

一种过氧化氢装置重芳烃尾气回收处理的方法

王耀斌, 要如磊*, 刘斌

(阳煤集团太原化工新材料有限公司, 山西太原 030400)

摘要:采用涡轮膨胀-活性炭纤维吸附工艺回收 24 万 t/a 过氧化氢装置氧化尾气中的重芳烃, 这种联用技术避免了高浓度的重芳烃氧化尾气直接进入活性炭纤维机组, 提高了吸附材料的使用寿命, 且回收率得到提高。经测定氧化尾气处理后芳烃质量浓度稳定在 70~80 mg/m³, 常压设备 VOC 气体处理后芳烃质量浓度稳定在 16~25 mg/m³, 均达到环保排放标准, 回收率达 98.7% 以上, 处理效果明显。

关键词:过氧化氢装置; 重芳烃尾气; 涡轮膨胀; 活性炭纤维吸附

中图分类号: TQ123.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0220-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.046

A method for recovery treatment of heavy aromatics-containing tail gas from hydrogen peroxide plant

WANG Yao-bin, YAO Ru-lei*, LIU Bin

(Taiyuan Novel Chemical Materials Co., Ltd., Yangquan Coal Industry (Group) Co., Ltd., Taiyuan 030400, China)

Abstract: A joint process combining turbine expansion with activated carbon fiber adsorption is used to recover heavy aromatics from the oxidation tail gas discharged from a 240 thousand tons per year hydrogen peroxide plant. This joint process can prevent high concentration of heavy aromatics-containing tail gas from entering directly into the activated carbon fiber adsorption unit, which hence enhances the lifespan of adsorption material and increases the recovery rate. It is determined that the concentration of heavy aromatics is stable at 70~80 mg·m⁻³ in the oxidation tail gas that is treated by the joint process, and 16~25 mg·m⁻³ in the tail gas that is treated by a normal pressure VOC treatment equipment, both meeting China's environmental protection standard. The recovery rate of heavy aromatic exceeds 98.7%, showing an obvious effect.

Key words: hydrogen peroxide plant; heavy aromatics-containing tail gas; turbine expansion; adsorption by activated carbon fiber; recovery

阳煤集团太原化工新材料有限公司 24 万 t/a 过氧化氢装置采用蒽醌钡催化剂工艺, 在生产过程中产生有组织及无组织挥发性有机物排放尾气。尾气中含有 C₉ 芳烃等物质, 主要为三甲苯异构物。重芳烃是一种挥发性较强的有毒有害物质, 含有重芳烃的尾气直接排放会对环境造成严重污染。重芳烃是双氧水生产的主要原料, 随尾气排放的芳烃损失量约 30%。阳煤太化新材料对过氧化氢装置尾气中的重芳烃进行高效回收利用, 既能有效降低原料消耗、降低成本、提升市场竞争力, 又能减少环境污染。

1 重芳烃回收方法

目前国内普遍采用的双氧水尾气芳香烃回收方法有冰机法、涡轮膨胀法、活性炭纤维吸附法等工艺^[1]。

1.1 冰机法

冰机法^[2]是直接利用冰机产生的冷量制造低

温水, 然后利用低温水与尾气换热, 对尾气进行降温、冷凝, 分离、回收其中的重芳烃。该方法是最早的尾气芳烃处理方法, 冰机在运转过程中耗电量大, 运行成本较高, 正在被循环水冷凝取代。

1.2 涡轮膨胀法

涡轮膨胀机^[3]是用来产生冷量的高速旋转叶片机, 采用逆升压流程。来自工艺流程的具有一定压力和温度的气体, 进入涡轮膨胀机作功(膨胀功为同轴压气机吸收)。根据热力学定理, 气体膨胀做功时, 内能减少, 温度必然降低, 从而产生冷量, 使尾气温度降至芳烃露点以下冷凝, 然后进入分离器回收。该方法耗能低、无二次污染, 但回收率不高, 基本在 20%~50%。

1.3 活性炭纤维吸附法

活性炭纤维吸附装置是利用活性炭纤维对芳烃的吸附作用及蒸汽的脱吸作用来回收芳烃。活性炭表面与有机废气分子间相互引力的作用产生物理吸附作用, 通过物理吸附过程, 能够将废气中的有机成

收稿日期: 2019-08-07; 修回日期: 2019-10-10

作者简介: 王耀斌(1968-), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向为化工装置尾气处理, taihuawyb@126.com; 要如磊(1987-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为化工装置尾气处理, 通讯联系人, yao_rulei@163.com。

