

环境保护

某制药企业废气处理提标改造工程实践

易 斌, 徐遵主, 李 明, 张纪文

(南京大学环境规划设计研究院集团股份公司, 江苏 南京 210000)

摘 要: 活性炭吸附工艺在制药企业废气治理领域得到广泛应用, 大多数制药企业的活性炭吸附工艺为废弃法, 即定期更换掉吸附饱和的活性炭, 该方法费时费力, 也存在不及时更换超标的风险。本文介绍了某制药企业原有废弃法活性炭吸附工艺改造成活性炭吸附蒸汽再生工艺的工程案例, 从处理效果、运行费用等方面进行了对比, 对制药企业废气治理改造具有一定的参考价值。

关键词: 挥发性有机物; 活性炭吸附; 蒸汽再生

中图分类号: X511

文献标志码: B

文章编号: 1001-9677(2021)023-0100-03

Practice on Upgrading Engineering of Waste Gas Treatment in A Pharmaceutical Enterprise

YI Bin, XU Zun-zhu, LI Ming, ZHANG Ji-wen

(The Group of Nanjing University Academy of Environmental Planning and Design, Jiangsu Nanjing 210008, China)

Abstract: Activated carbon adsorption process is widely used in the field of waste gas treatment of pharmaceutical enterprises. Most of the activated carbon adsorption process of pharmaceutical enterprises is abandoned method, that is, the regular replacement of saturated activated carbon adsorption. This method is time-consuming and laborious, but there is also the risk of not timely replacement leading to exceed the standard. An engineering case that the original activated carbon adsorption process was transformed into activated carbon adsorption steam regeneration process in a pharmaceutical enterprise was introduced, and the treatment effect and running cost were compared, which had certain reference value for the waste gas treatment and transformation of pharmaceutical enterprises.

Key words: VOCs; adsorption; steam regeneration

随着国外生产成本及环保压力的增加, 原料药企业加速向国内转移, 我国原料药行业生产规模不断攀升。原料药生产在创造了巨大的经济效益和社会效益的同时, 也带来了较大的环境负面效应。其中, 原料药生产过程中产生的挥发性有机物 (VOCs), 逐渐成为工业领域 VOCs 污染排放的主要来源之一, 不利于大气环境的可持续发展, 并逐渐对药企附近的居民健康带来较大隐患。原料药行业的有机废气存在排放总量较大、排放浓度高且波动性强、毒性大、排放点源多等特点, 无论是废气收集还是末端治理, 都面临着较大困难。在可持续发展和打赢蓝天保卫战的目标导向下, 如何持续减少医药化工行业的 VOCs 排放量, 使得医药化工行业从高污染迈向绿色发展, 是当前企业、治污机构及政府必须着力研究的课题。

1 项目背景

某制药企业始建于上个世纪九十年代, 拥有香菇多糖、蛋黄卵磷脂等多条生产线。在《江苏省化学工业挥发性有机物排放标准》(DB32/3151-2016) 发布后, 由于新标准排放要求趋严, 为进一步贯彻建立生态文明社会的理念, 企业未雨绸缪, 按照最新地方标准要求, 进一步对全厂生产工艺废气进行提升改造。

2 废气排放现状

该企业主要生产香菇多糖、蛋黄卵磷脂等产品。香菇多糖生产线在提取、沉淀、洗涤等生产环节排放含乙醇有机废气, 蛋黄卵磷脂生产线在提取吸附、浓缩蒸馏等生产环节排放含乙醇、丙酮的有机废气。废气总体排放气量约 25000 m³/h, 排放浓度约 350 mg/m³。提标改造前, 废气处理依据原环境影响评估报告落实, 采用一级水喷淋和一级活性炭吸附串联工艺处理。

废气排放环节见表 1。

表 1 废气排放环节
Table 1 Waste gas emission link

生产线	生产工序	废气污染物
香菇多糖生产线	提取工段	乙醇
	醇沉工段	乙醇
	碱沉工段	乙醇
	精制工段	乙醇和水
	洗涤工段	丙酮和水
卵磷脂生产线	提取吸附工段	丙酮和乙醇
	浓缩蒸馏工段	乙醇、丙酮、乙醇

