

含苯乙烯 VOCs 废气排放控制治理案例分析

曹 聪^{1,2}, 藤冈仁², 佐藤一代², 鲁 君³, 阎建民¹

(1. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240; 2. 上海昭和高分子有限公司, 上海 201700;

3. 上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要:介绍了高分子材料生产工厂含苯乙烯的挥发性有机化合物(VOCs)废气治理工程实例。生产废气通过集中收集, 根据实际情况设计排风量, 经过炭床分子过滤器处理后高空排放。废气处理系统的 VOCs 治理效率高达98.8%; 气相色谱质谱联用仪检测发现废气中含量最高的物种为苯乙烯, 达67.5%~77.2%, 苯乙烯排放量远低于国家排放标准, VOCs 减排效果好, 环境效益明显。采用炭床分子过滤器对 VOCs 排放控制具有推广价值。

关键词:苯乙烯; 挥发性有机化合物; 活性炭吸附; 清洁生产

中图分类号: TQ319

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2012)03-0183-03

VOCs 作为光化学反应的主要前体物, 能与氮氧化物反应生成强氧化性的中间产物, 如过氧乙酰硝酸盐, 臭氧等^[1]有害物质, 同时 VOCs 也是造成城市和区域光化学烟雾及灰霾等复合型污染的重要成分^[2], 且大多数 VOCs 组分还具有毒性理特性^[3]。

在化工生产中, 大量使用有机溶剂, 大多属于 VOCs。在原料储存、混料反应、产品包装等过程, 溶剂散逸和废气排空会造成 VOCs 的大量排放, 为了促进企业清洁生产, 减少和避免污染物的产生, 保护和改善环境, 有必要采取适当的措施加以控制。

VOCs 排放控制措施之一是对 VOCs 进行净化处理, 通常可分为两类: 一类是破坏性消除法, 如焚烧和催化燃烧法等, 将 VOCs 转化为二氧化碳和水; 另一类是回收法, 如吸附法、吸收法、冷凝法和膜分离法^[4]。其中, 活性炭吸附法使用范围最广, 对有机溶剂的吸附回收非常有效, 主要应用于成分复杂, 浓度较低和风量较大的场合。

为了控制某高分子材料生产废气中 VOCs 排放, 减少工厂有机废气可能对职工的健康影响, 减少周边社区和工业区的健康安全风险, 同时也有利于工厂节约资源, 带来经济效益^[5,6]。本文以某高分子材料生产废气处理过程的工程实例为研究对象, 采用炭床分子过滤器净化处理生产废气, 总处理规模 137000 m³/

h, VOCs 目标减排率 90%。

1 含苯乙烯 VOCs 废气排放控制治理

1.1 废气排放状况

该工程案例生产产品为 BMC (Bulk Molding Compound: 团状模塑料) 和 VE (Vinyl ester Resin: 乙烯基酯树脂), 主要生产原料包括苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯等, 年总用量 2660t, 年工作时间 7920 h。

BMC 生产废气排放系统共有 5 套, 其中包括投料、计量、混合、落料、包装等工段(设备)的局部排风和车间排风, 废气中主要成分为苯乙烯, 总废气量 128300 m³/h。

VE 生产废气排放系统共有 2 套, 其中包括投料、混合、反应、落料、包装等工段(设备)的局部排风, 废气成分主要为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等, 总废气量 8700 m³/h。

1.2 废气排放控制治理

生产废气采用炭床分子过滤器进行排放控制, 一种立式大容量型活性炭过滤器, 分子过滤和微尘过滤以串联布置的方式排列。分子过滤由多个滤床以并联布置的方式排列, 它的吸附介质装填量大, 在大规模处理场合中具有较经济的优点, 其气体流程阻力较小, 长期运行成本较低可节省能源, 箱体全焊接密闭, 气流无泄漏和短路, 在排放限值极低场合中可以有效使用。

本工程案例研究中主要通过排风系统收集车间废气,通过活性炭床过滤器,由防爆风机引风至 19 m 高空排放,处理流程见下:

排风系统 → 活性炭过滤器 → 排风机 → 屋顶排放

炭床分子过滤器为负压式布置,排风机采用钢制防爆离心通风机,电机为防爆电机,风机运行频率根据废气排放风压自动调节。炭床分子过滤器建设情景如图 1 所示:



Fig. 1 Carbon Filter Bed Engineering Case

2 控制治理效果分析

2.1 仪器与分析

为了检测炭床分子过滤器的运行效果,采用光离子化检测器,检测 VOCs 总浓度;采用 SUMMA 罐采样和气相色谱和质谱联用仪分析 VOCs 组成。

光离子化检测器为美国 RAE 公司生产的 PGM-7600 型 VOC 检测仪,内置 UV 灯(10.6eV),标定气体为异丁烯,苯乙烯换算系数 0.40,检测量程 0 ppmv ~ 999 ppmv (part per million by volume, 按甲烷计),分辨率 0.1 ppmv 时的反应时间短于 3s,实测取样间隔为 2min。

