

废旧硅酸铝保温材料高值再利用技术 在炼油装置中的应用

王鑫*

(中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司,北京 102500)

摘要:石油化工企业中的设备和管道在每次检维修时都会拆除更换大量的废旧硅酸铝棉保温隔热材料,废旧的硅酸铝棉材料一般按工业固废进行填埋处理,不能从根本上消除其对周边环境和土壤的危害,同时更换新保温材料也会增加企业的成本。通过研究废旧硅酸铝棉的高值资源综合再利用情况,建立了废旧硅酸铝棉及其制品可回用的评价标准,使得废旧硅酸铝棉及其制品降级处理改成制备陶瓷纳米纤维管壳(再用),从根本上解决了废弃保温材料处置难题,提升了资源综合利用效率。该技术已用于某公司炼油厂催化装置中压蒸汽管线的保温材料。检测结果表明,再用陶瓷纳米纤维隔热保温制品降低了材料生产成本,使用性能稳定,平均散热损失优于相应企业标准(116.8 W/m^2),完全满足企业现场隔热保温要求。

关键词:废旧硅酸铝;保温隔热;再利用

中图分类号:TQ174.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0289-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.053

Application of spent aluminum silicate insulation material reutilization technology in oil refining plant

WANG Xin*

(Sinopec Yanshan Petrochemical Company, Beijing 102500, China)

Abstract: Petrochemical enterprises often remove and replace a large number of spent aluminum silicate cotton thermal insulation materials in inspection and maintenance of the equipment and pipelines. Spent aluminum silicate cotton materials are generally treated via landfilling as industrial solid wastes, which cannot thoroughly eliminate its harm to the surrounding environment and soil, while replacing insulation materials will also increase the cost of enterprises. Through studying the comprehensive high-value reutilization of spent aluminum silicate cotton, the evaluation criteria for the reutilization of spent aluminum silicate cotton and its products are established, by which spent aluminum silicate cotton and its products are downgraded to prepare ceramic nanofiber tube shell (reuse), which thoroughly solves the problem of disposal of spent thermal insulation materials and improves the comprehensive utilization efficiency. This technology has been applied to the thermal insulation material of the medium pressure steam pipeline in the catalytic unit of a refinery. Test results show that the re-use of ceramic nanofiber thermal insulation products can reduce the production cost of the material, the re-use performance is stable, and the average heat loss is better than the corresponding enterprise standard ($116.8 \text{ w}\cdot\text{m}^{-2}$), which fully meets the on-site thermal insulation requirements of enterprises.

Key words: spent aluminum silicate; heat preservation and insulation; reutilization

硅酸铝纤维又名陶瓷纤维,是一种轻质耐火材料,生产原料为硬质粘土熟料,经电阻或电弧炉熔融、喷吹成纤工艺生产而成,具有耐高温、导热系数低、容重轻、使用寿命长、抗拉强度大、弹性好、无毒等特点,其制品包括板、毡、绳、毯和管壳等^[1-4]。

石油化工企业的高温管道、设备和加热炉衬里等部位大多采用硅酸铝棉及其制品作为保温隔热材料^[5-8]。设备和管道每次检维修时会拆除大量更换下来的保温隔热材料,这些材料中80%以上是硅酸铝纤维制品。废旧的硅酸铝棉及其制品一般按工业固废进行填埋处理,因其容重小、体积大,填埋需占

用大量土地资源,而且其本身还可能携带着重金属等污染,填埋处理方式的潜在危害大,不能从根本上消除其对周边环境和土壤的危害,其处置已经成为炼化企业的难题之一;同时更换新的保温材料也会增加企业的成本投入。

董硕^[9]研究了在不同管径和保温厚度下,蒸汽管道输送高压蒸汽的热损失和温度降情况。刘慧^[10]讨论了硅酸铝、莫来石和氧化铝等纤维作为电炉炉衬多层保温体系的基本单元,以寻找复合保温体系的最佳组合。朱道强等^[11]研究了气凝胶复合保温材料在蒸汽管道保温方面的应用,该材料保温

收稿日期:2024-02-16;修回日期:2024-07-01

作者简介:王鑫(1982-),男,博士,高级工程师,研究方向为石油化工、合成高分子材料的研发和生产,通讯联系人, wangxin03_yssh@sinopec.com。