3 主要问题

经对原有废气处理系统调研及监测,主要存在如下问题:

(1)《江苏省化学工业挥发性有机物排放标准》(DB32/3151-2016)实施后,生产线原有治理系统无法稳定满足该标准,将会出现少数瞬时超标情况;

(2)处理系统的活性炭更换周期过短,根据尾气监测结果,活性炭更换 1 个月后,出现活性炭吸附前后的 VOCs 浓度倒挂,据此推测活性炭吸附 1 个月时已经饱和。频繁的活性炭更换,费时费力,企业运维管理成本高。

4 提标改造方案

4.1 改造思路

提标改造思路主要针对原废气处理系统存在的问题,即提高废气处理效率,降低运维管理难度,降低运行成本。根据企业的产品结构及工况特征,结合行业内已有工程实践,在确保污染物达标排放的前提下,尽可能采用简单、成熟、可靠、经济的处理工艺,达到排放稳定、经济合理、管理方便的目的。

4.2 废气处理提标改造工艺方案

(1) 提标工艺

企业生产车间主要污染物为乙醇和丙酮,排放气量约 25000 m³/h,排放废气温度为常温,原废气处理工艺为“一级水洗+一级活性炭吸附”。根据现场调研,原有一级水洗处理设备可正常运行,原有一级活性炭吸附器内部结构已腐蚀严重,处理效果已基本丧失,因而针对原有废气处理系统,采取保留原有可用设备,更换淘汰设备,保留原有一级水洗塔,同时更换活性炭吸附罐。考虑废气污染物乙醇和丙酮具有良好的水溶性,在原有水洗塔后段新增一级水洗塔,提高水洗净化效率,降低后段活性炭吸附负荷;考虑活性炭的穿透吸附量,将原有抛弃法活性炭吸附工艺改造为蒸汽再生法活性炭吸附工艺;为降低废气湿度^[1],避免湿度影响活性炭吸附效果,在吸附器前段增加一座除湿塔。经改造后,废气处理工艺变更为“两级水洗+除雾+活性炭吸附--蒸汽再生”。

改造后工艺流程图见图 1。

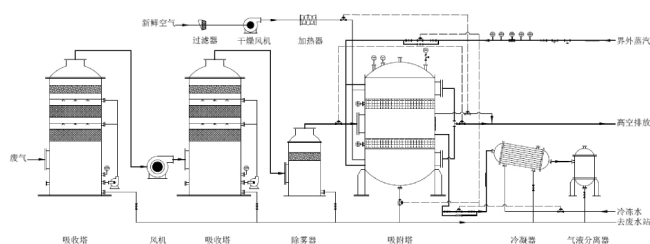


图 1 改造后废气处理工艺流程图

Fig. 1 Flowchart of exhaust gas treatment process after upgrading

(2) 工艺原理

提标后的废气处理工艺包含水洗、除雾、吸附、蒸汽再生脱附等工艺段,其中水洗^[2]和除雾作为配套吸附工艺的预处理工艺段,利用高比表面积的填料层上的气液逆流接触发生传质,使得废气中的水溶性成分,如乙醇、丙酮,溶于吸收液中,实现一部分有机污染物从废气中脱离出来,从而实现降低废气中有机污染物浓度的目的。经过水洗后,废气中夹带了液沫,湿度增大,不利于活性炭吸附,因此通过设置一座除雾塔,通过滤水填料滤除废气中的液沫,降低废气湿度。经过预

处理后,废气进入吸附段,通过活性炭罐中的两个炭层,废气中的有机污染物炭层中的柱状活性炭充分接触,在分子间的范德华力的作用下,有机物被活性炭发达的孔隙结构吸附^[3],与废气分离,从而实现废气净化。但活性炭的吸附存在容量限制,一旦吸附饱和即失去吸附效果,因此,为了保持活性炭的吸附性能,减少活性炭更换次数,提标改造时增加了活性炭蒸汽脱附再生功能,脱附时,引入厂区高温蒸汽至吸附罐内,活性炭层随之升温,被吸附的有机污染物分子动能增大,逐步摆脱范德华力的束缚,从活性炭中解吸^[4]脱离出来,脱离出来的高温高浓度的废气经冷凝器冷凝^[5],液化成废液作为危废处置。经过蒸汽再生脱附后的活性炭,冷却至常温后,恢复吸附性能,进入下一轮的吸附过程。

