

氮气含烃量对聚丙烯 VOCs 脱除影响的研究

马凯旋*, 高妍, 周涛, 王苏

(天华化工机械及自动化研究设计院有限公司, 国家干燥技术和装备工程技术研究中心, 甘肃兰州 730060)

摘要:某化工企业在聚丙烯后处理工段增设了 VOCs 脱除装置后, 聚丙烯产品 VOCs 含量仍超过 $80 \mu\text{g/g}$, 且消耗大量氮气。通过增设微量烃分离系统降低氮气中烃浓度, 聚丙烯产品 VOCs 含量降低到 $37.9 \mu\text{g/g}$, 且氮气消耗量降低至 $500 \text{ m}^3/\text{h}$, 产品质量大幅提升, 经济效益显著提高。

关键词:聚丙烯; VOCs; 氮气; 烃

中图分类号: TQ325.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0238-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.043

Study on impact of hydrocarbons content in nitrogen on removal of VOCs in polypropylene

MA Kai-xuan*, GAO Yan, ZHOU Tao, WANG Su

(Tianhua Institute of Chemical Machinery & Automation Co., Ltd., Lanzhou 730060, China)

Abstract: A chemical enterprise finds that VOCs content in polypropylene products still exceeds $80 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and a lot of nitrogen is consumed after it adds a VOCs removal unit in the post-processing section of polypropylene plant. By adding a trace hydrocarbons separation system and optimizing the operation parameters, VOCs content in polypropylene products is reduced to $37.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and nitrogen consumption drops to $500 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$. In addition, the quality of polypropylene products is greatly improved and the economic benefit turns better.

Key words: polypropylene; VOCs; N_2 ; hydrocarbon

聚丙烯具有优异的综合性能, 广泛地应用在各种领域, 但聚丙烯在生产过程中会导致挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 的产生^[1]。这类挥发性有机化合物直接损害到人们的身体健康, 引起了下游厂家和消费者的重视^[2]。

某化工企业在聚丙烯后处理工段引进聚丙烯颗粒 VOCs 脱除装置后, 聚丙烯颗粒料产品 VOCs 含量从高于 $300 \mu\text{g/g}$ 降低至 $86 \mu\text{g/g}$ ^[3-4]。下游厂家对高端聚丙烯产品 VOCs 含量的要求值为 $\leq 60 \mu\text{g/g}$ (欧系标准)^[5-6]。该化工企业所生产的聚丙烯产品不仅没有达到欧系标准要求, 且引入聚丙烯颗粒 VOCs 脱除装置后, 产品成本提升了 95.6 元/t。因此亟需找到一种方法, 既能提升产品品质符合欧系标准, 又能降低生产成本。

1 改造前运行情况

1.1 改造前工艺

聚丙烯颗粒 VOCs 脱除装置主要由屋脊脱挥塔和 3 组由风机、换热器组成的氮气循环线构成^[7]。改造前的工艺流程见图 1, 工艺流程简述如下。

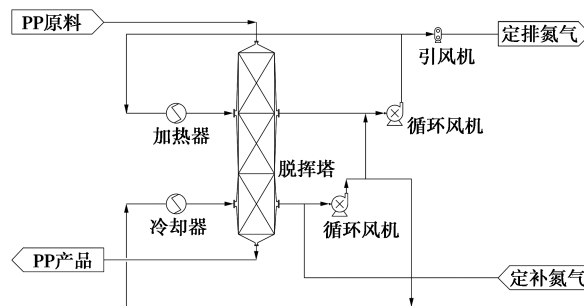


图 1 改造前工艺流程

聚丙烯颗粒料受重力从屋脊式脱挥塔顶部流向底部, 脱挥塔分为热氮气段和冷氮气段, 每段都有 1 个进风口、1 个出风口和许多屋脊式布气管。聚丙烯颗粒在热氮气段被热氮气加热脱挥, 在冷氮气段被冷氮气降温后进入料仓^[8-10]。

1.2 改造前运行参数和结果

受上游挤出机运行负荷影响, 装置处理量固定为 25 t/h , 聚丙烯颗粒在脱挥塔加热段的停留时间为 160 min 。其他工艺参数为: 补充氮气流 $1500 \text{ m}^3/\text{h}$, 加热段氮气温度 120°C , 循环量 $95000 \text{ m}^3/\text{h}$, 冷却段氮气温度 35°C , 循环量 $90000 \text{ m}^3/\text{h}$ 。以 K9930 牌

号聚丙烯颗粒为例, VOCs 含量从 353 $\mu\text{g}/\text{g}$ 降低至 86 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 脱除原理

在已报道的以小试试验为主的文献中已明确, 聚丙烯颗粒料内部为聚丙烯与各类含碳杂质均匀分布, 高温可以增大高分子间隙, 提高烃类小分子能量, 易使烃类小分子迁移至聚丙烯颗粒表面^[11-13]。