性能好,耐久性能得到提升,但是该材料造价高。厉志刚等^[12]提出了一种新型复合绝热保温材料在高温管道上的应用情况,减少了散热损失,但是该结构较为复杂,且比传统保温材料价格高。陈璐^[13]介绍了利用硅酸铝原料、泥煤、木质素和腐烂的泥一起制备高熔点陶瓷隔热材料相关研究。但目前国内外废旧硅酸铝棉及其制品的高值再利用相关研究少有文献报道。

本文针对废旧硅酸铝棉制品,结合陶瓷纳米纤维制备技术,实现了废旧硅酸铝棉及制品的回收再生利用,从根本上解决了废弃保温材料处置难题,实现废旧硅酸铝棉及其制品的减量化和再利用,从源头上减少了工业固废产生量,减少了固体废弃物对环境的污染,同时降低了企业成本投入。

1 实验部分

1.1 主要原材料

本实验取样为未使用的硅酸铝棉、炼油厂可再用废旧硅酸铝棉和不可再用废旧硅酸铝棉及其制品。

1.2 分析测试标准

硅酸铝棉样品化学成分检测依据 GB/T 21114—2019;X 射线衍射分析仪器的检测条件为:扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$;渣球含量测定依据 GB/T 5480—2017,检测的条件为:渣球的大小大于 0.212 mm ;导热系数测定依据 YB/T 4130—2005;容重测试依据 GB/T 17911—2018;耐压强度测试依据 GB/T 13480—2014;重烧线变化测试依据 GB/T 17911—2018。

1.3 再生回用加工工艺流程

再生回用工艺流程为:分类、筛选、浸泡、浮选、混合、成型和烘干等部分。加工工艺流程如图 1 所示:废旧硅酸铝棉及其制品经初步筛分处理除去其他固废材料、杂物等;随后进入预处理工序,通过清

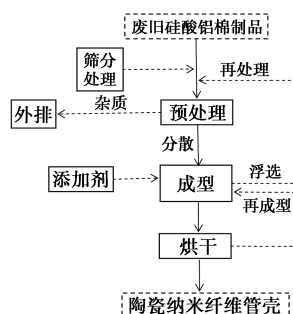


图 1 废旧硅酸铝棉再生回用工艺流程

洗、去除渗透层、破碎加工、浸泡除杂等工序进一步除去原料中含有的杂质,包括自身所携带的渣球等;再对原料添加适当的助剂进行分散处理,具备成型条件后,按照不同大小的管径要求,通过模具成型;最后烘干成型,得到产品。

1.4 陶瓷纳米纤维管壳的制备

制备陶瓷纳米纤维管壳步骤:①制备陶瓷纳米高温结合剂,将质量比为 2:8 的疏水型纳米二氧化硅与水混合,加入 10 wt% 的带有磺酸基、硫酸酯基的有机表面活性剂并进行搅拌;再加入 4 wt% 的无机分散剂,室温下超声震荡,待纳米二氧化硅分散均匀后即为陶瓷纳米高温结合剂,待用;②将长度为 1 cm 的纤维与步骤①中陶瓷纳米高温结合剂混合均匀,纤维与陶瓷纳米高温结合剂的质量百分比为 6:4,加入 4 wt% 的硅酸钠粉末,搅拌混合均匀,导入模具中;③使用压力机将导入模具后的混合材料以 20 MPa 压强间歇锤击式震动加压,并用抽滤的方式去除混合材料中的大部分水分,然后在 260°C 下烘干,24 h 后即得陶瓷纳米纤维管壳。

2 结果与讨论

2.1 废旧硅酸铝棉的化学成分分析

保温纤维使用温度主要取决于原料的化学成分,随制品中 Al_2O_3 含量的增加及有害杂质含量的减少而提高。低温硅酸铝棉的 Al_2O_3 含量一般为 30%~40%,对有害杂质含量要求不严,生产成本低,售价仅比矿物棉略高,但耐热性能优于后者,最高使用温度 $1\ 000^\circ\text{C}$,长期使用温度 $700\sim 800^\circ\text{C}$,多用于工业窑炉的复合炉衬。普通硅酸铝棉 Al_2O_3 含量要求在 45% 左右,有害杂质含量控制在 3%~4%,纤维最高使用温度约 $1\ 260^\circ\text{C}$,长期使用温度 $1\ 000^\circ\text{C}$ 。分别取样未使用的硅酸铝棉、可再用废旧硅酸铝棉和不可再用废旧硅酸铝棉,进行化学成分检测,分析结果如表 1 所示。新的硅酸铝棉的 Al_2O_3 含量为 43.04%,杂质含量在 3%~4% 之间,为普通的硅酸铝棉;可再用废旧硅酸铝棉和不可再用废旧硅酸铝棉 Al_2O_3 含量分别为 36.02% 和 39.14%,符合低温

