

工艺与设备

石化污水场含烃废气催化燃烧降解研究

唐旭东^{1,2}, 杨伯伦², 单石灵¹, 刘忠生³

(1. 中国石化广州石化总厂, 广东 广州 510726; 2. 西安交通大学环境与化工学院, 陕西 西安 710049;
3. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:为消除石化污水场所逸散的烃类等有机挥发物对环境的危害,提出了采用浓度调整-吸附脱硫-催化燃烧组合工艺技术处理经封闭后有组织排放的废气的新工艺:用活性炭对废气总烃浓度进行调整,用 Fe_2O_3 吸附脱硫,用蜂窝状Pt、Pd、Ce多组分催化剂对废气进行催化燃烧。在中试研究的基础上,建立了一套3 000 m³/h的有机废气催化燃烧工业装置。工业试验结果表明,此组合工艺有机废气脱除率在95%以上,处理后的排放气可达到国家废气排放标准。

关键词:废气治理;挥发性有机物;催化燃烧

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)05-0048-04

Study on catalytic combustion of hydrocarbon waste gas from petrochemical sewage treatment system in industrial scale

TANG Xu-dong^{1,2}, YANG Bo-lun², SHAN Shi-ling¹, LIU Zhong-sheng³

(1. Guangzhou Branch, SINOPEC, Guangzhou 510726, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. FRIPP, SINOPEC, Fushun 113001, China)

Abstract: In order to remove the volatile organic compounds (VOC) pollution from the petrochemical sewage treatment system, a combined process of concentration adjustment, adsorption desulphurization and catalytic combustion was proposed to treat the waste gas, which was organized and sealed. The process includes the following procedures: ① concentration adjustment of hydrocarbons with activated carbon; ② adsorption desulphurization with Fe_2O_3 ; ③ catalytic combustion with honeycomb-like composite catalysts of Pt, Pd and Ce. Based on the research in pilot plant, an industrial unit capable of treating 3 000 m³/h of VOC for catalytic combusting organic waste gas was constructed. The industrial test results showed that the process was able to effectively remove above 95% of VOC, the gas after treatment met the exhausting requirements of the national standard.

Key words: waste gases treatment; volatile organic compounds; catalytic combustion

污水处理场是石化企业重要的配套设施,同时也是主要的大气污染物排放源,污染物成分主要为烃类、硫化物、氨等挥发性有机物。对污水处理场的废气,国外采用遮棚、水泥盖板等方式封闭污水处理场各单元过程构筑物,通过装置密闭化来减少污水及气体的无组织排放。根据废气组成和治理要求,一般对集中排放的废气采取稀酸洗涤法(脱氨)、碱液洗涤法或浸碱活性炭吸附法(脱硫化氢)、普通活性炭吸附法(脱有机物)、生物滤床或臭氧氧化法(脱除恶臭气味)等。如日本三井化学(Mitsui Chemicals)公司的大阪工厂对石化生产装置排出的含有机物废气的处理采用的是催化燃烧工艺,而对储罐排气的处理采用的是活性炭吸附工艺^[1]。在国内,最早进

行石化污水处理场废气治理的石化企业是中国石化北京燕山石油化工股份有限公司,它曾采用活性炭吸附法治理浮选池废气,还曾配套引进日本三菱重工(Mitsubishi)公司的热力氧化器和焚烧炉,用于隔油池废气处理,但效果不明显。

由于催化燃烧与直接燃烧等其他燃烧方式相比,可在较低温度下将废气中的可燃性组分氧化分解成二氧化碳和水,因此它具有起燃温度低、能耗小、适用范围广、处理效率高、无二次污染等显著特点,并很少产生氮氧化物^[2]。因此笔者与日本国际协力事业团(JICA)合作,选择催化燃烧方式处理有机废气,提出采用浓度调整-吸附脱硫-催化燃烧组合工艺技术,并利用进口日本蜂窝状Pt、Pd、Ce多组

收稿日期:2005-03-09

基金项目:中国石化集团公司科技开发项目(编号199051)

