



移动扫码阅读

周珍雄,余姮蓉,王智佳,等. 低温吸附工艺处理化工生产车间 VOCs[J].能源环境保护,2021,35(5):75-80.

ZHOU Zhenxiong, YU Hengrong, WANG Zhijia, et al. Treatment of VOCs in chemical production workshops by low temperature adsorption process[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(5):75-80.

低温吸附工艺处理化工生产车间 VOCs

周珍雄¹, 余姮蓉¹, 王智佳², 孙永强^{1,*}

(1.浙江工业大学工程设计集团有限公司,浙江 杭州 310014;2.杭州澄天环保工程有限公司,浙江 杭州 310015)

摘要:采用由颗粒活性炭吸附和水蒸汽解吸组成的两级“吸附-解吸”工艺处理化工生产车间的有机废气,分析处理效果并探讨了可行性。结果表明:在甲醇和甲酸甲酯的浓度分别为 4 071~7 456 mg/m³、6 165~10 914 mg/m³、一级吸附床温度为 5~15 ℃,二级吸附床温度为 0~5 ℃条件下,两级“吸附-解吸”工艺对甲醇和甲酸甲酯的平均去除率分别为 98.15%和 91.51%,出口甲醇和甲酸甲酯浓度平均值分别为 85 mg/m³和 569 mg/m³;该工艺具有投资及运行成本低、有机物去除率较高、产品回收价值高等优点,可用于处理并回收化工生产车间的废气。

关键词:化工废气;活性炭吸附;水蒸气解析;VOCs 去除率;工程应用

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)05-0075-06

Treatment of VOCs in chemical production workshops by low temperature adsorption process

ZHOU Zhenxiong¹, YU Hengrong¹, WANG Zhijia², SUN Yongqiang^{1,*}

(1. Zhejiang University of Technology Engineering Design group Co., Ltd., Hangzhou 310014, China; 2. Hangzhou Chengtian Environmental Engineering Co., Ltd., Hangzhou 310015, China)

Abstract: The two-stage "adsorption-desorption" process which is granular activated carbon adsorption and steam desorption was used to treat the organic waste gas from the chemical production workshop. The treatment effect was analyzed and the feasibility was discussed. The results show that using the two-stage "adsorption-desorption" process, the effluent concentrations of methanol and methyl formate are 85 mg/m³ and 569 mg/m³, with the average removal rates of 98.15% and 91.51%, respectively, under the conditions that the concentrations of methanol and methyl formate are 4 071~7 456 mg/m³ and 6 165~10 914 mg/m³ respectively, the temperature of the first-stage adsorption bed is 5~15 ℃, and the temperature of the second-stage adsorption bed is 0~5 ℃. This process has the advantages of low investment and operation cost, high organic matter removal rate, and high product recovery value. It can be used to treat and recover waste gas from chemical production workshops.

Key Words: Chemical waste gas; Activated carbon adsorption; Steam desorption; Removal rate of VOCs; Engineering application