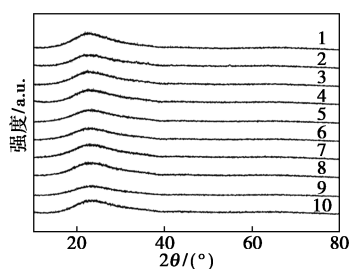
表 1 硅酸铝棉样品化学成分检测结果 wt%

样品名称	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	Fe_2O_3
新的硅酸铝棉	43.04	96.58	0.61
可再用废旧硅酸铝棉	36.02	82.22	0.37
不可再用废旧硅酸铝棉	39.14	86.09	5.00
检测标准	GB/T 21114—2019		

硅酸铝棉的标准。不可再用废旧硅酸铝棉的 Fe_2O_3 含量达到 5%, 远高于新的硅酸铝棉和可回用的硅酸铝棉中 Fe_2O_3 含量。因此, Fe_2O_3 含量可作为评价废旧硅酸铝棉回收再利用的重要参考条件。

2.2 X 射线衍射分析 (XRD)

XRD 分析方法是常用的表征晶体化学组成、晶体结构以及物理性质的分析技术。通过对新的硅酸铝棉、成色较好的废旧硅酸铝棉以及变质硅酸铝棉样品分别取样, 随后采用玛瑙研钵研磨成粉末后, 过 400 目筛。针对新的硅酸铝棉, 在随机位置取样, 标注为样品 0。炼油厂的废旧硅酸铝棉取中间无污染部分, 从垂直于引火面的方向依次取样, 最接近引火面的样品标记为样品 1, 每隔 1 cm 取样 1 次, 共取 5 次, 依次标记为样品 2、样品 3、样品 4、样品 5; 之后每隔 2 cm 取样 1 次, 共取 2 次, 分别标记为样品 6 和样品 7; 在距样品 7 为 3 cm 处取样, 标记为样品 8; 变质的硅酸铝棉采用随机取样, 标记为样品 9。最终测得的硅酸铝棉 XRD 结果如图 2 所示。



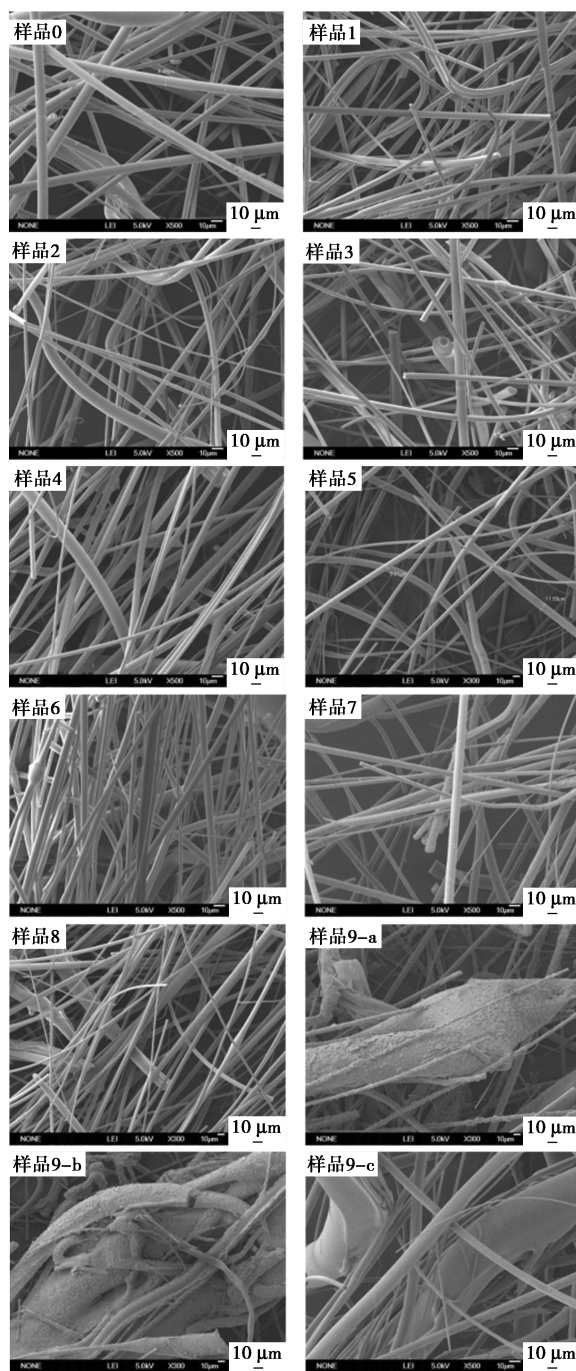
1—样品 0; 2—样品 1; 3—样品 2; 4—样品 3; 5—样品 4;
6—样品 5; 7—样品 6; 8—样品 7; 9—样品 8; 10—样品 9

