

粒度分布对沥青水浆性质的影响

田原宇¹ 贾生盛²

(1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510;

2. 石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 东营 257062)

摘要:通过研究粒度及粒度分布对沥青水浆的黏度、稳定性、制浆操作状况、泵送和雾化燃烧的影响,提出了最大颗粒不大于 30 目(542 μm),小于 200 目(74 μm)颗粒累积量大于 50%的双指标控制的自然分布判定法,制取了沥青质量分数高达 75%,黏度 200 MPa/s(转速 100 r/s)稳定性良好的沥青水浆。采用该判定法进行工业中试,制浆简便,泵送雾化燃烧性能良好。

关键词:脱油沥青水浆;粒度分布;自然分布判定法

中图分类号:TE626.86

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)09-0039-03

Effects of granularity distribution on properties of pitch-water slurry

TIAN Yuan-yu¹, JIA Sheng-sheng²

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China; 2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Petroleum University(Eastern China), Dongying 257062, China)

Abstract: The effects of the granularity distribution on the viscosity, stability, operational condition, pumpability, atomization and combustion of the pitch-water slurry(PWS) were studied. The determinant mechanism of the natural distribution with the double target control on making PWS was found. The law is like that the cumulative quantity of less than 200 items (pitch, viz. 74 μm of particle diameter) is more than 50% when the tiptop grain is less than 30 items (viz. 542 μm of particle diameter). The PWS is worked out which is 75% of pitch mass ratio, 200 MPa/s of viscosity(100 r/s) with good stability. An industrial testing was put up based on the decision law. The results show that the way the slurry is made is brief and handy and that the capability of atomization and combustion is great.

Key words: pitch-water slurry; granularity distribution; natural distributing determination

硬沥青水浆是借鉴比较成熟的水煤浆技术而正在发展的一门新技术,高浓度水浆分散体系在某种意义上可看作是由各种粒度级颗粒构成的粒子床,其孔隙度约为 0.4 左右,当这些空隙被水完全填充时,水浆质量分数可达 65%。高于此浓度时,拥挤条件下颗粒间强烈的摩擦作用会使体系黏度急剧增大^[1-5]。为了减小高浓度水浆的黏度,一种方法是加入各种化学类添加剂润湿颗粒表面,改善表面相互作用状态;另一种重要手段就是用最优化的粒度组合,尽可能调整颗粒间相互作用的位置和环境。

有关水煤浆煤粉粒度分布特性影响研究较多,主要有 Funk 的 Alfred 粒度分布公式;Rosin-Rammler

的 R-R 粒度分布公式及其改进;Skolnik 等提出的粒度分布规律,满足上面粒度分布公式的水煤浆均可满足高浓度低黏度的要求。近年 Toda 等提出了粗细煤粉双峰(4:6)和三峰(3:4:3)值粒度概念,使煤浆浓度提高,表观黏度最低,流动性最好,并且对每一组合粒度差别较大时,降黏作用更显著。对于沥青水浆也要求有一定粒度分布,石油化工科学院采用双峰粒度分布制得 70%的沥青水浆,表观黏度不到 1 Pa·s;中国科学院工程热物理研究所提出了接近于无穷多峰的最佳单峰正态分布的观点^[5-6]。

由于硬沥青表面亲水性、空隙度等质量特性优于煤,容易制得高浓度低黏度的水浆。但是硬沥青

收稿日期:2003-07-08

基金项目:中国石油天然气集团公司“八五”攻关项目(940019)

作者简介:田原宇(1969-),男,太原理工大学博士生,高级工程师,主要从事石油化工工艺、化工产品及其化工分离设备研究和开发, tian_yuanyu@263.net。

具有软化点,在一定温度下会软化变形,不易长时间粉碎满足最优化粒度分布,另外过高浓度的沥青水浆会因黏度增大,泵送时过分摩擦使沥青颗粒软化变形,造成机泵损坏、粘附堵塞管道等。再考虑硬沥青热值高、挥发分高、灰分少,因而沥青水浆制备不必过分追求高浓度。本文旨在通过粒度分布与沥青水浆黏度、浓度、稳定性、制浆经济等方面的关系,探

讨适宜制取高浓度低黏度沥青水浆,并在工业生产中易于实施和考察的粒度分布。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用硬沥青为二连脱油沥青,性质分析数据见表 1。

表 1 二连脱油沥青性质分析数据

软化点/ ℃	相对 密度	平均分子质 量/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	残碳质量 分数/%	饱和分质量 分数/%	芳香分质量 分数/%	胶质+沥青质 质量分数/%	碳质量 分数/%	氢质量 分数/%	氮质量 分数/%
118	1.0626	1629	38.6	3.03	15.31	81.66	87.73	9.72	1.85