4.3 新增废气处理设备选型

(1) 吸收塔

处理风量 25000 CMH,直立逆流式,塔径 2600 mm,塔高 5000 mm,两层填料,每层填料高 500 mm,空塔气速 1.3 m/s,材质为玻璃钢,喷嘴型式为非阻塞型(喷嘴角:120°),附属配套维修人孔、溢流口、排放口、供应水口、补水电磁阀、浮球阀、连杆液位计等。吸收塔配套的循环喷淋泵参数选型为:流量 60 m³/h,扬程 20 m,功率 11 kW。

(2) 除雾器

处理风量 25000 CMH,除雾器操作气速取 3.5 m/s,塔径 1600 mm,高度 3000 mm,滤水填料高度 500 mm,塔体材质 FRP。

(3) 引风机

引风机风量取 30000 CMH,全压 3500 pa,功率 45 kW,材质 FRP。

(4) 活性炭吸附罐

处理风量 25000 CMH,过流气速 0.4 m/s,吸附罐外形尺寸为 Φ3500 mm×7000 mm,材质不锈钢 304,再生型颗粒活性炭装填量为 10 m³,活性炭四氯化炭吸附率≥70%。附属配套气动阀、热电偶、爆破片、压力计、冷凝器、蒸汽管道系统、干燥管道系统等。

4.4 改造效果分析

(1) 排放浓度对比

提标改造后,最终 VOCs 平均排放浓度约 25 mg/m³,远低于《江苏省化学工业挥发性有机物排放标准》(DB32/3151-2016)中要求的 80 mg/m³,同时也低于改造前的 VOCs 平均排放浓度 75 mg/m³,最终 VOCs 平均排放浓度降幅约 66.7%,改进效果较明显,也确保了该企业废气的稳定达标排放。

(2) 活性炭更换频次对比

经检测分析,改造前活性炭吸附约 1 个月内即吸附饱和,每年至少需更换活性炭 12 次。提标改造后,活性炭采用再生脱附型活性炭,仅需定期采用高温蒸汽对吸附了 VOCs 的活性炭脱附再生,大大延长了活性炭的使用寿命,再生型活性炭可再生循环使用。根据本项目实践经验,在运行 2 年后,本项目的再生型活性炭经采样送检,四氯化炭吸附率仅下降了约 2%。因而,改造后,活性炭使用寿命大为延长,2 年更换 1 次即可。

(3) 活性炭更换费用对比

活性炭更换费用包含新活性炭采购费用和废弃活性炭的处置费用,改造前后活性炭更换费用对比情况见表 2。该项目改造前后的活性炭采购价分别为 6000 元/吨(普通型)、20000 元/吨(再生型),废活性炭处置费用约 8000 元/吨。

(下转第 106 页)