图 2 全新及废旧硅酸铝棉 XRD 图谱

由图 2 可见, 硅酸铝棉没有明显的 XRD 吸收峰, 说明选用的硅酸铝棉基本没有结晶, 属于非晶态普通硅酸铝棉。新的硅酸铝棉 (样品 0) 和废旧的硅酸铝棉 (样品 1~9) XRD 图谱没有明显差异。从外观形貌判断的成色较好的硅酸铝棉 (样品 1~8) 和发黄、发红变质的硅酸铝棉 (样品 9) 的 XRD 图谱也没有明显差异。因此, XRD 图谱不能作为回收再利用废旧硅酸铝棉的指标要求。

2.3 扫描电镜图像分析 (SEM)

SEM 具有超高分辨率, 能做各种固态样品表面形貌的二次电子像、反射电子像观察及图像处理, 可获得忠实原貌的立体感极强的样品表面超微形貌结构信息, 用以观察样品的表面形貌、颗粒尺寸和分布等。本实验用 SEM 观察硅酸铝棉的形貌特征。样品取样位置和 XRD 保持一致。全新及废旧硅酸铝棉 SEM 图见图 3。



注: 样品 9-a、样品 9-b、样品 9-c 分别代表变质硅酸铝棉的任意 3 个部位。

图 3 全新及废旧硅酸铝棉 SEM 图像

由图 3 可见, 在样品 0 到样品 8 中纤维表面比较光滑, 呈圆柱形, 这是无机纤维的特点之一。无机纤维在成纤过程中, 在表面张力的牵引下, 使硅酸铝棉易向表面积最小的圆形收缩, 直至被牵引冷却形成固态, 所以最终会使纤维呈圆柱形。独立的整根纤维成棒状, 自然弯曲很少, 粗细均匀。纤维呈现较为分散且有部分交叉的状态, 各纤维间隙较窄, 未出现纤维融合现象。样品 1 到样品 3 由于离引火面较

近,长时间受热,部分纤维出现断裂,纤维弯曲的曲率较大。样品 4 到样品 8 和全新的硅酸铝棉样品(样品 0)无太大差别。

样品 9 与其他样品相比有着明显的损毁,纤维表面不再光滑,表面粗糙且有鳞片状脱落的迹象,而且出现了部分纤维断裂。除此之外,样品 9 还出现了较多纤维融合的现象,纤维直径变粗,体积增大。这种结构的破坏对于纤维再利用过程中导热性能的影响是很大的,难以再利用。因此,SEM 图从侧面验证了通过外观对废旧硅酸铝棉进行筛选的可行性。

2.4 渣球含量测定

硅酸铝棉制品中的渣球含量是影响容重的重要因素。渣球是高温熔融液在纤维化过程中没能成纤的球状粒子,成因一般归结为熔化温度偏低或制丝过程中操作不当而产生的,其直径一般都大于 0.25 mm,且其密度范围在 2 800~3 200 kg/m³ 之间。纤维制品中渣球含量过多,将会对制品的隔热性能产生较大的影响,因而降低纤维的保温节能性能。