分吸附在活性炭的表面,使废气得到净化,净化后的洁净气体通过排气筒达标排放。

不同的吸附剂有着不同的吸附性能和特点,需要根据尾气的浓度、成分选择最合适的吸附剂;活性炭纤维上布满微孔(图1),微孔占比及其比表面积都比颗粒活性炭高出很多,在空气中对有机气体吸附能力比颗粒活性炭高几倍至几十倍,对苯类、酯类、石油类的废气均能从气相吸附回收,回收率可达90%以上,且具有脱附蒸汽消耗量低、不脱粉、占地面积小等优点。适用于组分单一、浓度较高的有机废气的吸附回收。该方法需要耗费一定量的蒸汽,且活性炭纤维需定期更换,同时进入该装置的尾气温度越低对吸附越有利。



图1 活性炭纤维(ACF)及其孔结构

2 重芳烃回收工艺

2.1 涡轮膨胀制冷

阳煤太化新材料公司24万t/a过氧化氢装置

氧化尾气排放量40 000 m³/h;尾气主要成分O₂、N₂、重芳烃;尾气浓度7 000~8 000 mg/m³;尾气压力0.2 MPa;尾气温度45~53℃。针对该装置氧化尾气排放量大、重芳烃浓度高的特点,采用涡轮膨胀机-活性炭纤维吸附联用工艺。涡轮膨胀机组由1台涡轮膨胀机以及相配的滑油系统、测控系统组成,安装在撬块上,另1台涡轮膨胀机搭载并联在撬块上,运行参数见表1。氧化尾气先在冷箱中预冷至<25℃,然后进入双涡轮膨胀机组,利用氧化尾气的余压高效快速膨胀制冷,使氧化尾气中的芳烃降温、冷凝、液化,最后进入分离罐^[4]实现重芳烃的分离。

表1 PZ16A+FW908D 涡轮膨胀机组运行参数

项目	数据	项目	数据
涡轮进口压力/MPa	0.15~0.25	涡轮流量范围/%	±10
涡轮出口压力/MPa	~0.03	工作转速/(r·min ⁻¹)	<12000
涡轮进口温度/℃	≤25	轴承温度/℃	<80
涡轮出口温度/℃	0~5℃		

2.2 碳纤维吸附

经涡轮膨胀机组处理后的不凝气排气量40 000 m³/h,重芳烃含量3 500~4 000 mg/m³,再进入活性炭纤维机组进行吸附。碳纤维吸附采用4箱8芯一级吸附工艺,主要有4个工艺步骤:前处理、吸附、脱附、干燥,工艺流程见图2。

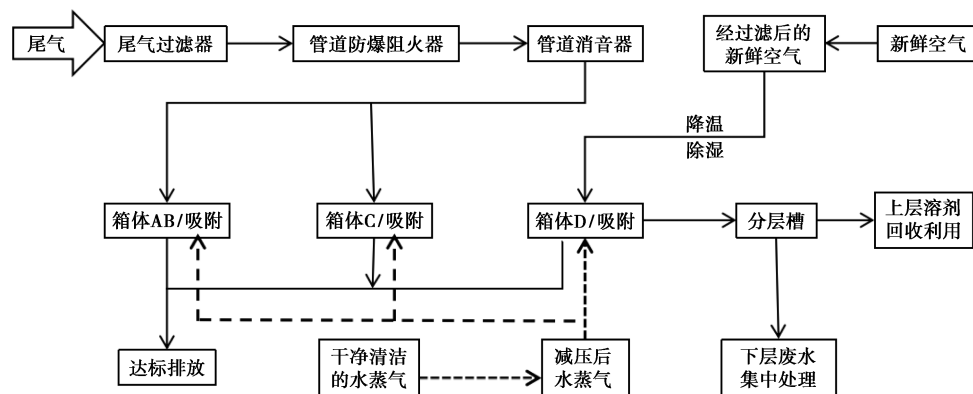


图2 二级吸附工艺流程示意图

(1) 前处理

从涡轮膨胀机出来的不凝尾气经过粗效过滤器去除粉尘及液滴,有效保证纤维的吸附效果;之后经过管道阻火器、管道消音器,保证整套系统运行的安全性。

(2) 吸附过程

经过预处理之后的废气直接进入活性炭纤维吸

附器进行吸附处理,在高效吸附剂的作用下,废气中的有机成分吸附在吸附剂上。

(3) 脱附过程

吸附剂达到饱和后,在水蒸汽的加热和吹扫作用下,重芳烃脱附下来,混合蒸汽进入到一级冷凝器;冷凝液经过换热降温后进入分层槽分层,上层重芳烃进入回收芳烃贮槽,下层废水直接进入废水排

放系统进行统一处理;解吸过程中的不凝气通过漩涡气泵抽到尾气吸附过滤器前再次进行吸附。

(4) 干燥过程

通过干燥风机吸入经过滤后的自然风,对活性炭纤维吸附芯进行降温、干燥处理。这种联用技术避免了高浓度重芳烃的氧化尾气直接进入活性炭纤维机组,保证了吸附材料的使用寿命,且与单一方法相比,回收率得到提高^[5]。