作者简介:唐旭东(1967-),男,大学,在读硕士,高级工程师,长期从事石化工艺研究及项目开发方面的工作,020-82122723, tangxd@gpc.sinopec.com.cn。

分催化剂、国产 Fe_2O_3 脱硫剂、活性炭浓度均化剂来处理中国石化广州石化总厂老污水处理场臭气。从1999年下半年开始对污水场平流隔油池排放的废气进行催化燃烧中试试验,取得了良好效果^[3]。在中试研究的基础上,设计并建设了一套国内首创、能力为3 000 m^3/h 的有机废气催化燃烧工业装置,并对装置的能耗、设备费用等相关指标进行了考察。该装置到现在已连续运转近2年,结果表明,该废气治理装置达到了设计处理能力,总烃去除率在95%以上,排放的废气符合国家排放标准。

1 工业化治理试验

1.1 有机废气污染物散发情况

中国石化广州石化总厂老污水场水处理装置能力为480 m^3/h ,从监测数据^[4]来看,废气的主要排放点在污水场总进口、调节池及平流隔油池,其总烃质量浓度(以甲烷计,下同)长期处于3 000 mg/m^3 以上。废气中除含有少量硫化物外,主要恶臭物为烃类挥发物,经分析其所含烃类物质在30种以上,废气中烃类物质的平均相对分子质量为85.7。废气的单体烃组成见表1。

表1 废气的单体烃组成

检出物质	质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	检出物质	质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
甲烷	21.9	苯	300.1
丙烷	25.7	环己烷	115.0
1-丁烯	13.2	2-甲基己烷	84.7
正丁烷	80.9	2,3-二甲基戊烷	31.7
2,2-二甲基丙烷	14.4	3-甲基己烷	93.8
异戊烷	234.6	顺-1,3-二甲基环戊烷	25.1
1-戊烯	29.5	反-1,3-二甲基环戊烷	27.9
正戊烷	297.9	反-1,2-二甲基环戊烷	53.3
2-戊烯	40.8	正庚烷	201.3
2,2-二甲基丁烷	34.8	甲基环己烷	186.0
环戊烷	54.6	甲苯	151.2
2-甲基戊烷	216.7	2-甲基庚烷	57.7
3-甲基戊烷	128.6	其他	151.8
正己烷	310.5	总烃	3136.1
甲基环戊烷	152.4		

设计工业装置前,最好先通过实测确定污染物散发量。文献[5]介绍了一种污水处理池废气测量装置,按其设计思想,笔者在老污水处理场平流隔油池上对散发气量进行了测定,测定结果为:池体面积75 m^2 ,池内气相空间60 m^3 ,散发气量300~400

m^3/h 。在将隔油池、污水场总进口、调节池封闭后,通过调节隔油池、污水场总进口、调节池引气管线上的阀门开度调整引气量,同时保持封闭盖板上的通气孔在“吸气”状态,测定了引气量与总烃浓度的对应数据,确定工业化试验装置气体处理量为2 000~3 000 m^3/h 。

1.2 工艺流程及试验装置

以老污水处理场总进口、调节池、隔油池散发气体为处理对象,以散发气体中的硫化物、总烃类化合物等污染物的去除为目的,根据中试试验结果^[3],确定工业化试验工艺流程为:来自隔油池、调节池、污水场总进口的废气依次通过除雾器、阻火器、一次风机、脱硫及总烃浓度均化罐、二次风机、过滤器、加热器、换热器冷流体一侧、催化燃烧反应器、换热器热流体一侧,最后通过高为30 m的排气筒排放,其中空气补充量、原料进气量与反应器温度之间建立连锁。具体流程见图1。

