:

旁通系统由旁通风机和平衡风门组成。

废气→旁通风机→平衡风门→排空。

当主系统停机或有故障时，旁路自动打开，废气直接排空。

(4)启动冷却系统:

本系统由冷风机和单向阀组成。

冷却风机→单向阀→远红外加热器→热交换器→排空。

当设备首次启动或每周第一次启动，远红外加热器打开予热设备。为了延长远红外加热器使用寿命，冷却风机将新鲜的冷空气鼓入设备中，改善远红外加热器的使用环境。

2、工业装置的设计参数:

处理气量: $3000\sim 5000\text{米}^3/\text{时}$

净化率: 95%以上

予热电功率: 90千瓦

催化剂用量: 0.4米^3

催前温度: $220\sim 300^{\circ}\text{C}$

催化床温度: $<600^{\circ}\text{C}$

主风机功率: 7.5千瓦

安全风机功率: 1.5千瓦

处理有毒气体浓度: 2000PPM以下。

3、214内涂料废气的净化率:

(1)贱金属催化剂83922在工业生产装置上，从83年12月10日~84年1月2日，共进行了130小时的测试，其治理结果是：总有机碳平均净化率在99%左右，用光电分光光度计测得净化气甲苯平均排放浓度在6毫克/米³左右，净化率也在99%以上，净化气的含尘量小于车间空气的含尘量。

(2)经过700小时运转后的净化率

经130小时统计，有机溶剂平均含量为4.6克/米³甲苯在废气中含量的平均值为1804毫克/米³，故测试结果表明：对甲苯的平均净化率在99%以上。

表 4 净化气中甲苯的含量

采样日期	项 目	采样时间 (分)	流 速 (升/分)	取 样 量 (升)	甲苯含量 (毫克/米 ³)	备 注
11月1日		"	"	"	13.51	
"		"	"	"	2.08	
"		"	"	"	7.97	
"		"	"	"	13.86	
11月2日		"	"	"	12.56	
"		"	"	"	17.32	
"		"	"	"	10.83	
"		"	"	"	6.5	
11月3日		"	"	"	18.01	
"		"	"	"	25.98	
"		"	"	"	22.86	
					$\bar{\Sigma} = 13.77$	

(3) 经过700小时运转后, 气相色谱分析情况:

图7为甲苯标样及样品色谱图, 从图中可以计算出气样中的甲苯含量。

我们用大气采样器采样2升, 用6毫升CS₂为反洗液, 图7左边为含有10.2微克/升 甲苯标样的色谱图, 其峰高为7.5厘米。图7右边为气样色谱图, 峰高为10.2厘米。气样含有甲苯的浓度C为:

$$C_1 = \frac{10.2 - 7.5}{7.5} \times 10.2 = 3.67 \text{ 微克/升}$$

C₁—样品甲苯浓度

$$C = \frac{3.67 \times 6}{2} = 110.0 \text{ 毫克/米}^3$$

表 5 气相色谱分析结果

项 目	催前温度 (°C)	催后温度 (°C)	采 样 量 (升)	甲苯含量 (毫克/米 ³)
1	350	480	2	7.3
2	"	"	"	9.2
3	320	440	"	12.2
4	350	480	"	11.0

