

氧化铝吸附沥青烟的解吸试验

贵阳铝镁设计院
冶金部建筑研究院

自焙槽烟气中的沥青挥发物,是阳极糊中的沥青在焙烧过程中挥发产生的。沥青的主要成分是沥青质和树脂,以及高沸点的矿物油和少量的氧、硫和氮的化合物。电极所用的煤沥青,是煤焦油分馏提取若干馏分后的最终残渣。其中含有一定量的萘、菲、呋啉、吡啉、蒽酚类、吡啶类等,煤沥青中含挥发性物质和光感性物质较多,对人体危害较大。因此,将沥青挥发物加以吸附净化和焙烧处理,对保护环境和改善劳动条件都有重要意义。

自焙阳极电解槽的烟气,用氧化铝吸附的干法净化是一项技术攻关课题。在小型试验的基础上,进行了单槽排烟干法净化试验。试验装置系采用稀相输送床,吸附后的氧化铝用脉冲式布袋除尘器分离。氧化铝吸附沥青烟和氟化氢的效率分别达到 99% 和 92% 以上,为自焙旁插阳极电解槽烟气净化采用干法系统的可能性提供了依据。为了使这种方案达到实际应用,必须进一步探明吸附后的氧化铝能否直接用于电解生产? 如需经处理,则处理的技术条件又如何?

吸附沥青烟的氧化铝

焙烧处理的必要性

在单槽烟气净化试验中,对经过饱和吸附、未饱和吸附的氧化铝和工业氧化铝进行了化学成分和粒度组成、比重、安息角等物理性能的测定分析,结果见表 1。

表 1 三种氧化铝的物理化学性质

项 目	未吸附的工业氧化铝	未饱和吸附的氧化铝	饱和吸附的氧化铝
真比重(克/厘米 ³)	3.56	3.56	3.12
安息角	40°45′	40°45′	42°30′
比表面(米 ² /克)	29.6*	—	—
颜色	白	灰	褐
苯中可溶物(%)	—	0.688	4.568
氟(%)	—	0.521	1.964
碳(%)**	0.12	2.1	6.8
铁(%)	0.011	0.028	0.26
粒度重量组成(%)			
60 微米	27.2	23.7	21.3
40 微米	24.0	28.5	22.0
20 微米	23.7	16.0	23.4
10 微米	14.9	19.0	18.6
5 微米	8.3	7.4	7.6
2 微米	2.3	2.9	3.2
2 微米以下	5.6	2.6	4.0

* 引 1973 年分析结果

** 将样品直接高温燃烧,结果中包括沥青中的碳

在进行烟气净化试验时,积累了一吨多吸附氧化铝,进行回槽生产,观察某些现象,并测定烟气中沥青挥发物变化数据。据观察,当氧化铝直接接触炽热的电解质时,沥青烟立即解吸出来,明显地看到冒烟;测定烟气中沥青挥发物含量,从平常的 20—40 毫克/米³ 增加到 30—60 毫克/米³。这种氧化铝飞扬要比平时大些。下料后经过一个加工周期,壳面上接触空气的一薄层氧化铝仍保持灰褐色,再下层的氧化铝已恢复白色,经取样分析,沥青烟已全部解析,氟含量基本没有变

化。因此，吸附自焙槽烟气的氧化铝不宜直接返回电解槽使用，焙烧后再用于电解生产比较合适。

焙烧氧化铝解吸沥青烟的试验装置

试验装置 I，由管式高温炉、排烟的真空泵及采样装置组合而成。在瓷舟中放 2 克试样，控制不同温度和时间进行焙烧。为了沥青烟采样吸收的需要，真空泵流量控制在 0.5 升/分。选用此装置是为了确定焙烧的基本参数，并为扩大试验提供依据。

