

粉料粘附法净化沥青烟实验研究

Experimental Research on the Cleaning
Method of Using Powders to Adhere -
Adsorb Asphalt Smoke

胡鉴仲 张延芬 刘芳 刘梅

目 录

摘 要	1 3
一、前 言	7
二、理论分析与试验设计	1 0
1. 净化机理的理论分析	1 0
2. 确定影响净化效率的主要因素	1 5
3. 正交试验设计	1 7
三、试验装置及操作	1 9
1. 试验装置	1 9
2. 各因子水平控制及操作方法	2 2
3. 采 样	3 1
四、试验结果及数据分析	3 5
1. 试验结果	3 5
2. 数据分析	3 5
3. 净化系统设计建议参数	4 3
五、结 论	4 4
六、存在的问题	4 5
七、结 语	4 5
八、参考文献	4 6
九、附 录	4 8

附录 1	粉料特性试验数据	4 8
附录 2	试验数据	4 9
附录 3	沥青浓度与荧光强度标准曲线	5 5
附录 4	粉料比表面积测定数据	5 6
附录 5	连续流动法测粉料比表面积 B · E · T 图	6 3

随着现代工业的发展,沥青的应用日益广泛,但在生产过程中产生的沥青烟给环境及人的健康也带来严重危害。因此,防止沥青烟的污染,寻求一种简便、经济、有效的净化方法已成为国内外工程技术界共同关注的课题。

本文对粉料粘附法进行了理论探讨,通过对其净化机理的理论分析作出试验设计。并选用高铝矾土、碳素球磨粉和三氧化二铝三种粉料进行正交试验,通过试验分别得出三种粉料在不同沥青烟浓度、粉料浓度和粘附时间的条件下与净化效率的关系,提出了合理的设计参数。理论分析和试验结果表明:

1. 用粉料粘附法净化沥青烟的机理是:与粉料同时进入管道的沥青烟,其中以颗粒形态存在的焦油微粒由于惯性碰撞、扩散和截留的综合作用,粘着在粉料上。扩散和截留影响很小,惯性碰撞起主要作用。以气相存在的蒸气分子由于与粉料表面分子相互吸引,进入粉料孔隙后被吸附,对主要以颗粒物形态存在的焦油沥青烟,吸附作用微乎其微。

2 沥青烟浓度对净化效率影响很小,粉料浓度和粘附时间起主要作用。

3 粉料浓度越大、粘附时间越长,净化效率越高。

4 三种粉料对沥青烟的净化都非常有效。在试验范围内,其平均净化效率在99.70%以上。

ABSTRACT

With the development of modern industry, asphalt is widely used day and day. But the asphalt smoke produced in industry harms the environment and people's health seriously. So, it is a question for study that has been followed with interest by engineering circles at home and abroad to prevent the pollution of asphalt smoke and to research a simple, economical, efficacious remove method.

This thesis probed into the theory studies of the remove method using powders to adhere-adsorb asphalt smoke, and after the theory studies, did the experimental design. The perpendicular test method was used. After the test, it gave the relationship between the efficiency and the asphalt concentration, powder concentration, adhesion-adsorption time. Three kinds of powder were used separately. They are: alumina, cement, carbon black, oxide of alumina. The reasonable design parameters were given too.

The conclusions were taken as the following:

1. The removing mechanisms are: the asphalt smoke and powders enter into the pipeline at the same time. The tar particles in the asphalt smoke that state in particulate are adhered to the powders as the effect of inertial impaction, diffusion and interception. Inertial impaction plays a main role. The vapour molecules in the asphalt smoke that state in gaseous and the molecules on the powder surface have mutual attraction. After enter the pores of the powders, the vapour molecules are adsorbed. As the asphalt smoke mainly exists in particulate state, the adsorption is next to nothing.

2. The concentration of asphalt smoke almost does not affect the efficiency. The main effect to the efficiency is the powder concentration and the adhesion-adsorption time

3. The efficiency is in proportion to the powder concentration and adhesion-adsorption

time.

4. The three kinds of Powder are all effications in the remove method. The average efficiency is over 99.70%.

一、前 言

沥青是成份非常复杂的碳氢化合物，有天然沥青、焦油沥青和石油沥青之分。焦油或石油沥青是煤焦油或石油分馏后的残留物。沥青是筑路、防水、防腐工程的基本材料；它又作为特殊要求的粘结剂、润滑剂、热浇注隔离剂，而用于碳素、电碳、耐火材料、铸造、轧钢、炼铝和炼钢等工业。

几种沥青中，焦油沥青的毒性最大，故本文以它为研究对象。它是由上千种多环芳烃(PAH)单体化合物以及少量高分子似的碳黑物质所组成的低共熔混合物。因而，它具有热塑特性：常温下可以是固态或半固态；加温后可以是液态；高温下可以裂解而产生某些气态物质。

