

综述与专论

热氧化工艺在有机废气及废液处理中的应用

杨培法

(林德工程(杭州)有限公司,杭州,310012)

摘要:本文主要介绍了用于有机废气及废液处理的热氧化工艺的分类,着重介绍了其工艺原理、技术特点和适用范围。调查了各种氧化工艺的在多个行业中的工程应用,并分析了相关装置特点,对有机废气及废液氧化处理的工艺方案选择有重要的借鉴意义。

关键词:有机废气;有机废液;热氧化工艺;工程应用

中图分类号:X70 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2016)01-0021-05

APPLICATION OF THERMAL OXIDATION PROCESS IN ORGANIC WASTE GAS AND ORGANIC WASTE LIQUID TREATMENT

YANG Pei-fa

(Linde Engineering (Hangzhou), Hangzhou, 310012)

Abstract: This paper mainly introduced the classification of the thermal oxidation process for organic waste gas and organic waste liquid. Process principle, technical features and application scope are emphatically described. Engineering application of the thermal oxidation process in numbers of field has been studied. Related device characteristics have been analyzed. The paper has important reference significance for process solutions selection on organic waste gas or waste liquid treatment.

Key words: Organic waste gas; Organic waste liquid; Thermal oxidation process; Engineering application

本文主要研究了热氧化工艺在有机废气及废液处理中的主要分类及工程应用。

1 有机废气和有机废液分类、来源及处理工艺

影响工业废物分类的主要有:废物的相态,污染物的总类及含量等。结合有机废物处理工艺等,工业有机废物主要分为以下几类:低浓度有机废气(污染空气);高浓度有机废气;废油(含盐或不含盐);有机污水(含盐或不含盐);低浓度有机污水,高浓度有机污水等。本文主要讨论的是有机废

气及废液的处理工艺。有机废气及废液来源于传统工业生产中的各个领域,主要包含:炼油工业;石化工业;煤化工;氟化工;制药工业;精细化工;农药及除草剂;香精香料;染料;颜料等。传统的有机废气及废液的处理主要包含物理处理,生化处理,热氧化等处理工艺。

2 热氧化工艺

热氧化处理有机废物是指通过氧化反应使废物中的有机成分氧化成无机化合物的化学工程。废物经过空气等热氧化后,碳氢化合物将被燃烧成二氧化碳和水,卤素或其他酸基元素将以酸的形式被处理,盐分将被焚烧成灰(渣)或以水溶液的形式排除。热氧化工艺的适应性广,操作稳定,

收稿日期:2015-02-20

作者简介:杨培法,男,出生于1979.10.20,硕士学位,工程师。主要研究方向:煤气化工艺,天然气化工,有机废气及废液焚烧技术等。

能够副产无机盐、蒸汽或无机酸等。影响热氧化工艺的主要因素有废物的相态、废物中污染物的含量及关键组分的种类。废物中的关键组分有：Cl, F, Br, I, S, P 等成酸元素；Na, K, Mg, Ca 等成灰元素；重金属离子；盐分的阴离子等。根据实现方式的不同，热氧化工艺可分为催化氧化、蓄热氧化和焚烧等。

2.1 催化氧化工艺

工艺原理：催化氧化属于气-固相催化反应，催化剂降低反应的活化能，从而降低其起燃温度；催化剂内表面富集大量的反应分子，从而提高反应速率。该工艺主要用于有机废气的处理，对有机废液有局限性。

技术特点：起燃温度及燃烧温度低，无需或仅需要较少的补充燃料，NO_x 等污染物的生成因为氧化温度低而受到抑制；缺点是在设计过程中需根据有机废气的特点选择相应的催化剂，避免催化剂中毒。

适用范围：催化氧化工艺在氢氰酸、丙烯腈、甲醛、苯、多环芳烃、环氧乙烷、光气、乙二胺、有机硫化物等有毒有害物质处理中应用广泛。催化氧化工艺典型工艺流程如图 1：

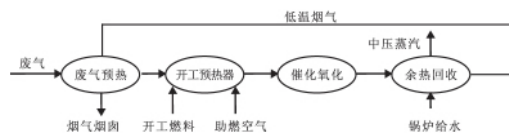


图 1 催化氧化工艺典型流程

催化氧化工艺处理有机废气，已经成功运用到化工、涂装、医药等领域的有机废气处理，下面为相关工程应用：

2.1.1 催化氧化工艺应用于丙烯腈装置有机废气处理

催化氧化工艺已经成熟运用于丙烯腈装置废气处理，某催化氧化装置处理的典型废气组成如表 1 所示：

该装置有机废气气量大，约 $10 \times 10^4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ；有