SUMMA 罐连续 8h 采集废气,采用美国 Agilent 公司生产的气相色谱质谱联用仪(GC/MS)分析,仪器型号为 Agilent GC 6890+/MS5973,标气为 PAMS 和 TO-15 两种混合标准气,可检测 VOCs 组分 107 种,检测限 $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.2 检测结果

为了检测废气经炭床分子过滤器的处理效率,在 BMC 废气处理系统的进出口处,同时连续检测 VOCs 浓度,如图 2 所示为一个时段的在线检测结果。VOCs 进口浓度呈现波峰,变化范围为 0 ppmv ~ 15.0 ppmv,与生产作业间歇性相对应。炭床分子过滤器出口 VOCs 浓度为 0 ppmv ~ 0.1 ppmv, VOCs 去除效率在 99% 以上。

VE 废气处理系统的炭床分子过滤器进出口处的 VOCs 在线检测结果如图 3 所示,进口浓度变化为

0.1 ppmv ~ 8.5 ppmv, 出口浓度为 0 ppmv ~ 0.3 ppmv, VOCs 去除效率为 96% 以上。

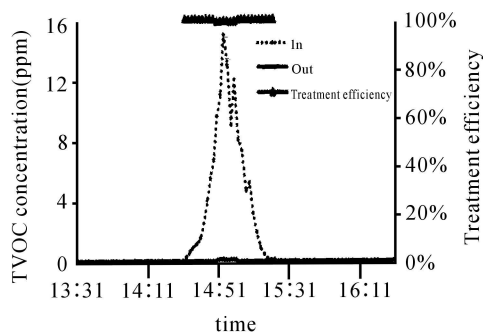


Fig. 2 VOCs Concentration Comparison of Exhaust Before and After the Treatment in BMC Department

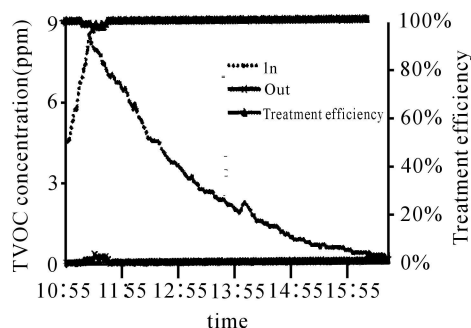


Fig. 3 VOCs Concentration Comparison of Exhaust Before and After the Treatment in VE Department

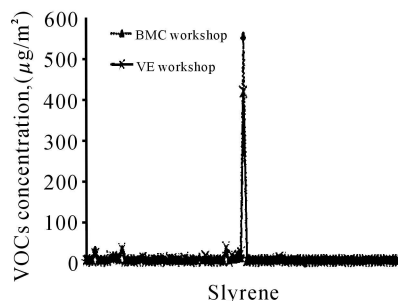


Fig. 4 VOCs Species Composition in BMC Department and VE Department

BMC 和 VE 生产废气用 SUMMA 罐 8h 采样,样品及时经气相色谱质谱联用仪分析。结果显示,如图 4 所示,两种生产废气中含量最高的物种为苯乙烯,分别占总 VOCs 排放量的 77.2%、67.5%,BMC 和 VE 废气处理系统的苯乙烯排放浓度分别为 $553.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $413.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$,由引风机经 19m 高空排放,排风量分别为 $12830 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 $8700 \text{ m}^3/\text{h}$,计算得 BMC 和 VE 废气处理系统中苯乙烯的排放量分别为 $71.0 \text{ g}/\text{h}$ 、 $3.6 \text{ g}/\text{h}$,根据我国《恶臭污染物排放标准》GB14554-93,苯乙烯 15m 高空排放量限值为 $6.5 \text{ kg}/\text{h}$,因此,该工

厂的苯乙烯经处理后属于达标排放,且排放量远低于国家限值。

2.3 检测分析与讨论

批次式作业是化工生产中较常见的形式,由此造成的废气浓度变化呈波峰性变化,会对炭床分子过滤器的 VOCs 去除效率产生明显的影响。炭床厚度和炭床滤速设计时,应充分考虑高峰浓度的冲击,以确保去除效率持续有效。

本工程案例中 VOCs 组分以苯乙烯为主,在选择吸附介质——颗粒活性炭时,应针对苯乙烯分子特性,选用或定制活性炭,以求吸附容量大,吸附周期长。苯乙烯单体分子在氧化气氛下具有易聚合特点,在采用颗粒活性炭吸附过滤时,需采用必要的措施,防止苯乙烯聚合体对活性炭吸附性能的影响。

炭床中颗粒活性炭在使用一定周期后会吸附饱和。化工企业中较适合的方法是采用手持式 VOCs 检测仪定期检测尾气排放浓度,并记录检测数据成档。当发现排放浓度接近或超过设定值时,应及时更换或再生活性炭。