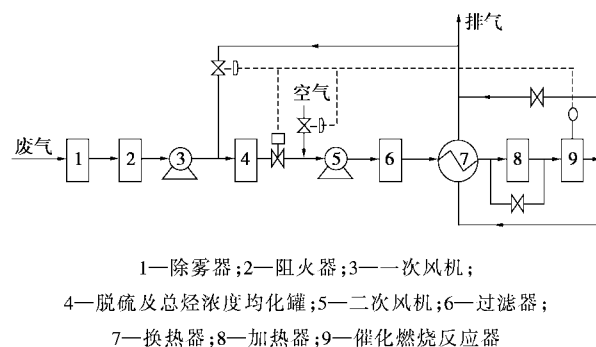


图1 污水处理场废气治理原则流程

工业化试验装置的设计、施工分2个阶段进行:
①一期工程。将隔油池、污水场总进口、调节池封闭,在各个构筑物上留有观察孔(或通气孔),通过管线将封闭盖板内的气体引入除雾器、阻火器,再经过一次风机从高为30 m的排气筒排放,同时为二期工程的实施预留旁路。
②二期工程。包括脱硫及总烃浓度均化罐设计加工、风机选型、阀门选型、过滤器设计加工、加热器及换热器工艺参数的确定、催化燃烧反应器及仪表电器控制柜的设计加工、安全连锁系统的设计组装、工艺管道的设计加工等。

2 试验结果

2.1 脱硫及总烃浓度均化罐的性能

2.1.1 脱硫性能

装置于2003年4月建成投产。研究表明,工业装置上使用的蜂窝状Pt/Pd催化剂具有一定的抗硫性,但废气中的总硫质量浓度不宜大于5 mg/m^3 ,否

则催化剂有可能发生急性中毒。在 2003 年 4—10 月工业试验期间,笔者对脱硫及总烃浓度均化罐进出口废气中的总硫含量进行了跟踪分析,平均每月 3~5 次,若当月进口总硫含量高时,分析频率提高到 8 次。分析数据表明,在这段时间内,虽然进口总硫质量浓度在 1~19 mg/m³ 波动,但经过脱硫处理,出口废气的总硫质量浓度一直低于 5 mg/m³,符合催化燃烧反应器的进气要求。

2.1.2 总烃浓度均化性能

废气中总烃浓度的波动将导致催化燃烧反应器内催化剂床层温度的波动,其结果一方面会缩短催化剂使用寿命,另一方面会使加热器、换热器处于不稳定的工作状态。在短时间内,床层温度的迅速降低或升高还可能导致装置停车。

脱硫及总烃浓度均化剂具有吸附和解吸烃类化合物的作用。当气相总烃浓度高于气-固平衡分压时,烃被吸附,反之烃被解吸进入气相。吸附与解吸交替进行,使气体中不断波动的总烃浓度得到均化处理。脱硫及总烃浓度均化剂装填量越大,这种作用越显著。

对比脱硫及总烃浓度均化罐使用前后反应器出口温度曲线可以看出:在没有使用脱硫及总烃浓度均化罐时,温度曲线呈锯齿状,反应器出口温度随废气中总烃浓度的波动而抖动;使用脱硫及总烃浓度均化罐后,温度曲线比较平滑,短时间内温度变化不大,而在较长时间内,当温度变化趋向于超出正常操作范围时,可通过工作人员的及时调节使之保持正常。

2.2 催化燃烧反应器入口总烃浓度的控制

要保持装置稳定、安全运行,就要适当调整、控制进入催化燃烧反应器的废气中的总烃浓度。总烃浓度过低,装置不能实现能量自给;总烃浓度过高,可能达到有机物的爆炸下限,或者使反应器温度超出催化剂和反应器材质的承受范围。一般控制进入催化燃烧反应器的有机物质量浓度低于爆炸下限浓度的 25% (否则可引入适量空气);对组成复杂的气体,国内大多控制有机物质量浓度在 6 000 mg/m³ 以下,相当于废气中总烃体积分数为 0.84%。从工业化试验选用的催化剂和反应器材质来看,反应器出口温度应在 600℃ 以下。

2.3 催化燃烧反应器操作参数

催化剂床层空速和反应器入口温度是对总烃去除率影响较大的 2 个参数,其中,床层空速由催化剂装填量和待处理的废气量确定,由于废气量会因总烃浓度的调整等原因而有一定的变化,所以,正常操

作时床层空速也在一定范围内变化(15 000~20 000 h⁻¹,按标准状态气体计算)。反应器入口温度则根据反应器出口总烃浓度是否达标来设定,并由温度自控系统来保证。表 2 是装置开工初期催化燃烧反应器操作参数及总烃去除效果。