根据软化点的不同，工业上有三种规格的沥青：(1) 软化点为25—55℃的软沥青；(2) 软化点为55—75℃的中温沥青；(3) 软化点高于75℃的高温沥青。

各种沥青作业，如破碎、运输、溶化、热拌、浇注、涂敷等等，使操作工人接触了沥青粉尘与烟雾而受到毒害。

焦油沥青的主要成份是PAH。众所周知，PAH是致癌物质（含有以苯并A芘-BaP为代表的一些强致癌物），它存在于作业环境空气中的灰尘、蒸汽和气溶胶中，它是沥青作业工人肺癌高发的最主要原因。此外，由于存在葱、菲、吡啶、吡啶、咪唑、呋喃等光感性物质，因而使接触部位在阳光照射下，发生敏感性皮炎；由于刺激粘膜，造成结膜炎、鼻炎、咽炎、支气管炎等疾病的发生。

我国尚未制定作业环境P A H卫生标准，欧美国家是以B S O (苯可溶物)浓度评价P A H污染水平：美国、加拿大规定岗位B S O允许浓度为 0.15 mg/m^3 ；奥大利亚、比利时等国家规定为 0.2 mg/m^3 。苏联以B a P浓度评价P A H污染水平，规定岗位B a P允许浓度为 $15 \mu\text{g}/100 \text{ m}^3$ 。我所于1985年对吉林炭素厂检测表明，全厂接触沥青岗位，煅烧炉、石墨化岗位的B S O平均浓度为 $0.91-3.46 \text{ mg/m}^3$ (共114个样品)，与国外标准相比，平均超标约5—20倍；其中沥青库与煅烧炉顶等岗位(22个样品)的B S O平均浓度为 $4.17-9.97 \text{ mg/m}^3$ ，则平均超标约25—50倍。如吉林炭素厂的P A H污染情况，在国内的焦化厂、沥青混凝土厂、油毡厂、铸管厂、炼钢炉衬车间等部门是普遍存在的，这充分说明，P A H对作业环境的污染是相当严重的。因此，许多沥青作业工厂均因缺乏净化手段，工艺过程中产生的沥青烟气直接排入大气，造成大气环境的严重污染。

工业发达国家致力于沥青烟为主的控制与净化已取得较好的成效；我国从七十年代末也开始这方面的工作。通常使用以下几种净化法。

〔燃烧法〕 沥青烟通过 790°C 以上的高温炉焚烧，其中的烃类在高温下分解、氧化生成 H_2O 和 CO_2 ，消除了污染并获得热能。据对烃类反应动力学的研究，在此温度下，只要有0.5秒钟的停留时间就能使碳氢化合物完全分解、燃烧、净化效率是很高的。但燃烧法只适合于小气量高浓度沥青烟，否则过度消耗辅助燃料在经济上不可行，而工业上经常遇到的是大气量低浓度沥青烟，

所以，燃烧法应用不了。

〔洗涤法〕 用水或洗油、柴油等洗除烟气中的沥青成份。此法的处理设备较简单，但净化效率低，一般是80%左右，并存在污水处理和污油再生问题。

〔电捕法〕 焦油微粒通过高压静电场，在电场力作用下，使焦油微粒沉积在极板上，达到净化目的。这是传统的脱除煤气或气体中的焦油雾滴的方法，有湿电捕与干电捕两种设备。干电捕只能捕捉冷凝焦油雾滴，对气态成份不起作用。国内炭素焙烧炉的沥青烟气净化多采用干电捕。如上海炭素厂、吉林炭素厂等，净化效率为77%—96.5%。干电捕不适合于含尘量大的沥青烟气净化，因为引起极板结疤，清理十分困难。

〔粉料粘附法〕 这是七十年代推出的净化方法。对于沥青烟气，因由液相颗粒物焦油雾与气相成份所组成，故我们定义为粘附法，即粘着与吸附并存的净化方法。此法，利用氧化铝、炭素、活性白土或其它粉料为粘附剂；以沸腾床、流动床或密相输送管道为粘附反应装置。焦油雾通过碰撞、拦截、扩散等捕集机理，粘着在捕集体——粉料上；气相成份则以范德华力等因素吸附在粉料表面和内部孔隙中。此法盛行于铝工业，即以炼铝原料 Al_2O_3 ，粘附电解槽逸出的沥青烟气和HF。粘附后的 Al_2O_3 ，返回电解槽构成闭路循环。国内于1979年由冶金部鞍山焦化耐火材料研究设计院，将此法应用于焦油白云石搅拌机的沥青烟净化，在武钢耐火厂炉衬车间获得成功，净化效率达到99%以上。