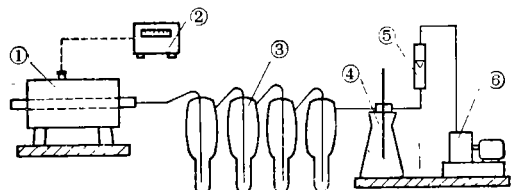


图1 试验装置 I
①管式高温炉 ②温度控制器 ③波氏采样瓶
④温度计 ⑤转子流量计 ⑥真空泵

试验装置 II，管式高温炉的瓷管直径为 85 毫米，可以焙烧 20—30 克试样。为了控制燃烧，燃烧器的一次空气和二次空气入口都是可调的，用液化石油气作为伴燃气体。由于燃烧器上有空气入口与大气相通，所以管式炉中的负压很小。为了将焙烧析出的沥青挥发物引入燃烧器，采用压缩空气吹送。此装置是为了进行析出沥青烟的燃烧而设计的。

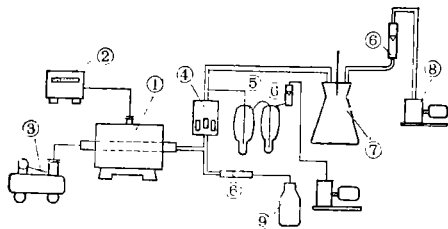


图2 试验装置 II
①管式高温炉 ②热电偶和温度控制器 ③空压机
④燃烧器 ⑤气体采样瓶 ⑥转子流量计 ⑦测温瓶
⑧真空泵 ⑨液化气罐

试验结果与分析

试验是为寻求比较合适的燃烧条件，以

保证氧化铝中的氟尽量少解吸，而使沥青尽可能完全解吸，排出的沥青烟最好是能用烧除的办法。

1. 氟的解吸

氧化铝对氟化氢的吸附和解吸，我们曾进行过一些试验，氧化铝吸附氟化氢的过程，有物理吸附，也有化学吸附，其中主要是化学吸附。氧化铝吸附氟化氢，在一定条件下可转化成氟化铝。氟的解吸与工业氟化铝大致相同。这次试验，着重于吸附态的氟在 400—600℃ 温度焙烧的条件下的解吸。结果列于表 2。在温度为 400℃ 时氟的损失为 10% 左右，在 600℃ 以上时，氟的损失急剧增加。

表 2 400—600℃ 温度条件下氧化铝中
吸附态氟的解吸

焙烧温度 (℃)	焙烧时间 (分)	吸附氧化铝 中含氟 (%)	焙烧后氢 氧化铝中含氟 (%)	解吸率 (%)
400	15	0.521	0.418	10.65
450	15	0.521	0.459	14.21
500	15	0.521	0.448	16.26
550	15	0.521	0.463	13.46
600	15	0.521	0.438	18.13

2. 沥青挥发物解吸

氧化铝对沥青挥发物的吸附属于物理吸附，它是靠分子间引力的作用，使反应物的分子吸附在氧化铝表面上。随着烟气温度的降低，沥青挥发物冷凝形成气溶胶，它在烟气中扩散呈布朗运动，同氧化铝颗粒互相吸引碰撞而附着在氧化铝表面上。物理吸附类似凝聚过程，在温度低于气体沸点和具有良好的接触条件时，过程是很快的。解吸则是吸附的逆过程，在一定条件下也是很迅速的。焙烧氧化铝解吸沥青的试验数据列于表 3，

表 3 不同焙烧温度下氧化铝中沥青残量
(焙烧 15 分钟)

焙烧温度 (℃)	200	300	400	450	500	550
氧化铝中沥青 残量(%)	0.375	0.075	0.0052	0.0069	0.0034	0.0051