0 引 言

随着我国近几十年经济的快速发展,大气环境问题形势严峻,化工等重点污染行业导致的空

气污染问题尤为突出。因此,化工企业的废气排放和治理日益成为工业企业无法规避且必须解决的现实问题,挥发性有机物的排放控制和治理显得尤为重要。

收稿日期:2021-06-02;责任编辑:金丽丽

第一作者简介:周珍雄(1975-),男,湖北黄梅人,工程师,主要从事环保新技术研发、环境工程设计与 EPC 工作。E-mail:swfsyb@163.com

通讯作者简介:孙永强(1978-),男,山东安丘人,高级工程师,主要从事环保新技术研发、环境工程设计与 EPC 工作。

E-mail:s_unyq@163.com

挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs) 是一类有机化合物的统称, 一般定义为沸点在 50~250 °C 之间, 室温下饱和蒸汽压超过 133.32 Pa, 在常温下以蒸汽形式存在于空气中的一类有机物^[1]。VOCs 来源广泛, 组成复杂, 大多数 VOCs 具有令人不适的特殊气味, 并具有毒性、刺激性、致畸性和致癌作用等; 同时, VOCs 在大气污染中扮演着重要角色, 可生成颗粒物 PM_{2.5} 和臭氧, 是产生雾霾的原因之一。VOCs 来源^[2] 可分为自然源和人为源, 在人为源中, 工业源的排放量和影响均较大, 而化工行业又是工业源中 VOCs 排放的重要行业之一。相关资料显示, 在全国工业 VOCs 排放源中, 化工企业所排放的 VOCs 排放量占据首位^[3]。化工企业 VOCs 的排放细化为 5 个环节, 分别为储罐呼吸、工艺过程无组织排放、工艺过程有组织排放、废水处理以及销毁/吸收^[4]。化工生产过程中排放的 VOCs 浓度较高且随生产工艺过程呈周期性波动, 成分复杂, 废气组分中除包含挥发性原、辅料外, 还伴有一些中间反应产物, 排放的 VOCs 类别包括非甲烷碳氢化合物(烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃)、卤代烃类、含氧有机化合物(醇、醛、酮、酚、醚、酸、酯等)、含氮有机化合物(胺类、氰类、腈类等)、含硫有机化合物(硫醇、硫醚)等^[5]。

化工企业排放的 VOCs 处理难度较大、成本较高, 在实际处理中有部分企业并未达到行业标准, 使得大气污染问题未能有效缓解^[6]。目前, 化工企业所采取的废气处理方法主要为吸附处理、吸收处理、燃烧处理及生物处理等方法^[7-8]。吸收处理设备简单易操作、效率可达 90% 以上, 但吸收剂需要经常更换并且无法回收利用, 易造成二次污染, 因此不适用于高浓度有机废气处理^[9]; 燃烧处理适用于高浓度有机废气处理, 但在处理热值低的中低浓度有机废气时, 需添加助燃剂(如天然气)才能使其分解完全, 能量消耗较大^[10-11]; 生物处理能源和资源消耗量较低, 但处理过程需要大量的时间, 占地面积较大, 且处理量和种类上也有一定的局限性^[12-14]; 吸附处理是利用吸附剂(如活性炭、分子筛等)吸附废气中有机污染物使其达到净化, 吸附处理具有去除效率高、能耗低、工艺成熟、脱附后溶剂可回收等优点, 适用于高浓度有机废气处理, 对综合平衡吸附量、穿透时间和平衡时间三个指标进行比较, 活性炭的吸附性能要优于分子筛^[15]。

针对化工企业有机废气的排放特征和不同处理方法的优缺点, 本文以浙江某化工公司保险粉生产车间所产生的挥发性有机废气初步处理为例, 将活性炭吸附和水蒸汽解吸两种方法进行组合与优化, 通过现场实验测定废气成分、评估处理效果和回收效率, 并分析其成本与经济效益, 为两级吸附-解吸处理方法的实际应用提供理论基础和技术参考。

1 工程与方法

1.1 工程概况

浙江某化工公司保险粉生产车间在正常操作过程产生的 VOCs 气体中有机污染物浓度较高, 且带有异味, 主要成分包括甲醇、甲酸甲酯等, 严重影响了厂区及周边环境。针对此废气的特征, 在现场中试试验数据基础上, 采用两级“吸附-解吸”的处理工艺, 回收液通过冷凝实现 VOCs 的回收利用。设计处理能力为 3 000 m³/h, 主要有有机污染物甲醇、甲酸甲酯的总去除率要求分别达 90%、85% 以上。

1.1.1 处理工艺

活性炭吸附原理是依靠其独特的空隙结构和分子间相互吸引的作用力, 其吸附性能受外界温度影响较大^[16-18], 而本项目废气中主要有有机污染物甲醇、甲酸甲酯的沸点分别为 32 °C、64.7 °C。因此, 本项目设计采用两级“吸附-解吸”工艺, 在一级吸附床温度为 5~15 °C, 二级吸附床温度为 0~5 °C 的条件下吸附低沸点甲醇和甲酸甲酯。废气处理工艺流程见图 1。

废气经冷凝后先进入一级吸附塔, 利用塔内多孔结构颗粒活性炭将废气中大部分 VOCs 吸附, 部分未吸附的 VOCs 经冷凝后进入二级吸附塔处理, 经两级吸附后的尾气至末端处理后达标排放。吸附塔内活性炭床吸附饱和后采用水蒸汽解吸, 水蒸汽和有机物混合气经一级冷凝后转化为液相、气相混合体(以液相为主), 然后进入二级冷凝转化为液相混合物, 不凝气回流至吸附塔进口二次吸附, 混合液排入贮槽暂存, 贮槽内回收物料采用泵送至车间回收利用。