我们比较了以上四种净化方法，认为粉料粘附法的装置简单、净化效率高，适应范围较广，是很有前途的净化方法。为此，我们

与鞍山焦耐院合作，于1984年设计和安装一套“粉料粘附法净化沥青烟试验装置”，以求获得实用设计参数。经1985年初步试验表明，原设计的定量发烟装置不能正常工作，试验因此中断一年之久，1987年完善了试验装置。并吸收北京经济学院研究生刘芳参加试验，共同完成了这项工作。

二、理论分析与试验设计

1. 净化机理的理论分析

对于这种净化方式，国内一些资料曾作过介绍。目前通常采用的名称为“粉料吸附法净化沥青烟”。在讨论净化机理时，大都认为以超微孔结构形成的多孔隙固体具有很大的内部表面积，流体能够渗透到其孔隙内，在与很大的表面积接触时，便被吸附。

这种吸附实际上是物理吸附。而物理吸附是作为吸附剂的固体分子和吸附质（被吸附到表面的物质）分子之间由于存在吸引力而相互吸引的结果。例如，当固体和气体分子之间的吸引力比气体本身分子之间的吸引力大时，即使气体的压力可能低于与其温度对应的饱和蒸气压，气体也会在固体表面冷凝。吸附质不渗入固体的晶格内，也不溶解于晶格，而是全部留在表面。然而，如果固体是高度疏松的，含有许多小毛细管，那么，吸附质在把固体“润湿”时，就会渗入这些孔隙中。而我们所要净化的沥青烟是焦油沥青在加热过程中挥发和分解所形成的液珠和蒸气。前者以颗粒物形态存在，其粒径范围为 $0.01 - 1 \mu m$ 〔5〕。后者则构成沥青烟的气

相成分。蒸气分子与粉料表面分子之间在吸引力作用下发生的吸附现象只对这部分气相成分起作用。由于吸附效应，蒸气分子可进入粉料内部孔隙，而得到净化。但对焦油沥青来说，在加热过程中所产生的是以液珠为主的焦油微粒，其粒径范围为 $0.01 - 1 \mu m$ 。即使孔径较大的多孔隙吸附剂，其孔径也不过几百埃，由于“位阻效应”，焦油粒子不易进入比其最小直径还要小的微孔。所以对主要以颗粒物形态存在的焦油沥青烟，吸附作用是微乎其微。因此，我们认为用“吸附”来解释这种净化机理是不全面的。

当焦油微粒被送入管道后，以一定速度随气流流动。当它们与同时加入管道中的粉料相遇时，由于惯性碰撞、扩散、截留、重力、静电等效应的综合作用，而粘着在粉料上。

由于沥青烟中焦油微粒的粒径很小，故重力沉降对净化效率的影响极微。微粒带电情况相当复杂，且其作用也不大，因此对这二种机理不予考虑。

综上所述，本文在讨论该净化机理时，全部采用“粘附”一词，取其“粘着”与“吸附”之意。

由于焦油沥青烟中焦油微粒为主要成分，而且所用粉料不是比表面相当大的、具有高度疏松结构的吸附剂，其吸附作用不十分显著。因此，我们认为在净化过程中，粘着作用（惯性碰撞、扩散、截留的综合作用）是主要净化机理。试验数据表明，试验中所用三种粉料的比表面积相差很大（见附录1），而它们的平均净化效率相差无几（见附录2），这也说明吸附在净化中不起主要作用。因此，我们着重从粘着作用入手，对其净化机理作出定性和定量分析。

由于惯性碰撞、扩散、截留的综合作用，焦油微粒粘着在粉料

颗粒上。首先假定焦油微粒与粉料颗粒的每一次接触都导致焦油微粒从气流中分离出来。因此可将单一捕集体（粉料颗粒）的捕集效率 η_{Ti} 定义为：在该捕集体所包含的范围内所有与其接触的焦油微粒与焦油总微粒数的百分比。

本试验研究选用高铝矾土、碳素球磨粉、三氧化二铝三种粉料作为捕集体。从这三种粉料的特性可得（见附录1），高铝矾土、三氧化二铝的中位粒径 d_{p50} 约为 $10\mu m$ 左右。为简化计算，便于说明问题，在进行单一捕集体效率计算中认为捕集体粒径为 $10\mu m$ 。因为这一计算旨在说明捕集体对不同粒径焦油微粒的捕集效率，以及各机理对不同粒径微粒的作用程度。