表 1 丙烯腈装置废气污染物组成

废气成分	丙烯腈	氢氰酸	丙烯	丙烷	CO	NO	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O(g)	合计
质量含量(%)	0.003	0.003	0.34	0.22	0.95	0.04	2.56	1.53	90.95	3.40	100.0

机污染物浓度低，约 $22\ 000 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ ；热值低，LHV 约 $500.0 \text{ Kcal}/\text{Nm}^3$ ；含有有机氮，丙烯腈和氢氰酸具有高毒性；NO_x 的含量较高。针对该废气的特点，选用了催化氧化工艺。催化反应器的入口温度约 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ，反应器出口温度约 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 。经催化反应后，废气中有机有毒有害或污染物质被转化成二氧化碳、氮气和水等。本装置反应温度低，能抑制燃料型或热力型 NO_x 的生成，避免了二次污染；在催化剂的作用下，现有的 NO_x 被催化还原成无害的氮气；虽然废物的热值低，但不需要辅助燃料。

2.1.2 催化氧化工艺应用于乙烯装置有机废气处理^[1]

某乙烯装置环氧丙烷/苯乙烯联合氧化单元会产生有机废气，废气量约为 $85\ 000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 。该废气污染物种类多，组成复杂，见表 2；污染物组成及总烃浓度波动均较大，总烃浓度在 $1\ 000 \sim 2\ 000$

mg/Nm^3 之间，最大能达到 $120\ 000 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ ；热值变化大，为 $80.0 \sim 418.6 \text{ kJ}/\text{Nm}^3$ 。

该装置采用了催化氧化工艺，催化剂采用的是国产蜂窝状 Pt/Pd 贵金属催化剂。装置反应器进口温度约 $270 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ，出口温度在 $320 \sim 370 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间。在装置运行中，通过补充工艺蒸汽控制催化剂床层的温度，防止床层超温，保证污染物含量波动较大时，装置仍能平稳运行。有机物破除率均能达到 99.0% 以上，排放能满足标准要求。装置自 2010 年投产以来运行状态良好。

2.1.3 催化氧化工艺应用于橡胶生产装置尾气处理^[2]

某丁苯橡胶装置废气中含有环己烷、己烷、水蒸气、橡胶填充油油雾等。废气流量约为 $30\ 000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ；总烃含量为 $3.84 \sim 5.82 \times 10^3 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ ；热值低，约 $210.0 \text{ kJ}/\text{Nm}^3$ 。该装置采用了催化氧化工艺，反应器入口温度为 $215 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ，出口温度在

表 2 乙烯装置有机废气组成

废液成分	环氧丙烷	乙醛	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	苯乙酮	O ₂	N ₂	合计
质量含量(%)	1.00	1.00	1.00	1.00	3.50	22.00	4.00	3.00	63.50	100.0

315~500℃。经催化处理后,烃的去除率为98.0%,反应器出口总烃质量浓度小于50 mg/Nm³,满足环保排放要求。

综合以上工程应用可见,催化氧化工艺反应温度低,不易产生二次污染;装置操作弹性大,适应性强。适用于有机污染物总量低,污染物组份多的有机废气。在有机废气中含有N,S等有毒有害或易产生二次污染工况时应用更为广泛。

2.2 蓄热氧化工艺

工艺原理:蓄热氧化首先通过陶瓷或其他载体从排放烟气中吸收并存储热量,再将热量释放给冷的进口待燃烧废气,从而实现高温烟气对低温废气的预热过程。

技术特点:蓄热氧化属于弥漫式燃烧,炉膛内温度分布均匀,不易产生局部高温;不需要或仅需要较少的辅助燃料;燃烧温度可以高于1 000℃,焚烧效率高;燃烧室的进出口温度差低,装置综合热效率高;装置结构及控制逻辑简单,操作弹性大;运行费用低、维护保养容易,使用寿命长。

适用范围:蓄热氧化工艺在处理工业有机废气中应用最为广泛,适合浓度低、废气成分易变化的、大风量有机废气的处理。但在处理雾化废液时则要充分考虑其中盐分或高分子物质对蓄热载体的影响。