样品渣球含量见表 2,全新未使用的硅酸铝棉渣球含量为 18.0%,可再用废旧硅酸铝棉的渣球含量为 17.5%,不可再用废旧硅酸铝棉的渣球含量为 19.2%,可以得出全新的硅酸铝棉和废旧硅酸铝棉中的渣球含量相差不大。因此,渣球含量不能作为回收再利用废旧硅酸铝棉的指标要求。

表 2 硅酸铝棉样品渣球含量检测结果

项目	渣球含量/w%
新的硅酸铝棉	18.0
可再用废旧硅酸铝棉	17.5
不可再用废旧硅酸铝棉	19.2
检测标准	GB/T 5480—2017

2.5 导热系数测定

导热系数的大小反映了保温材料的隔热特性。导热系数越小,表明材料的隔热性能越好。本次测试样品取样位置和 XRD 保持一致,样品在热面 600℃ 的条件下,热导系数测试结果如表 3 所示。

硅酸铝棉材料属固相和气相均为连续相的混合型结构,其中固相以纤维状形式存在,构成连续的骨架,纤维与纤维之间的接触为可松动的点接触,不能形成热流的连续通路。空气为连续相,分布在由纤维构成的连续网络的间隙中,形成大量细小的被纤维分割的微气孔。纤维材料的组织结构特点决定了其特有的保温传热特性。在硅酸铝棉材料中,除纤

表 3 硅酸铝棉样品导热系数检测结果

项目	热面温度/ ℃	冷面温度/ ℃	导热系数/ [W·(m·k) ⁻¹]
样品 0	600	65	0.064
样品 1	600	80.5	0.088
样品 2	600	83	0.080
样品 3	600	86	0.082
样品 4	600	76	0.076
样品 5	600	76	0.077
样品 6	600	70	0.076
样品 7	600	69	0.070
样品 8	600	68	0.069
样品 9	600	90.2	0.102
检测标准	YB/T 4130—2005		

维的导热外,空隙中还存在空气的导热、空气的对流传热和纤维表面之间的辐射传热,构成一种混合传热模式。纤维材料热导率所表征的是传导、对流和辐射 3 种传热的综合效果。由测试数据可知,新的硅酸铝棉(样品 0)的导热系数最低,为 0.064 W/(m·k)。可用的硅酸铝棉(样品 1 到样品 8)导热系数比新的硅酸铝棉要大,最大达到 0.088 W/(m·k),隔热性能有所下降。不可用的废旧硅酸铝棉(样品 9)的导热系数最大,为 0.102 W/(m·k),表明隔热性能大幅度下降,已不满足回收利用的条件。因此,导热系数可作为评价废旧硅酸铝棉回收再利用的重要参考条件。

2.6 回收废旧硅酸铝棉需要达到的控制指标

为了确保回收的废旧硅酸铝棉及其制品符合分类回收、混合、配置和再加工的条件,对炼油厂废旧硅酸铝棉及其制品进行外观评价、化学成分分析、X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜图像分析(SEM)、渣球含量测定、导热系数的测定和分析讨论后,建立了废旧硅酸铝棉回收再利用作为陶瓷纳米纤维管壳(再用)的原材料评价控制指标,如表 4 所示。

表 4 回收废旧硅酸铝棉的控制指标

项目	控制指标
外观	表面除白色部分外无明显发黄及红色,无夹杂的杂质
化学成分/%	Fe ₂ O ₃ <5%
SEM 电镜	纤维表面光滑,无纤维融合、直径变粗和体积增大
导热系数/[W·(m·k) ⁻¹]	≤0.1

2.7 回用陶瓷纳米纤维管壳的性能测试结果

对制备完成的陶瓷纳米纤维管壳进行容重、耐压强度、导热系数和重烧线变化(重烧线变化样品

为相同材料、相同制备方法制备的陶瓷纳米纤维硬板)等物理性能的测试,结果如表5所示。

与使用全新硅酸铝纤维制备的陶瓷纳米纤维管

表5 硅酸铝棉样品物理性能测试结果

项目	检测条件	新的硅酸铝纤维管壳	陶瓷纳米纤维管壳(再用)	检测标准
容重/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	110℃, 24 h	342	185	GB/T 17911—2018
耐压强度/MPa	压缩 15%	0.14	0.212(压缩 40%)	GB/T 13480—2014
导热系数/[$\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{k})^{-1}$]	热面温度 600℃	(冷面 84℃)0.080	(冷面 93℃)0.065	YB/T 4130—2005
重烧线变化/%	1100℃, 24 h	-2.6	-2.7	GB/T 17911—2018