吸附-解吸包括吸附、再生两个过程, 再生过程又包括吸附床解吸、塔内冷凝液排空、吸附床烘干、吸附床冷却四个工序, 两级吸附单元均设 2 座吸附塔, 1 吸 1 脱, 吸附与再生过程自动切换(即吸附塔 A 处于吸附状态时, 吸附塔 B 处于再生或

待机状态,吸附过程持续时间大于再生过程持续

时间),系统连续运行。

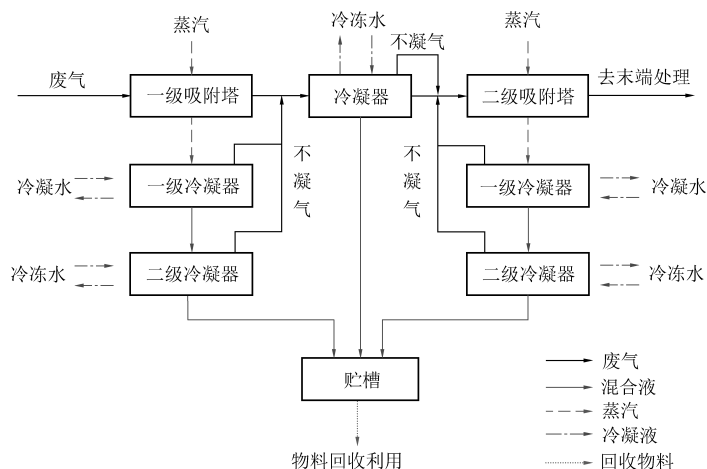


图 1 工艺流程框图

Fig.1 Process flow diagram

1.1.2 处理装置

主体处理装置为吸附塔,采用 304 不锈钢材料制造,具有良好的耐腐蚀性能和耐热耐寒性能,设计主要参数见表 2。系统分两级,每级吸附塔 2

座(1 吸 1 脱),同级之间并联运行,一级、二级之间串联运行,主要由吸附塔、冷凝器、冷却风机、蒸汽换热器、贮罐、磁力泵及相关管路组成。

表 1 吸附-解吸系统运行时间参数

Table 1 Adsorption-desorption system operating time

min

过程	一级吸附持续时间	二级吸附持续时间
吸附	360	480
再生	吸附床解吸	120
	塔内冷凝液排空	15
	吸附床烘干	45
	吸附床冷却	60
	待机	120

表 2 吸附塔设计参数

Table 2 Design parameters of the adsorption tower

项目	参数
单组处理能力/(Nm ³ ·h ⁻¹)	3 000
设备规格/mm	φ2 500×2 500
数量/座	4(2 吸 2 脱)
吸附床层高度/m	1.2
空床气速/(m·s ⁻¹)	0.17
一级吸附床温度/℃	5~15
二级吸附床温度/℃	0~5

1.2 分析方法

废气采样采用采样罐采样,每 1 d 一次,分别在一级吸附塔进、出口及二级吸附塔出口各采样 1 个,每次采样 3 个。

废气检测分析采用 Agilent7890N 气相色谱仪,色谱柱为 CNW CD-WAX(60 m×0.25 mm×

0.25 μm),检测器为氢焰离子检测器,流速为 0.5 mL·min⁻¹,载气流量为 1 mL·min⁻¹。采用程序升温方法:初始温度 30 ℃,保持 1 min,然后以 10 ℃·min⁻¹的速率升至 70 ℃,20 ℃·min⁻¹升至

表 3 颗粒活性炭技术参数

Table 3 Technical parameters of granular activated carbon

项目	参数
孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	≥0.65
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥850
四氯化碳吸附率/%	≥70
四氯化碳脱附率/%	≥80
碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	≥1 100
着火点/℃	≥350
强度/%	≥90
装填密度/(g·L ⁻¹)	350~500
单塔用量/t	≈3
年更换频次/次	2

表 4 公用工程参数
Table 4 Utility parameters

项目	参数		
	温度/℃	压力/MPa	用量/(t·d ⁻¹)
饱和水蒸汽	≥110	≥0.25	1.05
一级冷冻液	-7	≥0.15	循环使用
二级冷冻液	-15	≥0.15	循环使用