重芳烃在《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)中没有具体的排放指标,参照执行非甲烷总烃排放指标,非甲烷总烃最高允许排放浓度 120 mg/m³。自 2017 年以来,环保形势日益严峻,挥发性有机物(VOCs)纳入《大气污染防治法》监管范围,各级环保部门要求对挥发性有机物(VOCs)限期进行治理。《太原市重点行业挥发性有机物(VOCs)2017 年专项治理方案》及《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)、《工业企业挥发性有机物排放控制标准》(DB 12-524—2014)要求非甲烷总烃由 120 mg/m³ 降低为 80 mg/m³。

24 万 t/a 过氧化氢装置氧化尾气经涡轮膨胀-活性炭吸附后,经测定芳烃质量浓度稳定在 70~80 mg/m³,回收率达 98.9% 以上,见图 3,达到环保排放标准。

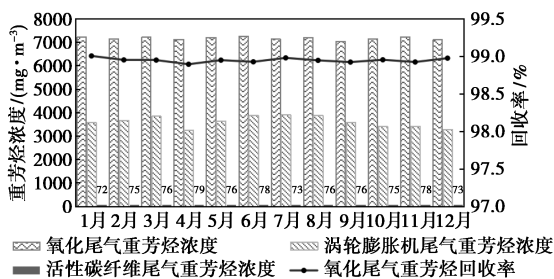


图 3 2018 年氧化尾气重芳烃回收处理浓度变化及回收率

2.3 其他设备尾气处理

实际生产操作中,过氧化氢装置内大多数常压设备及塔器都是通过阻火器将尾气直接排入大气,尾气中含有重芳烃等物质。阳煤太化新材料 24 万 t/a 过氧化氢装置内有组织及无组织(稀品主装置、中间罐区、污水处理及工作液配置等工序)挥发性有机物(VOCs)尾气排放量 4 000 m³/h;尾气浓度 1 500~2 000 mg/m³;尾气压力 0.006 5~0.007 0 MPa;尾气温度 50℃。这部分尾气压力较小,直接采用 3 箱 3 芯二级碳纤维吸附工艺,经管道连接后,由风机引至活性炭纤维尾气吸附机组吸附。本回收工

艺装置 2018 年 10 月投入运行,运行 10 个月以来,VOC 机组排放尾气重芳烃浓度 16~25 mg/m³,重芳烃回收率达到 98.7% 以上,见图 4,能达到山西省当地的尾气排放标准。

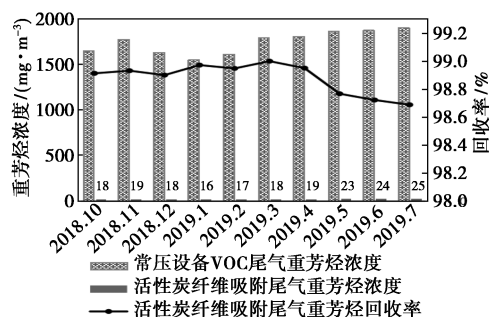


图 4 2018 年 10 月—2019 年 7 月常压设备 VOC 尾气回收处理重芳烃浓度变化及回收率

3 经济效益

24 万 t/a 过氧化氢装置年运行时间 8 000 h,重芳烃按 7 000 元/t 计算,每年可回收氧化尾气重芳烃 40 000 m³/h×7 000 mg/m³×8 000 h×98.9% = 2 215 t,每年可回收过氧化氢装置中其他尾气重芳烃 4 000 m³/h×1 500 mg/m³×8 000 h×98.7% = 47 t。每年重芳烃回收共计 2 262 t,减少原料成本 1 583 万元。

4 结论

采用涡轮膨胀机-活性炭纤维吸附联用工艺,这种新的双氧水氧化尾气处理装置与蒽醌法生产双氧水的工艺技术相配套,处理效果明显。考虑节能降耗方面,下一步可考虑在涡轮膨胀机组并联发电机组,可将膨胀机所做功转化成电能输出,可以更好地利用尾气能量,达到回收芳香烃、减少环境污染、回收尾气能量等多重作用,具有良好的发展前景。

参考文献

- [1] Standard test method for tension testing of structural alloys in liquid helium[S]. ASTM E1450, 2003.
- [2] 李大为. 双氧水尾气重芳烃回收技术浅析[J]. 当代化工研究, 2017, (4): 66-67.
- [3] 赵飞云. 双氧水氧化尾气芳烃最佳回收工艺的探讨[J]. 广东化工, 2010, 37(9): 39-41.
- [4] 郭彦超. 一种去除蒽醌法制过氧化氢过程氧化尾气中挥发性有机物的方法[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(5): 79-81.
- [5] 耿庆鲁. 双氧水生产过程中氧化尾气中芳烃的回收[J]. 氯碱工业, 2018, 54(11): 25-27. ■