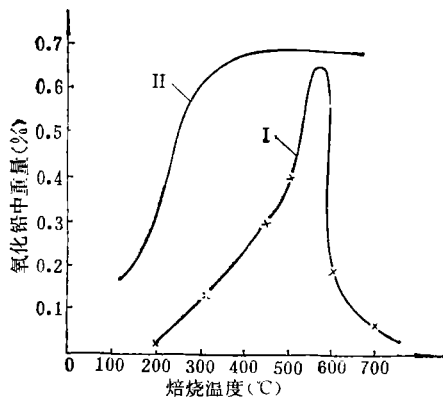


图3 沥青解吸和排出曲线

并绘成曲线图(见图3)。

在焙烧温度为200℃时,挥发物析出较少;在300℃以上时大量析出;400℃时基本完全解吸,这时氧化铝中沥青残量为0.0052%。其结果与太原煤炭研究所试验的鞍钢煤焦沥青的析出曲线大致相似,只是该曲线上基本完全析出温度为500℃。

沥青解吸和排出曲线图中,曲线I表示沥青挥发物排出量(用苯吸收烟气的可溶物)与温度的关系;曲线II表示氧化铝中沥青解吸量与温度的关系。两条曲线在各种温度下有不同的差值。可以设想氧化铝中沥青的解吸过程,随温度的不同,沥青受热挥发脱离氧化铝表面;沥青物质在氧化铝表面焦化成炭粒;脱离氧化铝表面的沥青挥发物燃烧;炭粒燃烧。

在焙烧温度低于550℃的范围内,以沥青挥发物形态的排出量随温度提高逐渐增加,在550℃时达到最大值。当焙烧温度低于450℃,焙烧时间少于10分钟,氧化铝的颜色为灰色。当温度高于500℃,焙烧时间为10—15分钟,氧化铝才能烧成白色。焙烧后氧化铝中的含碳量列于表4。焙烧温度低于450℃,由于温度较低和空气不足,碳氢化合物焦化成碳粒。沥青烟的闪点温度为230℃,当温度超过230℃,一定浓度的沥青挥发物在空气中遇到明火就会燃烧。在这种情况下,局部温度过高也有部分沥青挥发物燃烧。当温度高

于550℃时,排出的沥青挥发物急剧减少,氧化铝中含碳量亦减少,这说明沥青挥发物大量燃烧,碳亦燃烧(木炭的燃点为400℃,焦炭燃点为700℃),当温度为700℃时,排出的沥青挥发物仅为0.07%。

表4 吸附氧化铝焙烧后的含碳量

焙烧温度(℃)	焙烧时间(分)	含碳量(%)
550	5	0.14
550	10	0.13
550	15	0.13
500	5	0.23
500	10	0.14
500	15	0.13
450	5	0.36
450	10	0.18
450	15	0.18
400	5	1.25

我们进行了逐渐升温 and 逐渐降温的焙烧试验,升温、降温及时间如下:

升温:

温度(℃)25→100→200→300→400→500→550
时间(分)0.5 1 2 3 3.5 5 5

降温:

温度(℃)550→500→400→300→200→100→25
时间(分)5 5 3.5 3 2 1 0.5

逐渐升温过程未观察到有白色烟雾排出,而逐渐降温过程在加入试样以后的前2—3分钟有很多白色烟雾排出,试验结果见表5。从表中数据看到,逐渐降温的焙烧方式略好些。

表5 不同焙烧方式的试验结果(焙烧20分钟)

加热方式	最高温度(℃)	高温停留时间(分)	沥青烟排出量(%)	氟损失(%)
逐渐升温	550	5	0.40	8.88
逐渐降温	550	5	0.26	8.73

按氧化铝中的沥青残留量来看,当焙烧温度为400℃,时间15分钟时,就已很少了,但从外观颜色看,其中的含碳量还没烧除。延长焙烧时间,但仍然未见效果,试验结果见

表 6. 焙烧后氧化铝仍是灰色, 氟的损失量增大.