- during 1990–2017: drivers, speciation and ozone formation potential [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19: 8897–8913.
- [8] 丁学锋, 张慧君, 曹睿. 橡胶制品工业工艺废气排放因子探讨——以轮胎企业为例[J]. *四川环境*, 2013, 32(6): 83–86.
- [9] Wu R, Bo Y, Li J, et al. Method to establish the emission inventory of anthropogenic volatile organic compounds in China and its application in the period 2008–2012[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 127: 244–254.
- [10] 工业和信息化部, 财政部. 关于印发重点行业挥发性有机物削减行动计划的公告: 工信部联节(2016)217号[EB/OL]. <http://www.miit.gov.cn/n1146295/n1652858/n1652930/n3757016/c5137974/content.html>.
- [11] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(9): 2179–2189.
- [12] 王刚, 魏巍, 米同清, 等. 典型工业无组织源 VOCs 排放特征[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(7): 1957–1964.
- [13] 环境保护部. 国家质量监督检验检疫总局. 橡胶制品工业污染物排放标准: GB 27632–2011[S/OL]. <http://www.mee.gov.cn/ywyz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201111/W020120130351570521489.pdf>.
- [14] 张芝兰. 橡胶制品生产过程中有机废气的排放系数[J]. *橡胶工业*, 2006, 53: 682–683.
- [15] 方每青, 黄燕, 刘智策, 等. 臭氧氧化化学吸收净化橡胶恶臭废气的中试研究[J]. *安全与环境工程*, 2010, 17(5): 23–25.
- [16] 齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 等. 郑州市典型工业企业 VOCs 排放特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2020, 41(07): 3056–3065.
- [17] 环境保护部. 固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法: HJ 732–2014[S/OL]. <http://www.mee.gov.cn/ywyz/fgbz/bz/bzwb/jeffbz/201501/W020150115565034743613.pdf>.
- [18] 李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 等. 佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成[J]. *环境科学*, 2018, 39(12): 5334–5343.
- [19] Zhang Z, Wang X M, Zhang Y L, et al. Ambient air benzene at background sites in China's most developed coastal regions: Exposure levels, source implications and health risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 792–800.
- [20] Zhang Z, Zhang Y L, Wang X M, et al. Spatiotemporal patterns and source implications of aromatic hydrocarbons at six rural sites across China's developed coastal regions[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, 121(11): 6669–6687.
- [21] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(40): 5324–5335.
- [22] Grosjean D and Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 1989, 23(8): 1733–1747.
- [23] Grosjean D. In situ organic aerosol formation during a smog episode: Estimated production and chemical functionality[J]. *Atmospheric Environment*, 1992, 26(6): 953–963.
- [24] Izumi K and Fukuyama T. Photochemical aerosol formation from aromatic hydrocarbons in the presence of NOx[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990, 24(6): 1433–1441.
- [25] 栾志强, 郝郑平, 王喜芹. 工业固定源 VOCs 治理技术分析评估[J]. *环境科学*, 2011, 32(12): 3476–3486.
- [26] 高宗江, 李成, 郑君瑜, 等. 工业源 VOCs 治理技术效果实测评估[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(6): 994–1000.
- [27] Kamarulzaman N H, Le-Minh N, Fisher R M, et al. Quantification of VOCs and the development of odour wheels for rubber processing[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 657: 154–168.
- [28] Li Q, Su G, Li C, et al. Emission profiles, ozone formation potential and health-risk assessment of volatile organic compounds in rubber footwear industries in China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 375: 52–60.

(上接第101页)

表2 活性炭更换费用对比

Table 2 Comparison of replacement cost of activated carbon

对比项	改造前	改造后
活性炭装填量/t	2.5	2.5
活性炭年采购量/(t/年)	30	1.25
活性炭年采购费用/(元/年)	180000	25000
废活性炭年处置费用/(元/年)	240000	10000
活性炭更换费用合计/(元/年)	420000	35000

由表2对比可知,改造后,在活性炭更换费用上,活性炭吸附再生工艺具有明显优势,为企业节约了运行费用。

5 结 语

(1) 相较于废弃法活性炭吸附工艺,活性炭吸附再生工艺对 VOCs 处理效果更有保障,也更能节约企业运行费用,减轻运维

压力;

(2) 活性炭吸附再生工艺大大延长了活性炭的使用寿命,减少了活性炭的更换频次,减少了危险废物的产生量,更符合循环经济绿色发展的理念,将来可在 VOCs 处理领域推广应用。

参考文献

- [1] 张纪文, 徐遵主, 李明, 等. 湿度对活性炭吸附二氯甲烷的影响[J]. *广州化工*, 2021, 49(1): 157–159.
- [2] 赵扬, 何璐红, 刘斌杰. 吸收法处理 VOCs 工业废气的研究进展[J]. *山东化工*, 2014, 43(5): 78–79.
- [3] 杜长明, 张创荣, 曾海燕. 活性炭吸附和脱附—等离子体氧化净化有机废气[J]. *环境工程*, 2010, 28(5): 74–77.
- [4] 李文明, 付大友, 李红然. 活性炭再生方法的分析和比较[J]. *广州化工*, 2010, 38(12): 27–29.
- [5] 周灵君. 挥发性有机物(VOCs)吸附回收技术进展[J]. *广州化工*, 2016, 44(1): 6–8.