1.2 沥青水浆制备及添加剂

采用的硬沥青先粗粉碎过 10 目筛,然后加水,添加剂用胶体磨湿磨,制取沥青水浆。所用添加剂为 UPH-1 分散剂(石油磺酸盐)。沥青水浆黏度用旋转黏度测定仪(青岛光学仪器厂)测定。稳定性采用沉降观察法。

1.3 沥青水浆粒度分布测定

称取一定量的沥青水浆,倒入一组筛分筛(30 目、100 目、140 目、200 目,分别针对粒径 542、147、120、74 μm)中逐次水洗,得各组筛分。然后用水各筛分冲洗到表面皿中,减压干燥,称重得粒度分布。

2 实验结果和讨论

2.1 粒度分布对沥青水浆黏度的影响

高浓度低黏度有利于水浆泵送和雾化燃烧,适宜的粒度及粒度分布可以提高脱油沥青水浆的浓度,降低其黏度,改善泵送和雾化燃烧性能。

理论上相同直径的圆球堆积将具有 26% ~ 47% 的堆积空隙,使用同一粒度的固体沥青粉时,其平均自然空隙率为 37.7%,此时脱油沥青水浆最高沥青体积含量只能达到 62%。要使沥青水浆中沥青的质量分数达到 65% 以上,必须在固体沥青粗粒空隙中再填入沥青细粒,最优化的粒度分布应是双峰的或接近双峰连续分布^[6]。由于制取双峰分布的沥青水浆需有筛分及混对工序,工艺流程复杂,操作难度相对较大。笔者在制取脱油沥青水浆时采取了双指标控制的自然分布法直接磨制成浆。表 2 为采用双指标控制的沥青水浆浓度、粒度分布与表观黏度。

表 2 实验数据表明,当脱油沥青水浆质量分数低于 62.5%,黏度较低($< 20 \text{ MPa}\cdot\text{s}$),粒度分布对黏度影响不大。只有当沥青水浆质量分数大于

62.5% 时,粒度分布对黏度影响较大,但只要小于 200 目粒度累积含量大于 50%,沥青水浆的黏度在其他条件优化下不会超过 $200 \text{ MPa}\cdot\text{s}$ 的脱油沥青水浆泵送允许上限黏度,另外最大粒度小于 30 目,防止了喷嘴和雾化粒度过大,保证了水浆良好的雾化燃烧性能。因此通过控制沥青水浆中最大沥青颗粒小于 30 目,大于 200 目颗粒累积量小于 50% 就可保证制得大于 65% 的低黏度水浆。

表 2 硬沥青水浆浓度、粒度分布与表观黏度

硬沥青 质量 分数/%	UPH-1 质量 分数/%	表观 黏度 ^① / $\text{MPa}\cdot\text{s}$	粒度分布/				
			> 30	30 ~ 100	100 ~ 140	140 ~ 200	< 200
60	1.0	7	0	35.61	6.37	10.54	47.48
60	1.0	8	0	57.13	2.98	7.35	32.54
60	3.0	15	0	24.51	3.26	6.72	65.51
65	2.5	37	0	19.62	5.89	7.44	67.05
68	2.5	80	0	30.04	4.46	6.69	58.81
70	2.5	50	0	33.73	4.88	6.14	55.25
70	2.5	73	0	31.74	5.01	6.87	56.38
70	2.5	150	0	33.74	5.73	6.65	53.88
70	2.5	201	0	33.90	6.09	8.14	51.37

注:①在 100 r/min 搅拌条件下的黏度值。

2.2 粒度分布对脱油沥青水浆稳定性的影响

适宜的稳定性,有利于水浆的储存和运输,适宜的粒度及粒度分布可以提高水浆的稳定性。

根据 Stock 沉降理论,颗粒的当量直径与曳力成正比关系,当曳力小于或等于颗粒间斥力,粒子将不会沉降;当曳力大于颗粒间斥力,粒子将会下沉,沉降速度与颗粒直径成正比。将脱油沥青粉碎得到超细粉制取稳定的沥青水浆作燃料,采用常规方法既不可行也不经济。由于脱油沥青具有软化点,不能长时间粉碎,但密度相对煤较小,只要将其粉碎到适