表 2 催化燃烧反应器操作参数及总烃去除效果

入口温度/℃	采样次数	入口总烃体积分数/10 ⁻⁶	出口总烃体积分数/10 ⁻⁶	恶臭气味	出口总烃体积分数均值/10 ⁻⁶	总烃去除率/%
200	4	3560~4162	135.9~181.9	无	158.4	95.1~96.4
225	14	2576~5799	50.4~191.1	无	87.8	94.2~99.1
250	40	1675~6046	38.6~135.1	无	63.9	95.8~99.2
260	2	3689~4161	47.0~48.0	无	47.5	98.7~98.9
280	3	4556~6089	43.1~70.3	无	50.7	98.8~99.2

由表 2 可见,在床层空速为 15 000~20 000 h⁻¹,反应器入口温度在 250℃ 以上时,反应器出口总烃体积分数低于 0.0135%,符合我国大气污染物综合排放标准(GB 16297—1996);同时,净化后的气体无恶臭气味,符合我国恶臭污染物排放标准(GB 14554—93)。为此将反应器入口温度设定在 250℃。

2.4 催化剂性能

在本试验工艺中设置脱硫、总烃浓度均化、过滤装置,就是为了保护催化燃烧催化剂。在比较理想的情况下,Pt/Pd 蜂窝状催化燃烧催化剂可以使用 2~3 年。随着催化燃烧催化剂活性的下降,可适当提高反应温度,使其保持一定的有机物去除率。装置运行半年多时,催化剂活性已有下降趋势,为此将反应器入口温度由 250℃ 提高到 260℃。在第二次标定时,将反应器入口温度提高到 280℃。如果将反应器入口温度的上限设定在 380℃,按目前的趋势,催化剂寿命有可能达到 2 年^[5]。

2.5 催化燃烧反应放热与反应器床层温升

有机物催化燃烧是放热反应,反应热使催化剂床层温度升高,升高的幅度取决于有机物浓度、催化燃烧效果和反应器保温性能等因素。在中试试验中,将反应器进出口总烃体积分数差值与反应器上升温度归纳处理,得出关系式^[3]。同样,笔者将 2003 年 6—7 月的工业化试验数据归纳处理,得出反应器进出口总烃体积分数差值与床层温升的关系式:

$$\Delta t = 0.0226 \times 10^{-6} \Delta \varphi + 0.4577$$

其中, Δt 为反应器温升,℃; $\Delta \varphi$ 为反应器进出口总烃体积分数差值。如果反应器进出口总烃体积分数差值为 0.45%,按中试得到的关系式计算,反应器

温升为 117℃,按工业化试验得到的关系式计算,则为 102℃,二者相差不大。

2.6 净化气体的稳定达标情况

装置总体上运行状况良好,处理后的排放气均达到国家规定的标准。在 2003 年 4—12 月,当进入装置的废气中总烃体积分数为 0.1803% ~ 1.3417%,总硫质量浓度为 0 ~ 19 mg/m³,废气处理量为 1 641 ~ 3 101 m³/h,反应器入口温度为 250 ~ 280℃,催化剂床层空速为 14 000 ~ 27 500 h⁻¹时,净化处理后的气体中,苯、甲苯、二甲苯均检测不出,反应器出口总烃体积分数为 0.0035% ~ 0.0178%,符合我国上述排放标准,并且净化气体无恶臭气味。

3 效益评估

3.1 经济性分析

(1)投资。在不降低装置安全性和使用性能的情况下,通过采用常规仪表、监测仪表(器)、取消部分在线计量等措施,将装置主体部分投资压缩到不超过 200 万元。

(2)运转费用。装置的运转费用涉及设备折旧、公用工程消耗、试剂消耗和人工费等。公用工程消耗有电和仪表风,电的消耗主要用于风机、加热器和仪表,正常运转条件下的电能消耗如下:每天耗电量 320 kW·h,装置的整体综合功率仅为 13.3 kW,按年运转 300 天,电价格 0.5 元/kW·h 计,则年用电费用为 4.8 万元。净化风主要用于装置气动蝶阀的用风等。装置的试剂消耗主要是催化剂和脱硫及总烃浓度均化剂。进口催化剂一次装填费用约 20 多万元,使用寿命按 2 年计,年费用约 10 万元。脱硫及总烃浓度均化剂一次装填费用为 4 万 ~ 5 万元,使用寿命预计 1 ~ 2 年,按 1 年计,年费用约 5 万元。由此可见,如果不计设备折旧费、人工费,年运转费用约为 20 万元。