200 ℃保持 18 min。分流进样,进样量 1 μL,分流比为 60:1。载气为氦气,进样口温度 300 ℃,FID 检测器温度 250 ℃。

2 结果与讨论

2.1 废气组分与浓度特征

废气来源于该化工公司保险粉生产过程,经测定,废气组分及浓度见表 5。

表 5 废气组分及浓度

Table 5 The composition and concentrations of exhaust gas

污染物	平均值/(mg·m ⁻³)	最大值/(mg·m ⁻³)	最小值/(mg·m ⁻³)	百分比/%
甲醇	5 632	7 456	4 071	39.63
甲酸甲酯	8 079	10 914	6 165	56.85
甲基叔丁基醚	187	290	116	1.32
二甲二硫	35	61	18	0.25
TVOC	14 212	18 510	10 493	100.00

由表 5 可知,废气中主要污染物成分为甲醇和甲酸甲酯,主要污染物浓度较高,甲醇、甲酸甲酯浓度最值相差百分比((最大值-最小值)÷最大值×100%)分别达 45.4%、43.5%,分析表明 VOCs 的排放浓度受生产周期、工艺过程等因素的影响较大,呈现大幅度周期性波动状态。

2.2 废气吸附装置净化效果分析

图 2、图 3 为废气吸附装置正常运行后,一级吸附床温度保持在 5~15 ℃,对一级吸附塔进出口 VOCs 的浓度进行为期 28 d 的测定结果。由图 2 看,甲醇的进气浓度受生产周期、工艺过程等因素影响呈现 7 d 左右的周期性变化,甲醇的进气浓度在 4 071~7 456 mg/m³ 之间波动,前 14 d 一级吸附塔对甲醇的去除相对较稳定,平均去除率为 88.59%,出口平均浓度 663 mg/m³;从第 15 d 开始甲醇的去除率呈现下降趋势,第 15 d 至 28 d 的平均去除率降低到 84.47%,出口平均浓度 904 mg/m³;由图 3 看,甲酸甲酯的进气浓度受生产周期、工艺过程等因素影响呈现 7 d 左右的周期性变化,甲酸甲酯的进气浓度在 6 165~10 914 mg/m³ 之间波动,前 12 d 一级吸附塔甲酸甲酯平均去除率 67.31%,出口平均浓度 2 830 mg/m³,从第 13 d 开始同样出现吸附能力的降低。第 13 d 至 28 d 的甲酸甲酯平均去除率降