表 6 延长焙烧时间试验结果
(吸氟氧化铝含氟 0.535%)

焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (分)	排出的沥青挥发物 (%)	氧化铝中 残沥青 (%)	氧化铝中 含氟 (%)	氟损失 (%)
400	15	0.126	0.0052	0.477	10.84
400	30	0.183	0.0017	0.450	15.88

综上所述,焙烧温度为450—550℃,焙烧时间以10—15分钟为宜. 试验是固定料层焙烧,而实际工程若采用迴转窑或流态化焙烧,物料与空气接触较好,预计会得到比试验更好的结果.

3. 排出沥青挥发物的燃烧

焙烧过程中解吸出的沥青挥发物必须处理,如果能点火燃烧利用其热量,这是最好和最简单的方法. 为此,进行了点火烧除试验,试验装置如图2. 在燃烧器前的一段管道里,试验后曾发现冷凝的沥青挥发物,这在一定程度上影响试验数据的精确性. 试验结果如表 7.

表 7 排出的沥青挥发物燃烧的结果

项 目 \ 焙烧温度℃	450	500	550
未燃烧时沥青挥发物排出量(%)	0.290	0.393	0.652
燃烧后尾气中沥青挥发物量(%)	0.005	0.012	0.015
挥发物烧除率(%)	98.27	96.94	97.70

从试验结果中看出, 沥青挥发物的烧除率是很高的. 试验中仔细观察了燃烧情况,

(上接第 45 页)

3. 由于土壤成份复杂, 各地土壤成份变化较大,离子强度不易控制一致,为消除本底不同而引入的误差,故宜用标准加入法测定,不用工作曲线法.

参 考 文 献

[1] Hiroshi Hirata and Kenji Date, Anal. Chem. 43(2), 279 (1971).

在未通入沥青挥发物时, 只是石油气燃烧火焰呈兰色; 当通入沥青挥发物时, 火焰呈黄色,高度增加,说明在这种简单的燃烧中排出的沥青挥发物可大部分烧除. 若是在工程中采用完善的燃烧装置, 预计将有更好的烧除效果.

4. 饱和吸附氧化铝的焙烧

对饱和吸附料同样进行了不同温度和不同时间的焙烧试验,焙烧后的试样,从外观上看,当温度在 500℃ 以下时呈灰色(或黑色); 当温度高于 500℃ 时呈微红色, 即使再提高焙烧温度, 延长焙烧时间也未能恢复白色. 饱和吸附料和焙烧料经分析后, 其铁含量达 0.26% 和 0.28%. 而未饱和吸附料中含铁为 0.026—0.035%. 按氧化铝标准仍接近 I 级品位. 为了保证氧化铝质量不降低, 而且便于焙烧, 吸附操作中不宜采用饱和和吸附.

小 结

1. 自焙旁插电解槽烟气干法净化所使用过的氧化铝, 吸附了沥青烟和氟化氢后, 有必要加以焙烧处理, 再用于电解生产. 焙烧温度以 450—550℃, 焙烧时间以 10—15 分钟为宜. 在这种条件下, 氧化铝中沥青残留为 0.005% 左右, 氟的损失在 15% 以下.

2. 焙烧过程所排出的沥青挥发物, 可以采用燃烧装置用煤气伴燃烧除, 烧除率可达 97% 左右.

3. 为了保证氧化铝质量不降低和便于焙烧, 在吸附操作中不宜采用饱和和吸附.

[2] Hiroshi Hirata and Kenji Higashiyama, Anal. Chim. Acta, 54 415 (1971).
[3] 中国计量科学院化学室, “PbTe-Ag₂S 陶瓷膜铅离子选择性电极的制备和性能测试”(内部资料).
[4] 中国科学院南京土壤研究所电极组, “铅离子选择电极的制备”(内部资料).
[5] 中国科学院上海冶金所, “五年来离子选择电极的新进展”(内部资料).
[6] G.J. 穆迪, J. D. R. 托马斯, “选择性离子敏感电极”, 50—53 页, 科学出版社, (1975).