实际上,这套装置还可能产生一定的经济效益。当反应器出口温度较高时,有一部分高温气体没有

经过换热器直接排入排放管线。如果用这部分气体去加热产生蒸汽,按废气量 3 000 m³/h,总烃体积分数 0.55% 计算,可以推断废气温度将升高至 125℃;如果进入装置的废气温度为 45℃,净化后气体排放温度为 125℃,则温差为 80℃,可产生 1.0 MPa 饱和蒸汽 90 t/h,蒸汽价格按目前该厂内部价格(100 元/t)计算,则每年可带来收益 10 万元以上。

3.2 废气治理对环境的改善作用

试验期间,笔者对废气治理前后中国石化广州石化总厂污水处理场的平流隔油池进出口附近、该厂南门附近及其作为自然背景的该厂明珠宾馆附近的大气进行数十次采样分析。结果表明废气治理对其空气质量有明显的改善作用,治理后南门附近的总烃浓度已接近当地自然背景值。

4 结论

工业试验结果表明,采用以“脱硫及总烃浓度均化-催化燃烧”为核心的工业化试验装置可以处理石化污水场总进口、调节池、隔油池散发的有机废气。所采用的脱硫及总烃浓度均化剂能够有效地去除硫化物,并使总烃浓度得到良好的均化处理。试验期间,没有发生催化燃烧催化剂中毒现象,也没有发生反应器床层温度剧烈波动的现象。净化处理后的气体符合我国大气污染物综合排放国家标准,无恶臭气味,催化剂寿命可达 2 年。装置投入后运行状态良好,符合设计要求。经济分析表明,装置投资小,操作费用低,对周围环境有明显的改善作用。

参考文献

- [1] 齐慧敏,林大泉,刘银乾,等.[J].石油化工环境保护,2004,27(2):32-35.
- [2] 何毅,王华,李光明,等.[J].江苏环境科技,2004,17(1):35-38.
- [3] 唐旭东,单石灵,刘忠生.[J].石油学报,2002,18(2):78-82.
- [4] 李靖雯.[J].广州化工,1999,27(3):39-41.
- [5] 刘忠生,张忠营.污水处理池废气测量装置[P].CN 00211038.5, 2002-08-14. ■

《现代化工》荣获第三届全国期刊奖

2005 年 2 月 28 日国家新闻出版总署在京召开了第三届全国期刊奖颁奖大会,公布了获奖期刊名单,其中国家期刊奖 60 种,提名奖 100 种,百种重点期刊 197 种。国家期刊奖,是一项在业内具有广泛影响、备受社会各界瞩目的政府奖,在鼓励先进、引导期刊出版工作朝着健康方向发展方面,发挥着重要作用。《现代化工》继获首届国家期刊奖后,在此次评比中再次获最高奖——国家期刊奖。在获得国家期刊奖的 60 种期刊中,科技类的有 30 种,名单如下:

①地球科学——中国地质大学学报;②中华医学杂志;③机械工程学报;④地质学报;⑤中华内科杂志;⑥自动化学报;⑦物理学报;⑧金属学报;⑨科学通报;⑩高等学校化学学报;⑪中国危重病急救医学;⑫高分子学报;⑬中国物理快报(B 英文版);⑭园艺学报;⑮中国机械工程;⑯电力系统自动化;⑰中国电力;⑱电子技术应用;⑲低压电器;⑳现代化工;㉑中国药房;㉒中国药学杂志;㉓长江蔬菜;㉔铸造;㉕中国塑料;㉖暖通空调;㉗工程塑料应用;㉘健康娃娃;㉙电脑爱好者;㉚农村百事通。(本刊编辑部讯)