Tab.1 Results of the VOCs Control Case

| | Unit | Data | Remark ^A |
|--------------------------|-------------------|--------|---------------------|
| Usage of solvent (a) | Ton/annual | 2660 | |
| Emission rate(b) | m ³ /h | 137000 | |
| VOCs evaporation rate(c) | kg/annual | 3713 | |
| VOCs emission ratio(d) | kg/ton | 1.4 | (a)/(c) |
| VOCs emission rate(e) | kg/annual | 43 | |
| VOCs reduction rate(f) | kg/annual | 3670 | (c)-(e) |
| VOCs reduction ratio(g) | %(mass) | 98.8% | (f)/(c) |
| VOCs emission ratio(h) | kg/ton | 0.016 | (a)/(e) |

A: last column in Tab.1 gives some explanation for first column, for example: VOC transpiration ratio = solvent consumption/(VOC total evapo-transpiration) : in other words, (d) = (a)/(c)

2.4 减排效果

将 BMC 和 VE 生产废气集中收集,经炭床分子过滤器处理实现较理想的效果,具体效果见于 Tab.1。由表中数据可知,该案例 VOCs 散发率为 1.4 kg/t,生产废气采用炭床分子过滤器处理后,VOCs 减排可达

98.8%以上。

3 结论

本研究工程案例中,高分子材料生产中使用大量有机溶剂,其在储存、投料、计量、混合、反应、落料、包装等过程中造成 VOCs 排放。根据实测结果,VOCs 散发量为每年 3713 kg,即 1.4 kg/t 原料,VOCs 排放浓度随批次式生产呈波峰型变化,VOCs 组分为苯乙烯与生产原料中主要溶剂相对应。生产废气采用炭床分子过滤器处理,合理设计炭床厚度和滤速,并选择适当的颗粒活性炭,VOCs 减排效率可达98.8%,VOCs 年减排量 3670 kg,实例证明,采用活性炭分子过滤器对含苯乙烯 VOCs 废气排放控制治理,废气减排效果明显,处理后的苯乙烯排放远低于国家的排放限值;通过该工程案例研究表明,通过合理设计排放量、集中收集车间废气经炭床分子过滤器,可有效实现降低 VOCs 和有害大气污染的排放量,属于清洁生产,社会效益高;具有同行业的推广价值。

参考文献:

[1] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006; 221-231.

[2] 傅家谟. 二次气溶胶对灰霾贡献大[J]. 环境, 2008, 92(7); 28-29. Fu J M. Greater contribution of secondary aerosol haze[J]. Environment, 2008, 92(7); 28-29.

[3] Mukund R, Thomas J K, Spicer C W. Source attribution of ambient air toxics and other VOCs in Columbus Ohio [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(20); 3457-3470.

[4] Khan F I, Ghosal A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2003, 13; 527-545.

[5] Mirasgedis S, Hontou V, Georgopoulou E, et al. Environmental damage costs from airborne pollution of industrial activities in the greater athens, greece area and the resulting benefits from the introduction of BAT [J]. Environmental Impact Assessment Review, 2008, 28; 39-56.

[6] Edwards R D, Jurvelina J, Koistinen K, et al. VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35; 4829-4841.

(下转第 190 页。to be continued on P.190)

Chaotic Mixing and Its Application in Polymer Blending

Yiwei Yang, Jiajun Wang, Xueping Gu, Lianfang Feng

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

ABSTRACT: The traditional polymer blend process has disadvantages of degradation and high energy consumption due to intense shear. Chaotic mixing can be used to produce polymer blends with the advantages of controllable morphology and high efficiency. The geometric model of chaotic mixing was illustrated along with corresponding equipments and mixing mechanisms. The morphology of polymer blends developed through a widely accepted route involving step by step transitions from lamellas to fibrils and to droplets. Therefore the chaotic mixing can be used to produce toughness enhanced, multilayer anti-infiltration, the fiber and conductive polymer-based composites by controlling the morphology of polymer blends.

Keywords: chaotic mixing; polymer blending; phase morphology

(上接第 185 页。continued from p. 185)

A Case of Styrene Exhausts Treatment Process

Cong Cao^{1,2}, Jin Fujioka², Ichiyo Sato², Jun Lu³, Jianmin Yan¹

(*1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Showa Highpolymer Co., Ltd, Shanghai 201700, China; 3. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China*)

ABSTRACT: This paper described a case study of styrene exhausts treatment process from polymer production plant, in which exhausts volume is designed based on actual facts. Exhausts are centrally collected and then emit in high altitude after treatment by the carbon bed filter. Efficiency of volatile organic compounds (VOCs) treatment system is up to 98.8%. Styrene, which accounts for 67.5% to 77.2% of the total exhausts, is detected by gas chromatography mass spectrometer. Effect of VOCs reduction is obvious, and styrene emission is far below the national standard. In conclusion, carbon bed filter treatment, an environmentally friendly method of VOCs control, is worth promoting.

Keywords: styrene; VOCs; activated carbon adsorption; cleaner production