宜的粒度及粒度分布就可保证沥青在一定时间的稳定性。表3为采用双指标控制制得的沥青水浆的浓度、粒度分布及稳定性。

表3 硬沥青的浓度粒度分布及稳定性

硬沥青质量 分数/%	UPH-1 质量 分数/%	粒度分布/%		稳定性		
		>30	<200	1天	3天	15天
55	0.5	0	66.5	○	○	○
60	1.0	0	32.5	○	×	—
60	1.0	0	47.5	○	△	×
60	1.0	0	62.5	○	○	○
65	2.5	0	67.1	○	○	○
65	2.5	0	52.1	○	○	○
68	2.5	0	58.8	○	○	○
70	2.5	0	51.9	○	○	○
70	2.5	0	53.9	○	○	○
70	2.5	0	55.3	○	○	○
70	2.5	0	56.4	○	○	○
70	2.5	0	42.4	○	△	×

注:○表示浆液稳定均匀,表面无水析出;△表示浆液稳定均匀,表面有水析出;×表示沥青部分沉降结块。

由表3知,不论沥青浓度多大,只要小于200目颗粒所占份额大于50%,沥青水浆就可保证在15天稳定,满足了一般工业储存和运输的需要。大于30目颗粒会沉降,影响沥青水浆的浓度,但对水浆的均匀度影响不大。这也表明不必照搬煤水浆为了稳定性要求大于200目颗粒占80%以上的经验,这大大降低了沥青水浆的制取难度。

2.3 粒度分布对制浆操作状况泵送和雾化燃烧的影响

由于脱油沥青具有一定的软化点,不同于煤,可长时间粉碎,得到细粉碎含量较高的煤水浆,尤其在制备高浓度(质量分数>65%)的脱油沥青水浆时,长时间粉碎,因会摩擦生热,引起沥青发黏结团,堵塞设备。适宜的粒度分布会使粉碎时间缩短,摩擦热及时被水浆带走,保证设备的正常运行,提高劳动效率。笔者经实验探索后,采用最大颗粒小于30目,大于200目颗粒累积大于50%的双指标控制的自然分布可制得硬沥青含量高达75%,表观黏度200 MPa·s(100 r/min),稳定性良好的硬沥青水浆试样。根据沥青发热值高和工业燃烧的一般热值要求,笔者按双指标控制自然分布判定法很容易地制取了大批65%的硬沥青水浆工业试样,供燃烧中试。该批试样在中科院工程热物理所进行了泵送雾化和燃烧中试,中试结果表明泵送雾化和燃烧性能优良。表4为硬沥青水浆不同流量下在特定管路中

的压力损失情况,表5为双组分硬沥青水浆试样雾化的粒度分布情况,表6为不同燃料燃烧的烟气分析对比情况。通过上述表中数据可知,采用双指标控制的自然分布判别法制取高浓度脱油硬沥青水浆符合牛顿流体力学性质,泵送性能良好,雾化粒度达到燃烧要求,燃烧效率高,排放烟气污染物含量符合国家一级排放标准。

表4 不同流量下的压力损失

流量/kg·h ⁻¹	30	40	72	130
压力损失/kPa	15	20	35	80

表5 双组分沥青水浆雾化粒度分布表

粒度尺寸/ μm	质量分数/%				
	雾化实验工况	1	2	3	4
	p/kPa	30	30	40	105
	Q/m ³ ·h ⁻¹	8	8	10	15
	Q _s /kg·h ⁻¹	21.6	39.6	39.6	57.6
564.0~261.6		14.3	17.4	24.5	17.8
261.6~160.6		11.5	17.5	23.9	17.5
160.4~112.8		10.7	8.9	9.6	9.4
112.8~84.3		10.9	11.2	10.9	7.6
84.3~64.6		10.2	8.8	7.6	6.1
64.6~50.2		10.8	6.8	5.1	6.6
50.2~39.0		8.7	9.7	6.6	6.3
39.0~30.3		6.8	7.9	4.2	5.9
30.3~23.7		6.2	3.9	2.6	6.6
23.7~18.5		5.3	5.0	3.2	7.2
18.5~14.5		2.8	2.5	1.5	4.4

注:Q为空气流量,Q_s为沥青水浆流量。

表6 不同燃料烟气分析对比表

	NO _x /10 ⁻⁶	SO _x /10 ⁻⁶	CO/10 ⁻⁶	CO ₂ 体积	O ₂ 体积
	kg·m ⁻³	kg·m ⁻³	kg·m ⁻³	分数/%	分数/%
煤油	420	35	>5000	11.5	5.5
中原沥青水浆	580	1100	>5000	11.0	5.5
复合沥青水浆	380	470	260	16.1	3.5

3 结语

采用最大颗粒小于30目、大于200目颗粒累积大于50%的双指标控制的自然分布可制取高浓度、低黏度、稳定性良好的脱油沥青水浆,泵送雾化燃烧性能良好。双指标控制的自然分布在工业生产中易于实现,判定脱油硬沥青水浆质量时便于操作,判定迅速,对制取其他水浆的成浆判定有一定参考价值。