对于不同粒径捕集体，由于惯性碰撞、扩散、截留机理综合作用的总捕集效率 η_{Ti} 可以下式表达。

$$\eta_{Ti} = 1 - (1 - \eta_I)(1 - \eta_D)(1 - \eta_R) \dots\dots (1)$$

式中：

η_{Ti} ——粒径 d_{pi} 单一捕集体的总捕集效率；

η_I ——该捕集体的惯性碰撞捕集效率；

η_D ——该捕集体的扩散捕集效率；

η_R ——该捕集体的截留捕集效率。

以捕集体 d_{p50} 为 $10\mu m$ 的假定下，算出该捕集体对不同焦油微粒 d_p 的总捕集效率 η_{Ti} 值如表1。

表1 $dp_{50}=10\mu m$ 的捕集体对不同焦油微粒(dp)的 η_{Ti} 值

$dp(\mu m)$	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	计算式根据
η_I	0.083	0.405	0.43	0.96	0.99	Langmuir氏
η_D	3.28×10^{-2}	4.08×10^{-3}	1.18×10^{-3}	2.37×10^{-4}	1.36×10^{-5}	Crawford氏
η_R	1.5×10^{-6}	3.75×10^{-5}	1.5×10^{-4}	3.75×10^{-3}	1.5×10^{-2}	Fuchs 氏
η_{Ti}	0.113	0.407	0.43	0.96	0.99	(1) 式

本文有关 η_{Ti} 值的理论计算部分另见刘芳同志硕士毕业论文〔17〕。

从表1可以看出，在粉料粘附法净化沥青烟的过程中，起决定作用的是惯性碰撞，对微细的焦油微粒、扩散、截留也起一些作用，但作用不大。

以上计算仅是单一捕集体对微粒的捕集效率，而实际上是用一系列捕集体来捕集微粒，所以试验得到的捕集效率（净化效率）要高于理论计算值。

除此以外焦油微粒的凝并现象也会增进捕集效率。虽然凝并作用不是一种直接的捕集机理，但通过凝并作用可使微小粒子凝并增大，有助于捕集和分离。

由于微粒的扩散，导致了微粒在相互接触中的粘着和熔合。此过程称为微粒的热凝并。在凝并理论中，一般假设微粒间每一次接触都导致凝并。微粒的凝并使微粒大小发生改变，从而增大了微粒粒径，使捕集效率有所提高。

George M. Hidy 从扩散运动凝并的动力学及 Fick 第一定律出发，给出了二粒子间的凝并公式：

$$\frac{d_n}{d_t} = \frac{RTS}{6VN} \cdot \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 \cdot r_2} \cdot C \quad (2)$$

对 n 积分得：

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \frac{RTS}{6\sqrt{N}} \cdot \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 \cdot r_2} C \cdot t \quad (3)$$

式中: n —— t 时刻微粒粒数浓度, 个/米³。

n_0 ——初始时刻微粒粒数浓度, 个/米³。

R ——气体常数, $kg \cdot m / mol \cdot K$;

T ——气体温度, $^{\circ}K$;

S ——常数, 为2;

$\sqrt{N}$ ——气体运动粘滞系数, m^2 / s ;

N ——Avogadro 数;

$r_1 \cdot r_2$ ——二凝并微粒半径, m ;

C ——Cunningham 修正系数;

t ——凝并时间, 秒。

由上式, 可分析影响凝并的各主要因素, 这对进行试验设计有着十分重要的意义。

2 确定影响净化效率的主要因素

要进行试验研究, 在进行试验设计中, 首先要找出影响指标 (净化效率) 的主要因素。

根据单一捕集体对某一粒径微粒的收集效率定义, 每一捕集体单位时间内所捕获的微粒数为:

$$N = \eta_{Ti} U n_i \pi d_c^2 / 4 \quad (4)$$

式中：

U ——捕集体与焦油微粒相对运动速度， m/s ；

n_i ——某一粒径微粒粒数浓度，个/ m^3 ；

d_c ——捕集体粒径， μm 。

设捕集体在管道系统内运动时间为 t ，在整个粘附过程中，每一捕集体捕集的沥青烟焦油微粒个数为：

$$N_t = (\eta_{Ti} U n_i \pi d_c^2 / 4) t \quad (5)$$

设在某一断面焦油微粒均匀分布，捕集体个数一定，为 M ，则此断面上捕集体对微粒的捕集效率为：

$$\begin{aligned} \eta_i &= \frac{ (M \eta_{Ti} U n_i \pi d_c^2 / 4) \cdot t }{ n_i } \\ &= (M \eta_{Ti} U \pi d_c^2 / 4) \cdot t \end{aligned} \quad (6)$$

在式(6)中， η_{Ti} 、 d_c 、 U 等参数在试验条件（或工艺条件）和所用捕集体已确定的情况下为定值，可不将其作为净化工艺设计所需的参数，因此不列为试验设计因子。这样，从惯性碰撞、扩散、截留机理出发，得到影响净化效率的主要因素是粉料浓度 M 和粘附时间 t 。由式(3)可知影响凝并的主要因素有：微粒浓度、粘附时间。微粒的凝并对净化效率有一定影响。

综合对各净化机理的理论分析，得出影响粘附净化效率的主要