根据蓄热和取热方式,蓄热氧化反应器有以下结构:单室反应器;两室或多室反应器。结构如图2所示:

蓄热氧化已经成功的运用于有机废气处理的多个领域,以下是一些典型工程应用。

2.2.1 蓄热氧化工艺用于汽油脱硫装置的废气处理^[3]

某汽油脱硫装置废气主要含有氮气,氧气和不凝油气等。可燃烃类的含量为2.0~4.0%,约

20.0~60.0 g/Nm³,而该气体的爆炸下限为24.0~32.0 g/Nm³。进入蓄氧化反应器前需用空气进行稀释。稀释到爆炸下限的25%。经稀释后的废气的总气量为800~1 300 Nm³/h,有机物含量为1.5~3.0 g/Nm³。进口温度45~60℃,出口温度60~80℃,进出口温差约为20~30℃;系统的反应温度为750~800℃。该装置采用双室反应器,有机烃去除率大于97.0%,燃烧后的烟气排放能够满足环保要求。

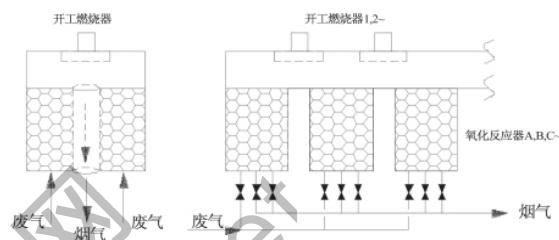


图2 蓄热氧化工艺流程

2.2.2 蓄热氧化用于顺酐装置尾气处理^{[4][5]}

某顺酐装置废气典型质量组成如表3所示:该装置采用了两室蓄热氧化反应器。废气进气温度75℃,氧化温度为850~950℃,出反应器烟气温度为85℃。装置副产6.5 t/h蒸汽。废气经氧化后的有机烃类去除率为99.9%。自2010年投入运行以来,装置运行稳定,副产的蒸汽提高了系统经济效益。

2.2.3 蓄热氧化应用于电子行业有机废气处理^[6]

某印制线路板夹层材料生产装置废气主要由N,N-二甲基甲酰胺,丙酮等混合溶剂的挥发气体组成。有机废气处理量为20 000 Nm³/h;废气中的有机污染物浓度为8 750 mg/Nm³;该装置采用两室蓄热氧化工艺,入口温度200℃,氧化温度850~1 100℃,氧化后净化气中的有效污染物去除

表3 顺酐装置有机废气组成

废液成分	苯	丁烯二酸	CO	O ₂	N ₂	H ₂ O	CO ₂	合计
质量含量(%)	0.12~0.26	0.06%	1.92~2.05	13.59~13.94	73.50	6.12	4.20~4.48	100.0

率>99.0%,有机污染物含量为65.0 mg/Nm³,能够满足环保排放要求。另外,为了提高氧化温度,燃烧室内补充助燃柴油。高温烟气的余热回收由后续单元完成,热能回收可达到85%以上。该套系统管理方便,通过PLC全自动控制,人机界面操作,可实现远程监控,管理方便,自2002年投产以

来,装置运行平稳。

2.2.4 蓄热氧化工艺在橡胶装置废气处理中的应用^[7]

丁苯橡胶装置产生废气的有机成分主要包括正己烷、环己烷、丁二烯及苯乙烯等,废气排放量约为74 000 Nm³/h,表4为该装置的废气的组成。

废气进气温度为 40.0~50 ℃。反应器设计为三室,氧化温度为 790~860 ℃,燃烧室的温度通过调节辅助燃料的量来控制,净化烟气出反应器温度为 75~90 ℃。有机废气经热氧化后,烟气中 SO₂、NO_x 及总烃等均能满足排放要求。

表 4 橡胶装置有机废气组成

废气有机成分	正己烷	环己烷	丁二烯	苯乙烯	合计
体积含量(ppm, v)	308	51	14	392	765

综合以上蓄热氧化装置表明,在处理有机废气时,蓄热氧化工艺热量回收率高,废气处理量操作弹性大。不需要催化剂,一般不需要补充辅助燃料,操作费用低。与催化氧化及焚烧相比,工艺控制简单,装置可靠性高。