在试验中发现, VOCs 从颗粒表面跃迁至氮气中的过程与水表面蒸发过程具有相似特征。聚丙烯颗粒在循环热氮气相较于密闭热氮气脱除率更高, 且随着增大补充氮气量, 聚丙烯颗粒 VOCs 含量逐渐降低。

2.2 VOCs 迁移至氮气介质实验

模拟现有工业装置构建中试实验。实验中, 通过控制定补 N_2 , 进而控制 N_2 中烃含量。物料与每小时 N_2 循环质量比为 1:5, 聚丙烯颗粒停留时间为 2 h, 探究了不同氮气烃含量对干燥脱挥的影响, 考察结果如图 2。

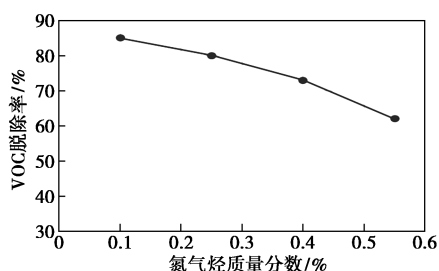


图2 氮气烃质量分数对聚丙烯干燥脱挥的影响

由图2可见, 随着氮气烃质量分数不断降低, VOCs 脱除率不断升高。由物质干燥性质可以猜测, 随着氮气烃含量升高, 聚丙烯颗粒的平衡湿含量不断增大。VOCs 在聚丙烯颗粒表面的解析和吸附达到平衡。考虑到通过增加补充氮气量, 降低氮气烃含量, 会大大增加生产成本。因此研发设计了新的聚丙烯颗粒 VOCs 深度脱除工艺, 不仅降低了氮气烃含量, 而且大幅降低了补充氮气量, 降本增效, 同时建议氮气烃最佳质量分数为 0.1%。

3 微量烃分离系统设计

3.1 微量烃分离原理

微量烃分离技术是利用沸石分子筛吸附剂对排放废气中的 VOCs 进行吸附净化的技术。沸石分子筛是结晶硅铝酸盐, 具有规整的晶体结构、均匀一致

的孔分布和可调变的表面性质。疏水硅沸石吸附剂具有疏水、亲油特性、尺寸均匀的孔道、较大的比表面积(500~1 000 m^2/g)和较大的吸附容量, 可用于从废气中吸附去除许多有机物分子。沸石转轮 VOCs 吸附过程分如下 3 步。

步骤一: 废气中的 VOCs 经气体流动传递到沸石分子筛的表面。

步骤二: VOCs 在沸石分子筛的范德华力作用下扩散到沸石分子筛内部孔道, 此过程有机废气中的 VOCs 被吸附在沸石分子筛微孔中, 达到吸附净化的要求。

步骤三: 当沸石分子筛的微孔全部被 VOCs 占据填充后, 此时沸石分子筛达到吸附饱和, 需要进行脱附再生重新恢复吸附能力。

3.2 典型成分静态吸附试验

不同吸附风速下转轮对己烷、庚烷的静态吸附试验如图 3、图 4 所示。

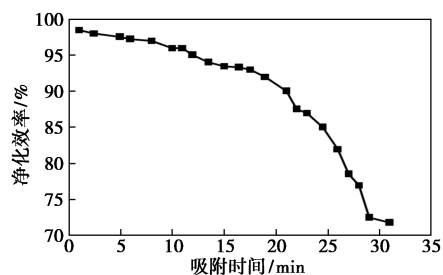


图3 己烷静态吸附率

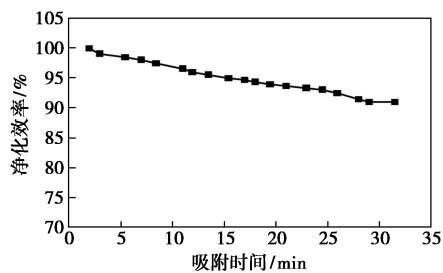


图4 庚烷静态吸附率

由图3、图4可见, 常规厚度转轮对 $500 \text{ mg}/\text{m}^3$ 己烷的吸附效率 >95% 持续约 12 min, 吸附效率 >90% 持续约 17 min。常规厚度转轮对 $110 \text{ mg}/\text{m}^3$ 庚烷的吸附效率 >95% 持续约 17 min。

对脱挥塔循环氮气中所含微量烃工况, 根据吸附效率要求, 调整转轮转速, 吸附脱附连续进行就可以维持要求的吸附效率。

3.3 微量烃分离系统设计

常规沸石转轮的解析气为新鲜气体(主要为干净空气), 工业 VOCs 深度脱除系统为氮气系统, 不

能有空气引入^[14]。依据中试试验结论,且为了达到降本增效的目的,研发设计了氮气系统微量烃分离新工艺。屋脊式干燥塔冷却段出来的氮气进入分子筛吸附浓缩转轮,废气经过滤后,进入到沸石转轮吸附。沸石转轮分成 3 个区域:一个吸附区域,占整个面积的 5/6,有机气体被吸附在蜂窝沸石中,洁净气体排出进入换热器升温后进入脱挥塔;占转轮 1/12 的区域为脱附区域,用高温加热,将气体中的 VOCs 在高温下挥发出来,去火炬系统;另占转轮 1/12 的区域为冷却区域,将常温废气通过高温区域进行冷却,产生的气体通过与高温烟气换热至 200℃ 进入脱附区域,形成脱附气体。流程示意图如图 5。