(下转第44页)

缩机,经四级压缩,压力达 7.1 MPa,温度 105℃,送入干气加热器中用 6.9 MPa 蒸汽预热至 230℃,然后加入少量保护蒸汽送入气化炉主烧嘴干气通道。

(2) 控制和联锁系统设置

①干气压缩机出口设置一个压力放空调节阀,调节泄放的炼厂干气,送入火炬系统。

②干气管线上设置一道带联锁的流量调节阀,并附带温度和压力补偿装置。当流量超高和超低时均联锁关闭该阀门,以防事故发生。

③干气管线下游设置一对快开快关 2 位阀,一个到火炬,一个位于到气化炉的干气管线上,开车时首先引干气到火炬的快动阀放空,在此阀后设置了一个远控阀,用于投料前提压和正常生产中防止泄漏。投干气时到烧嘴的快动阀打开,同时到火炬的快动阀关闭,将干气导入炉内,然后中控手动关闭远控阀。

当跳车联锁触发之后,这 2 个快动阀迅速切换,到气化炉的阀关闭,到火炬的阀门打开。

④为了防止烧嘴中心干气流道烧蚀,在干气入炉快动阀之后的管线上设置了蒸汽加入管线,并带中控手控调节阀,以保证该通道中始终有一定量的蒸汽流过。

⑤如干气突然中断,有可能因过氧化而超温。针对此问题,笔者决定在入炉渣油管线上设置了回流线并增加了小回流阀门,当干气系统突然故障断气时,该回流阀门立即关闭,迅速自动增加入炉油量,使气化炉仍稳定运行。

3 运行情况

干气掺烧项目在 2002 年 12 月 15 日进行了初次投运试验,处理了系统缺陷,于 2003 年 4 月正式投用干气掺烧项目(只在 B 系列上试验)。

由于干气的成分中 H_2 含量比设计值高,故生成

的合成气中 H_2 组分比纯用渣油含量高约 2%,且干气比渣油产气率要高,在有效气体组分基本不变的情况下,掺烧干气有利于气化炉提高产气能力。

又由于干气中 N_2 含量比渣油要高,所以生成的工艺气中 N_2 含量增加了 1%~2%;从渣油气化工工艺气成分设计值可以看出 CH_4 含量增加约 0.1%, CO 降低了约 4%, CO_2 含量基本不变。

从运行数据看,气化炉拱顶温度在约 3℃ 范围内变化,属正常波动,中部壁温有上升趋势,可能是掺烧干气后,火焰上移造成的。从数据分析,渣油雾化效果提高了,喷射角的变化不超过 2°,证实了对炉内耐火砖的影响和冲刷与原 Shell 烧嘴相当。从前期运行情况分析,冷模性能试验得出的结论基本是正确的。

掺烧干气之后连通管温度变化正常,工艺系统压差正常。气化炉内火焰燃烧正常,黑区分布合理。烧嘴冷却水系统各参数无明显变化。炭黑回收装置的炭浆浓度变化不大,现场炭黑球取样观察正常。

因干气 H/C 相对要高,掺烧干气后耗氧量下降,按有效工艺气产量计算,比全部用渣油的耗氧量低。但是干气入炉温度仅为 112.5℃,如果达到设计值(230℃),耗氧量还会进一步降低。

4 存在的问题

从前期运行情况看,存在的问题有:①干气成分变化时,特别是当重组分含量增加时, C_3 以上组分含量较高,压缩机出口有凝液析出,解决的思路主要考虑从系统上调控干气成分,使之符合生产需要;②干气加热器出口温度达不到 230℃,只有 112℃ 左右,一方面是因干气压缩机四级出口温度只有 85~95℃,未达到设计值(105℃),另一方面是加热器的能力有待进一步提高。■

(上接第 41 页)

参考文献

- [1] 张建华,车泽用.[J].石油炼制,1993,24(10):29-33.
- [2] 罗运华,田原宇,叶智刚,等.[J].燃料化学学报,2003,31(4):91-94.
- [3] 罗运华,田原宇,王立英,等.[J].山西能源与节能,2003,3:51-54.
- [4] 胡成洋,田原宇,王立英.[J].山西能源与节能,2003,3:57-61
- [5] 程之光.重油加工[M].北京:石化工业出版社,1992.
- [6] 孙成功,吴家珊.[J].煤炭转化,1993,16(1):90-96.
- [7] 田原宇.复合硬沥青水浆技术的研制开发和应用[D].石油大学(华东),1998. ■