壳相比,陶瓷纳米纤维管壳(再用)在耐压强度、导热系数、重烧线变化等关键性能指标方面基本一致,具备回收再用的条件。

2.8 回用陶瓷纳米纤维管壳在实际运用中的测试结果

回收废旧硅酸铝棉制备陶瓷纳米纤维管壳(再用)技术在某石化公司炼油厂催化裂化装置 DN400 中压蒸汽管线进行了实地使用和检测。该中压蒸汽管线的测定值与《中国石化防腐绝热质量提升工程规定》中的经济允许散热量的对比见表6。

表6 催化裂化装置中压蒸汽管线热损失量与经济允许热损失量对比

项目	催化裂化装置中压蒸汽管道
介质温度/℃	344.2
实测热损失量/($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	81.6
经济允许值/($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	116.8
比经济允许值低	
绝对值/($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	35.2
百分比/%	30.1
结论	合格

炼油厂催化裂化装置回收废旧硅酸铝棉制备陶瓷纳米纤维管壳(再用),更换管道保温的长度为 319 m,经实地测试散热强度为 $81.6 \text{ W}/\text{m}^2$,优于 $116.8 \text{ W}/\text{m}^2$ 的经济允许值标准,比经济允许值降低 30.1%。

3 结论

以废旧硅酸铝棉及其制品的外观和颜色作为初步判断条件,再通过化学成分、XRD、SEM、渣球含量、导热系数等表征找出可回用与不可回用硅酸铝纤维棉及其制品性能方面的差异,从而建立了废旧硅酸铝棉及其制品可回用评价标准:硅酸铝纤维棉

表面除白色部分外无明显发黄及红色、无夹杂的杂质; $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 5\%$;导热系数 $< 0.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 。

将废旧硅酸铝棉及其制品回用制备成陶瓷纳米纤维管壳,运用循环经济思维,解决废旧硅酸铝棉及其制品的处置和环境污染难题,降低了材料生产成本。产品已用于炼油厂催化裂化装置中压蒸汽管线,检测证明,生产的再用陶瓷纳米纤维隔热保温产品使用性能稳定,平均散热损失符合相应标准,完全满足炼油化工生产装置现场隔热保温的要求。

参考文献

- [1] 张宗军,赵宝军,吴琛,等.硅酸铝材料制品综述[J].信息记录材料,2023,24(1):27-30.
- [2] 蔡卫宏.长距离低能耗输送供热管网技术研究与应[J].节能与环保,2021,11:94-95.
- [3] 徐帅,周张健,张笑歌,等.新型多腔孔陶瓷复合保温材料的制备及性能研究[J].材料导报,2016,30(4):13-16.
- [4] 郭丰.氧化铝陶瓷纤维多孔隔热材料的制备及其性能研究[D].天津:天津大学,2015.
- [5] 杨翠玲,李明富,刘铁军,等.热解炉保温设计优化与试验验证[J].广东化工,2022,49(7):170-172.
- [6] 徐帅,周张健,张笑歌,等.新型多腔孔陶瓷复合绝热材料保温性能测试[J].中国电力,2017,50(2):124-127.
- [7] 古才荣.液硫输送管线保温设计总结[J].炼油技术与工程,2021,52(7):43-47.
- [8] 孙金昌.蒸汽管道输送热效率影响因素分析及对策研究[J].节能,2021,40(2):12-14.
- [9] 董硕.高温蒸汽管道保温研究[J].合成纤维,2019,48(8):52-54.
- [10] 刘慧.陶瓷纤维用于实验电炉的保温研究[D].济南:济南大学,2015.
- [11] 朱道强,殷特,林婵.新型保温材料气凝胶在蒸汽管道保温中的应用[J].工程建设与设计,2021,(13):145-147.
- [12] 厉志刚,邵建松,肖建立.新型复合绝热保温材料在高温管道上的应用[J].石油化工设计,2022,39(4):48-52.
- [13] 陈璐.利用硅酸铝原料和工业废料生产陶瓷隔热保温材料[J].当代化工研究,2021,(18):164-165.■