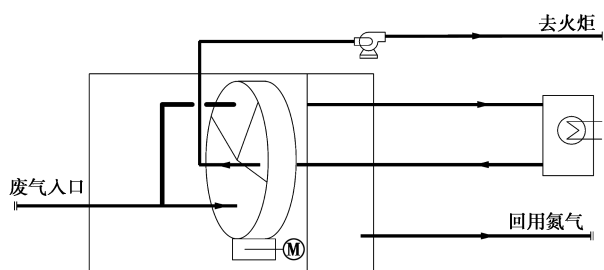


图 5 氮气系统微量烃分离新工艺流程

该工艺特点:可连续操作,稳定性高。解析气可使用系统本身氮气,不需额外引入空气,保证系统内的含氧量,同时大幅降低氮气消耗。在几乎不增加其他公用工程消耗的情况下,将氮气消耗量降低了 2/3,实现本质安全,降本增效。

3.4 工艺优化后运行参数

以 K9930H 牌号气相法聚丙烯为例,增加微量烃分离系统前后 VOCs 深度脱除装置的运行参数如表 1。

表 1 工艺优化前后运行参数对比

	原料		产品		电耗/ kWh	氮气 消耗/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
	VOCs 质量 分数/ 10^{-6}	气味 等级	VOCs 质量 分数/ 10^{-6}	气味 等级		
原工艺	353	4.5	86	3.8	495	1500
优化后			38	3.0	465	500

4 结论

(1)以聚丙烯颗粒为原料,热氮气为干燥介质,屋脊式干燥塔为主反应器,研究了聚丙烯颗粒料中 VOCs 的脱除机理:烃类有机挥发分在适宜温度(约 120℃)下,从颗粒内部迁移至颗粒表面。通过降低

氮气浓度,降低物料的平衡湿含量,加快 VOCs 解析速率,使 VOCs 脱离物料,弥漫至氮气中。

(2)以分子筛转轮为主体的微量烃分离系统,可以采用含 VOCs 废气作为解析气,实现氮气废气自循环,能够有效地将聚丙烯 VOCs 深度脱除系统的氮气质量分数降低至 0.1%。在不改变其他原有工艺参数的情况下,VOCs 的脱除率可提升至 90%,氮气耗量降低 65%,降本增效。

参考文献

- [1] 田刚,武伟,冯勇.关于高熔指聚丙烯低气味生产技术研究[J].山西化工,2017,37(2):71-73.
- [2] Andersson T, Nielsen T, Wesslen B. Degradation of low density polyethylene during extrusion. III. Volatile compounds in smoke from extruded films[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97(4): 847-857.
- [3] Xiang Q, Xanthos M, Patel S H, et al. Comparison of volatile emissions and structural changes of melt reprocessed polypropylene resins[J]. Advances in Polymer Technology, 2002, 21(4): 235-242.
- [4] 宋美丽,孙亚楠,刘志芳,等.聚丙烯制品气味来源及控制措施研究进展[J].宁夏工程技术,2013,12(2):181-185.
- [5] 康鹏,武鹏,金滢,等.车用聚丙烯材料螺杆脱挥技术的研究[J].石油化工,2018,47(3):286-290.
- [6] Reingruber E, Reussner J, Sauer C, et al. Studies on the emission behavior of polypropylene by gas chromatography/mass spectrometry with static headspace or thermodesorption[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(21): 3326-3331.
- [7] 赵旭,黄帅,令永功,等.一种聚丙烯颗粒料脱 VOCs 的系统及其应用方法:CN108466383A[P].2018-08-31.
- [8] 代雪萍,王焱,谢晓峰,等.挥发性有机物治理技术研究现状[J].材料工程,2020,48(11):1-8.
- [9] Xiang Q, Xanthos M, Mitra S, et al. Effects of melt reprocessing on volatile emissions and structural/rheological changes of unstabilized polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(1): 93-102.
- [10] 袁华强.浅析车用聚丙烯改性料的发展趋势[J].当代石油石化,2018,26(2):43-46.
- [11] Espert A, Heras L A D L, Karlsson S. Emission of possible odorous low molecular weight compounds in recycled biofibre/polypropylene composites monitored by head-space SPME-GC-MS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(3): 555-562.
- [12] 李峰,康鹏,金滢.加工技术对聚丙烯中 VOCs 含量的影响[J].合成树脂及塑料,2013,(3):59-61,69.
- [13] 李秀峻,李晶.汽车内饰用低挥发改性聚丙烯材料的研究[J].塑料工业,2019,47(4):139-142.
- [14] 董宽,林艳军,崔玉东.治理 VOCs 的新工艺——沸石转轮吸附浓缩+催化燃烧[J].环境与发展,2017,29(7):118-119. ■