2.3 焚烧

工艺原理: 焚烧是指焚化废物中有机物使之分解并无害化的过程,为强力燃烧。焚烧过程由气化、热分解、燃烧等传热、传质过程组成。

技术特点: 根据废物的热值,通过调整辅助燃料及调温介质(调温水及空气等),可以达到需要的焚烧温度,燃烧效率及焚毁去除率均最高,和催化氧化及蓄热氧化相比,焚烧是工业废物处理的终极方案,可以处理的废物种类多,并且可同时处理废气、废液、含盐废水等。缺点是,综合热效率低,控制复杂,投资高。焚烧后产生的二次污染需

表 4 丙烯腈装置有机废水组成

废水成分	丙烯腈	乙腈	氢氰酸	重组分	硫酸	硫化钠	丙腈	丙酮	水	合计
质量含量(%)	0.131	0.308	0.116	12.876	0.353	0.130	0.032	0.008	86.046	100.0

放达到要求。

2.3.2 焚烧用于医药装置废物处理^[9]

国内某制药企业在生产过程中产生了大量废液和废气,废液 5.0 t/d,废气 25 000 Nm³/d。废液的热值为 28 000~32 000 kJ/kg,常温下运动黏度为 18.0~20.0 mm²/s,废气的热值约 15 000~18 000 kJ/kg。废液及废气的组成成分如表 5-1 及表 5-2 所示。

表 5-1 医药装置有机废液组成

废液成分	乙酯	乙酯甲醇	丙酮	丁酯	其他	合计
质量含量(%)	29.8	20.2	14.7	20.5	14.8	100.0

该装置采用废气废液联合焚烧工艺,废气和废液的热值足以满足炉膛的焚烧温度,无需辅助燃料。因为废气中含有氨气、嘧啶等,焚烧温度不

经相应的后续处理。

适用范围: 用于焚烧项目的废物是以化工废物为主的固态、液态废物,如:含有机溶剂废物、废矿物油、废乳化油、精(蒸)馏残渣、废油漆、颜料、涂料、有机树脂废物等;或在经焚烧氧化后能够产生灰分的废气,如气态硅化物等。废酸、废碱、有机磷化合物、卤化有机溶剂等不宜焚烧。

焚烧已经广泛应用于化工、医药中间体、印染等领域。典型的焚烧工艺流程如图 3 所示,典型的工程应用如下。



图 3 焚烧工艺流程

2.3.1 焚烧用于丙烯腈装置废水处理^[8]

表 4 是某丙烯腈装置废水组成。废水中含有丙烯腈、氢氰酸乙腈等有毒、有害物质。焚烧工艺是该类废水的常规处理方案。因为废水中含有有机氮,“燃料型”NO_x 是焚烧过程中需要考虑的问题。该装置采用废液分级及供风分级等低氮燃烧技术,焚烧温度为约 950 ℃,焚烧炉中增加 NO_x 还原区域,合理设计了焚烧炉的各个区域的停留时间。装置不需要 SNCR 或 SCR 等 NO_x 还原设施。运行结果表明,有机污染物破除率及 NO_x 排

宜太高,避免燃料型 NO_x 的生成,温度控制在 1 000 ℃,系统整体运行稳定,烟气排放符合排放要求。

2.3.3 焚烧用于氟化工装置有机废物处理^[10]

某有机氟化工废物中废气的主要成分包括四氟乙烯、六氟丙烯、八氟异丁烯、八氟环丁烷、氟醚和甲醇等,根据标准要求,此类的有害物质的焚烧温度须>1 100 ℃。该装置以废氢气作为辅助燃料,调节焚烧温度。表 6 为有机废气及废液的元素分析。该装置采用立式焚烧炉,焚烧温度为 1 350 ℃。在原料组成发生变化时,调整助燃空气量,能保证废液、废气完全燃烧,焚烧后的烟气能够满足环保标准排放要求。

2.3.4 焚烧用于皂化废液处理^[11]

某石化装置的皂化液为含盐废水,质量组成

为:有机酸钠盐:30.0%,氢氧化钠:4.0%,碳酸钠:8.0%,水:58.0%。正常生产时流量约为5.5 m³/h。废液的LHV约为1500 kJ/kg, COD约为6.5×10⁵ mg/L。用重油做辅助燃料调节焚烧温度,