低到 66.00%,出口平均浓度 2 786 mg/m³。

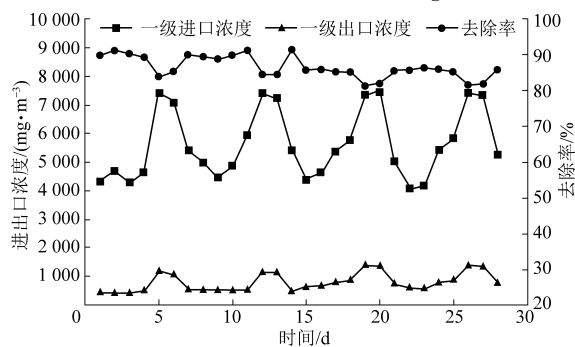


图 2 一级吸附甲醇去除效果

Fig.2 Methanol removal of one-stage adsorption

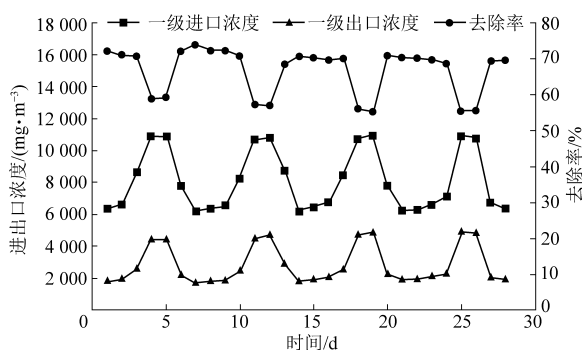


图 3 一级吸附甲酸甲酯去除效果

Fig.3 Methyl formate removal of one-stage adsorption

在测定期内,随着一级吸附塔进口 VOCs 的浓度剧烈波动,一级吸附塔出口 VOCs 的浓度、去

除率均呈波动状态,但剧烈程度有所减弱。单级吸附塔对甲醇、甲酸甲酯等有机污染物有一定的去除效果,但吸附塔出口 VOCs 浓度较高,未达到预期处理目标。

图 4、图 5 为废气吸附装置正常运行后,一级吸附床温度保持在 5~15℃、二级吸附床温度保持在 0~5℃,对一级吸附塔进口和二级吸附塔出口 VOCs 的浓度进行为期 28 d 的测定结果。由图 4 看,一级吸附塔进口甲醇的浓度在 4 071~7 456 mg/m³之间波动,二级吸附塔出口甲醇的浓度在 77~92 mg/m³之间波动。对甲醇的总去除率 ≥97.59%;由图 5 看,一级吸附塔进口甲酸甲酯的浓度在 6 165~10 914 mg/m³之间波动,二级吸附塔出口甲酸甲酯的浓度在 375~569 mg/m³之间波动,对甲醇的总去除率 ≥87.19%。

在测定期内,随着一级吸附塔进口 VOCs 浓度剧烈波动,二级吸附塔出口 VOCs 浓度、去除率均趋于平稳状态,两级吸附对甲醇、甲酸甲酯的总去除率均达到了设计目标。对比单级吸附与两级吸附处理效果,两级吸附对污染物总体的去除效果更加高效、稳定。

系统对 VOCs 处理能力及回收效率详见表 6。由表 6 可见,废气经两级吸附-解吸处理后,尾气中甲醇、甲酸甲酯出口浓度平均值分别为 85 mg/m³、569 mg/m³;系统对甲醇、甲酸甲酯的平均去除率分别为 98.15%、91.51%,对甲醇、甲酸甲

表 6 系统对 VOCs 的处理能力及回收效率

Table 6 VOCs treatment capacity and recovery efficiency of the system

污染物名称	出口浓度/(mg·m ⁻³)			去除率/%			回收量/(kg·d ⁻¹)		
	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值
甲醇	85	92	77	98.15	98.44	97.59	398	528	286
甲酸甲酯	569	725	375	91.51	93.92	87.19	530	689	414

2.3 经济效益分析

系统设备投资费用:约 125 万元。

运行费用:装置年运行 300 天计,电费约 2.40 万元,蒸汽消耗费用约 5.60 万元,活性炭更换费用约 9.60 万元,年运行费用约 17.60 万元,日运行费用约 586 元。

产品回收价值:装置每天回收甲醇、甲酸甲酯平均量分别约为 398 kg、530 kg,年(年运行按 300 天计)回收甲醇、甲酸甲酯的量分别为 119.4 t、159 t,甲醇、甲酸甲酯的市场价分别约为 1 500 元/t、4 000 元/t,考虑回收的甲醇和甲酸甲酯混合液含有水分和杂质,企业提纯后车间回用,价值计

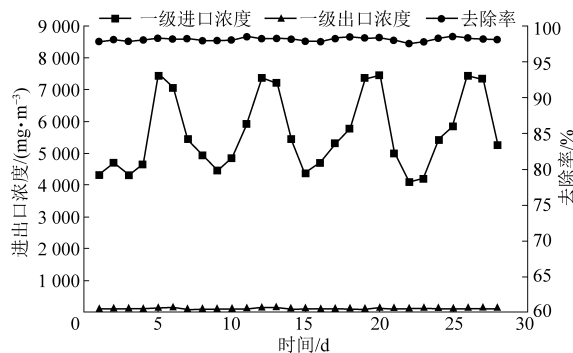


图 4 两级吸附甲醇总去除效果

Fig.4 Total methanol removal of two-stage adsorption

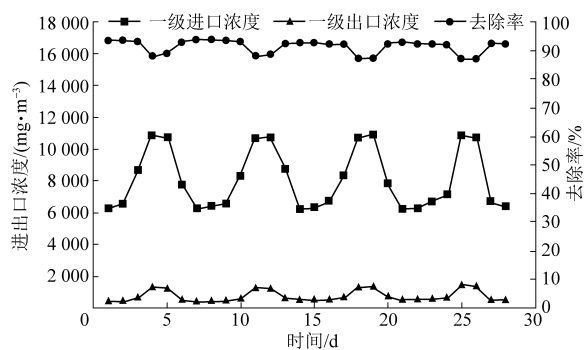


图 5 两级吸附甲酸甲酯总去除效果

Fig.5 Total methyl formate removal of two-stage adsorption

酯的最低去除率分别可达 97.59%、87.19%;甲醇日均回收量达 398 kg,日最大回收量达 528 kg,甲酸甲酯日均回收量达 530 kg,日最大回收量达 689 kg。系统对废气中主要污染物的去除能力较高,系统对 VOCs 回收效果较好。