从气相色谱分析的结果可以看出, 净化气的平均净化率在99%以上, 由色谱峰得知, 除甲苯峰以外均未发现其他峰形, 说明对其他有机溶剂的净化基本上达到100%。

(4) 色谱质谱联用仪测定的结果

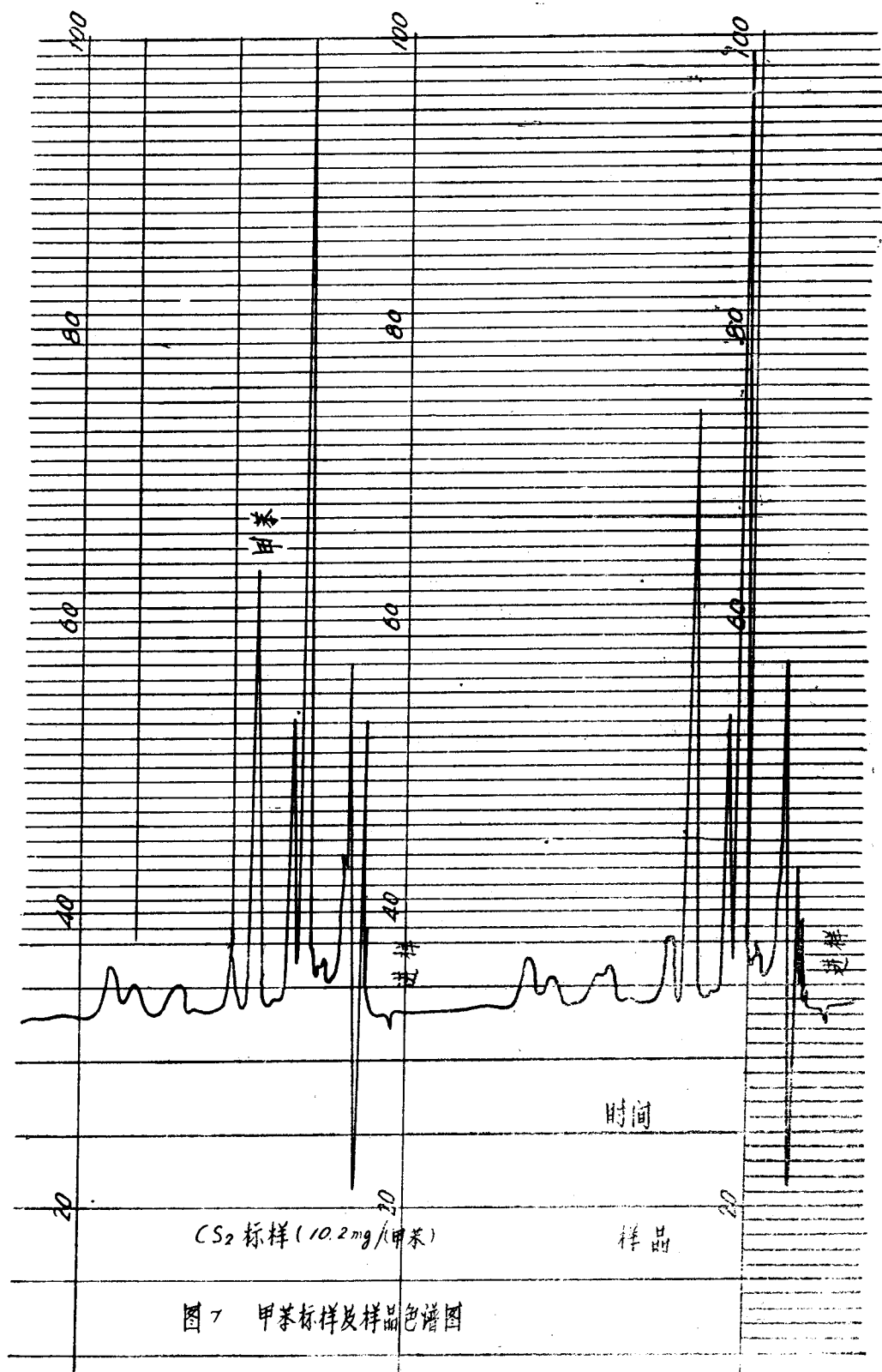


图7 甲苯标样及样品色谱图

抽样未经净化的废气，经色谱质谱联用仪测定，废气的再现总离子色谱图如图8所示。
图中标的符号：

- | | |
|---------|-------|
| 1—环己酮； | 2—丁醇； |
| 3—醋酸丁酯； | 4—甲苯； |
| 5—二硫化碳。 | |

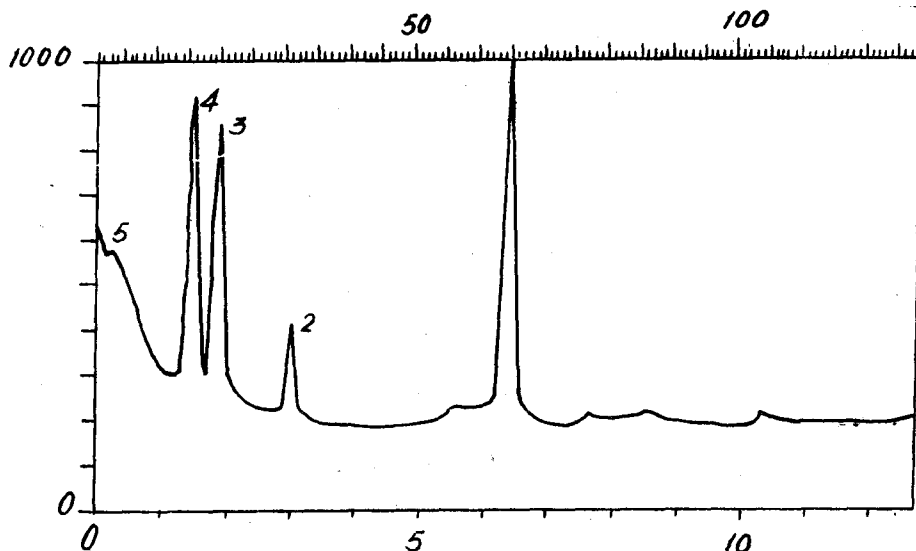


图8 废气的再现总离子色谱图

以下各图均用同一符号相记，不再列出。

图9采样气样浓度为废气的12倍，从图中同样可以看出，除甲苯峰以外，环己酮、丁醇、醋酸丁酯均未出现。

10为贵金属钯净化气的再现总离子色谱图，图中采样气体浓度为废气的12倍。从图中可以看出甲苯最难净化。

〔注：图10为钯中试的图表〕

(5) 测试以来的总结：

平均催前温度：275°C；

平均催后温度：396°C；

平均净化气温度：208°C；

平均总有机碳：0.803%CO₂；

平均总有机碳净化率：99.5%；

烘房排气平均甲苯浓度：1860毫克/米³；

甲苯平均净化率：98.7%

净化气甲苯平均排放浓度：23.7毫克/米³。

4、印铁车间不同采样点的分析结果：

车间内挥发的有机溶剂含有甲苯、丁醇、醋酸、丁酯和环己酮等，其中甲苯最高允许浓度为100毫克/米³，丁醇最高允许浓度为200毫克/米³，醋酸丁酯为300毫克/米³，环己酮为50毫克/米³。根据有机溶剂配料比例(指214内涂料)甲苯含量最高，只要甲苯的含量能够达