废液焚烧温度>1100℃。该装置副产中低压蒸气并利用电除尘回收烟气中的碳酸钠,经济效益好。焚烧后排放烟气能够满足环保要求。

从以上的各工程案例可以看出,焚烧工艺在

表5-2 医药装置有机废气组成

废气成分	烃类	苯	啉啉	NH ₃	N ₂	H ₂ O	CO	O ₂	其他	合计
体积含量(%)	11.0	21.8	5.0	21.5	15.2	8.8	6.8	4.7	5.2	100.0

处理有机废液中的应用更广,并且能够同时处理废气和废液,尤其适用于含盐的废液。但是焚烧属于有焰燃烧,对废液的热值有一定要求,若热值太低,将会消耗更多辅助燃料。

3 如何选择废物处理工艺

综上所述,蓄热氧化和催化氧化工艺主要应用于低热值大风量有机废气的处理,在废气中含有N、P、S、芳烃等有毒物质时使用蓄热氧化较多。催化氧化燃烧温度低,通常不需要辅助燃料,不易产生二次污染,但在设计时需考虑催化剂的消耗、中毒、堵塞等问题。和催化氧化相比,蓄热氧化不需要使用催化剂,固定投资和运营成本更低,运营简单,维护费用低,操作弹性非常大,是最为经济的有机废气处理工艺,但在设计时应考虑废气或

表6 某氟化工装置有机废气、废液组成

元素	C	H	O	S	Cl	F	合计
废气, %(w)	32.07	11.98	0.56	0.00	2.36	53.03	100
废液, %(w)	20.89	35.66	12.02	0.00	0.30	31.11	100

烟气中固体颗粒对蓄热载体的堵塞。区别于蓄热氧化和催化氧化,焚烧主要应用于有机废液特别是含盐有机废液的处理,能够同时处理有机废气和有机废液;该工艺适应性广,有机废物处理彻底,但装置设置及控制复杂,投资高,操作弹性低,综合热效率也不高。

4 结论

本文主要介绍了用于有机废气及废液处理的

热氧化工艺的分类,并且分别介绍了其工艺原理,技术特点和适用的范围,调查了各种氧化工艺在多个行业中的工程案例,简要分析了各装置特点,对有机废气或有机废液热氧化处理的工艺方案选择有重要的借鉴意义。选择合适的氧化工艺不仅能够减少装置的固定投资和运行成本,而且可以增加装置的可靠性及避免二次污染等。

参考文献

- [1] 蔡永奇,王飞等. PO/SM 废气催化氧化处理技术的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(9):73-78
- [2] 程文红,袁晓华等. 催化氧化技术在橡胶废气处理中的应用[J]. 化工环保, 2012, 32(2):156-159
- [3] 王海波,宋安泰等. 汽油氧化脱硫醇尾气冷凝_蓄热燃烧技术[J]. 炼油技术与工程, 2010, 40(9):58-61
- [4] 马晓驰,陆勇兵等. 蓄热氧化器在顺酐行业中的应用[J]. 化工机械, 2010, 37(6):772-773
- [5] 蔡鹏山,马晓驰等. 顺酐行业中蓄热氧化器的应用[J]. 化工机械, 2013, 40(5):676-678
- [6] 张洁敏. 蓄热氧化系统处理高浓度有机废气的实例[J]. 广东化工, 2006, 33(6):90-91
- [7] 简力,孙昆. 蓄热式氧化炉在处理SBS生产废气中的应用[J]. 节能技术, 2014, 32(184):185-189
- [8] 高步新,蒋自平等. 丙烯腈装置废液焚烧炉的低NO_x燃烧设计[J]. 石油化工设备技术, 2004, 25(3):23-25
- [9] 张绍坤. 有机废液和废气联合焚烧处理技术的研究与应用[J]. 工业炉, 2004, 34(4):34-36
- [10] 邹平. 有机氟化工废物焚烧炉燃烧工艺及自动控制[J]. 氟化工, 2012, 19(2):4-6
- [11] 李方文,马淞江. 焚烧法处理环己酮生产中的皂化液[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 06(1):81-83

(上接第11页)

[35] Ju F, Guo F, Ye L, et al. Metagenomic analysis on seasonal microbial variations of activated sludge from a full-scale wastewater treatment plant over 4 years [J]. Environmental Microbiology Reports, 2014, 6(1): 80-89.

[36] Li LG, Cai L, Zhang XX, et al. Potentially novel copper resis-

tance genes in copper-enriched activated sludge revealed by metagenomic analysis [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, 98(24): 10255-10266.