3 结 论

针对该工程车间废气中 VOCs 浓度高、且浓度随生产过程波动较大的特性,采用两级活性炭吸附-水蒸气解吸工艺,在保持温度低于 15℃的条件下,能有效去除废气中的甲醇及甲酸甲酯,使其稳定地进入后续处理工艺。经检测,处理后尾气中甲醇的平均浓度降低到 85 mg/m³,甲酸甲酯

的平均浓度降到 569 mg/m³; 甲醇的去除率 ≥97.59%, 甲酸甲酯的去除率 ≥87.19%。活性炭吸附-水蒸气解吸工艺可用于净化化工生产废气, 可对废气中甲醇和甲酸甲酯等有机物进行有效回收。该项目处理能力为 3 000 m³/h, 设备投资费用约 125 万元, 年运行费用约 17.60 万元, 日运行费用约 586 元, 年产品回收价值约 65.21 万元, 投资及运行费用低, 回收价值高, 符合企业生产要求, 具有良好的经济效益和环境效应。

参考文献

- [1] 陈雷, 张喆, 马千里, 等. 影响活性炭吸附挥发性有机化合物效果的因素解析 [J]. 汽车工艺与材料, 2016 (5): 48.
- [2] 冯路. 我国工业挥发性有机污染物的处理现状及发展前景 [J]. 广州化工, 2017, 45 (23): 14-15.
- [3] 陈传斌, 郑达, 豆闯. 化工企业 VOCs 治理技术研究进展 [J]. 环境与发展, 2019, 11 (40): 68-69.
- [4] 何梦林, 肖海麟, 陈小方, 等. 化工园区基于排放环节的 VOCs 排放特征研究 [J]. 中国环境科学, 2017, 37 (1): 38-48.
- [5] 刘宇麟. 挥发性有机物 VOCs 监测方法与治理技术 [J]. 干旱环境监测, 2016 (30): 77.
- [6] Wang Hailin, Hao Run, Fang Li L, et al. Study on emissions of volatile organic compounds from a typical coking chemical plant in China [J]. Science of the Total Environment, 2020, 752 (3): 1419-1427.
- [7] Montero-Montoya Regina, López-Vargas Rocío, Arellano-Aguilar Omar. Volatile organic compounds in air: Sources, distribution, exposure and associated illnesses in Children [J]. Annals of Global Health, 2018, 84 (2): 225-238.
- [8] 谭爽, 杨见青, 李晨静. 关于活性炭吸附法处理有机废气在实际应用问题的探讨 [J]. 广东化工, 2020, 18 (47): 141-142.
- [9] Bin Wang, Prashant Sonar, Sergei Manzhos, et al. Diketopyrrolopyrrole copolymers based chemical sensors for the detection and discrimination of volatile organic compounds [J]. Sensors and Actuators, 2017, 251: 49-56.
- [10] 周剑峰, 吴祖成. 不同条件对活性炭吸附挥发性有机物的影响 [J]. 浙江大学学报 (理学版), 2013, 40 (2): 201-206.
- [11] Zhang Xueyang, Gao Bin, Creamer Anne Elise, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon material: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 338: 102-123.
- [12] 任翔宇, 金奇超, 袁伊娟. 活性炭-冷凝回收治理有机废气工程应用研究 [J]. 环境与发展, 2019, 31 (8): 86-87.
- [13] 吴剑, 张玲玲. 挥发性有机废气治理的研究进展 [J]. 广东化工, 2018, 45 (17): 111-112.
- [14] 沈如恩. 吸收与吸附组合工艺处理有机废气工程实例 [J]. 广东化工, 2020, 413 (3): 155-156.
- [15] 李文明, 袁东, 付大友, 等. 活性炭与分子筛吸附性能比较研究 [J]. 科学技术与工程, 2011, 11 (1): 193-195.
- [16] 高华生, 汪大翠, 叶芸春, 等. 空气湿度对低浓度有机蒸气在活性炭上吸附平衡的影响 [J]. 环境科学学报, 2002, 22 (2): 194-198.
- [17] Dubinin MM, Serpinsky VV. Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents [J]. Carbon, 1981, 19 (5): 402-403.
- [18] AK Ghoshal, SD Manjare. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: An analysis [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2002, 15 (6): 413-421.