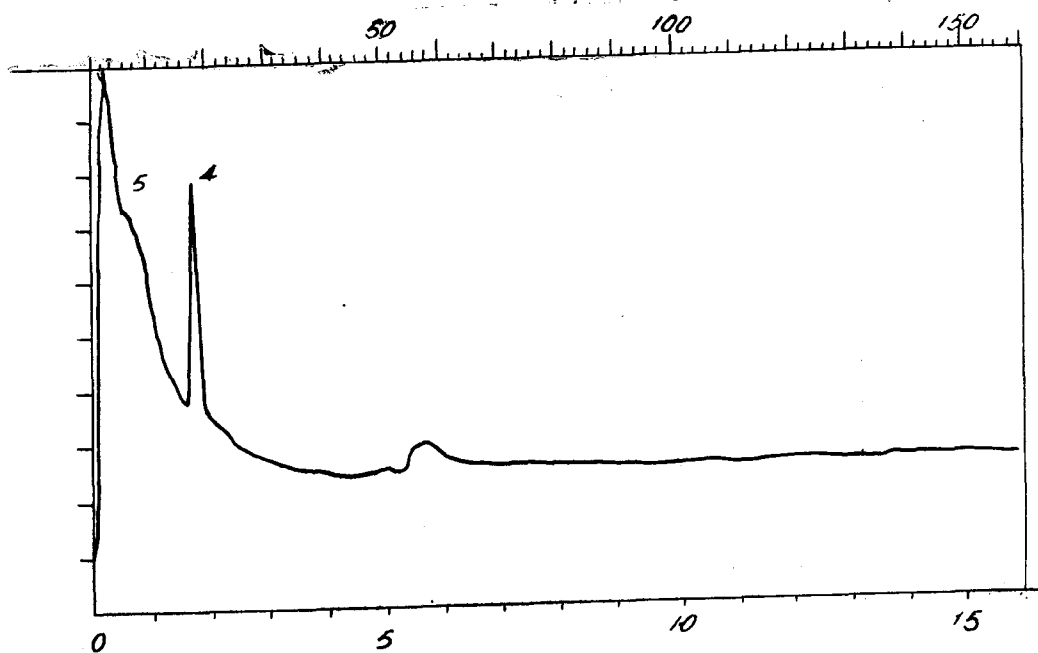


图9 82521-1净化气的再现总离子色谱图

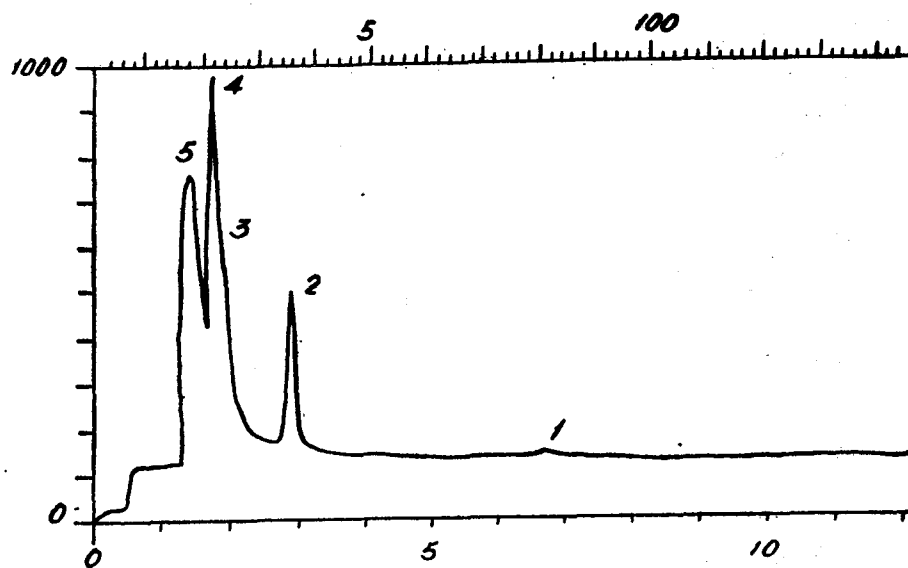


图10 净化气的再现总离子色谱图

到车间卫生标准，其余各项均能达标。现将印铁车间不同采样点分析结果列表如下：

从测试结果表明，治理后的车间操作岗位和车间的其他地方，均已符合国家规定的劳动卫生标准。