

具有蜂窝状结构的转轮型吸附材料 用于空气中挥发性有机污染物 (VOC) 的治理

金伟力 岡野浩志 山田健一郎 永松资绍

(上海市长宁区延安西路 2299 号 上海世贸商城 10A03 200336)

摘要 针对高效率、低能耗的环保技术、环保设备需求日趋迫切的现实, 本文介绍了一种用于去除净化各种工业废气中挥发性有机物的新方法——吸附分离浓缩+燃烧分解净化法。并对该方法的技术特点, 应用范围、选用及使用时的注意事项等进行了详细阐述。

关键词 空气污染治理 吸附分离 VOC 净化 蜂窝状吸附转轮

一、引言

近年, 由于生产过程中使用的各种化学物质所造成的环境污染, 尤其是各种挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds; VOC) 带给人类健康及生态环境的严重危害成为人们关注的焦点之一。

VOC 的主要来源是各种工业生产过程中使用的有机溶剂。就目前的工业水平而言, 无法避免所使用有机溶剂的一部分挥发到周围环境空气中, 产生 VOC 污染工业废气。因此, 含有 VOC 的工业废气治理问题是我们面临的一个需要解决的课题。

本文详细介绍了用于工业废气中低浓度 VOC 除去净化的一种新的高效率低能耗治理方法——采用具有蜂窝状结构的转轮型吸附材料 (以下称之为: 吸附转轮) 连续吸附分离浓缩+燃烧分解净化法。

二、现行的空气中 VOC 除去治理方法及其特点

一般来说, 工业废气中 VOC 的治理方法可分为两类: 一类是回收法, 另一类是分解净化法。回收法主要有吸附法 (变压吸附法、变温吸附法)、吸收法、冷凝法及膜分离法。此类方法通常是通过改变处理过程与再生过程的操作条件, 将 VOC 从空气中加以分离、回收。回收法一般适用于废气中 VOC 浓度较高或是比较紧缺、价格较高的有机物。回收法的特点是: 在净化废气的同时, 可以回收有机溶剂, 实现资源循环再利用。但是, 该方法存在着运行成本较高、产生二次污染等缺点。分解净化法有直接燃烧法、热氧化分解法、催化氧化法、生物氧化法、等离子体分解法、紫外光催化氧化法等。分解净化法主要是通过化学或生物化学、光化学反应, 依靠热能、光能、催化剂或是生物酶的作用将 VOC 分解转化为 CO_2 、水等无害的物质。分解净化法的特点是: 去除效率高、无二次污染。但是, 该方法存在着运行成本高的缺点, 尤其是当废气中 VOC 浓度低于 500~700ppm 时, 分解净化法的运行成本将急剧增加。

1. 吸附分离浓缩+燃烧分解净化法

针对现行各种方法在处理低浓度、大风量的 VOC 污染空气时存在的设备投资大、运行成本高、去除效率低等问题, 我们研发了一种用于处理低 VOC 浓度、大风量工业废气的高效率低运行成本的处理方法。该方法的基本构思是: 采用吸附分离法对低浓度、大风量工业废气中的 VOC 进行分离浓缩, 对浓缩后的高浓度、小风量的污染空气采用燃烧法进行分解净化。通称吸附分离浓缩+燃烧分解净化法。该方法的流程如图 1 所示。具有蜂窝状结构的吸附转轮被安装在分隔成吸附、再生、冷却三个区的壳体中, 在调速马达的驱动下以每小时 3~8 转的速度缓慢回转。吸附、再生、冷却三个区分别与处理空气、冷却空气、再生空气风道相连接。而且, 为了防止各个区之间串风以及吸附转轮的圆周与壳体之间的空气泄漏, 各个区的分隔板与吸附转轮之

间、吸附转轮的圆周与壳体之间均装有耐高温、耐溶剂的氟橡胶密封材料。含有 VOC 的污染空气由鼓风机送到吸附转轮的吸附区，污染空气在通过转轮蜂窝状通道时，所含 VOC 成分被吸附剂所吸附，空气得到净化。随着吸附转轮的回转，接近吸附饱和状态的吸附转轮进入到再生区，在与高温再生空气接触的过程中，VOC 被脱附下来进入到再生空气中，吸附转轮得到再生。再生后的吸附转轮经过冷却区冷却降温后，返回到吸附区，完成吸附/脱附/冷却的循环过程。由于该过程再生空气的风量一般仅为处理风量的 1/10 ~ 1/20，再生过程出口空气中 VOC 浓度被浓缩为处理空气浓度的 10 ~ 20 倍。因此，该过程又被称为 VOC 浓缩除去过程。

由浓缩除去过程排出的高浓度、少风量的再生空气经过热回收交换器预热后被送到燃烧装置中。由于该空气中 VOC 浓度很高，在燃烧过程中所放出的热量可以使其自身温度提高约 300 ~ 400℃（如：甲苯浓度 3000ppm 时，温度上升为 399℃）。因此，只需投入少量的助燃燃料，就可保证燃烧装置在所定的温度下对浓缩后的空气进行燃烧分解净化处理。从燃烧装置排出的尾气在经过与进入燃烧装置的浓缩空气进行热交换后，作为吸附分离浓缩过程再生空气加热用热源与再生空气进行热交换，进一步回收其所带有的热能之后与净化空气一起被排放到大气中。

2. 吸附分离浓缩 + 燃烧分解净化法的特点

研发的吸附分离浓缩 + 燃烧分解净化法具有以下特点：

- (1) 运行成本低 该系统只需投入少量的助燃燃料，就可以维持其正常运行；
- (2) 去除效率高 通常该系统 VOC 的总去除净化效率可达 95% ~ 98% 以上；
- (3) 适于处理低浓度、大风量的有机物污染空气 通过吸附分离浓缩过程，可以使后续的燃烧分解净化过程变为处理小风量、高浓度的空气。从而实现燃烧分解净化装置的小型化，减少设备投资及运行成本。

3. 具有蜂窝状结构的转轮型吸附材料

上述吸附分离浓缩 + 燃烧分解净化法的核心技术是高效吸附分离浓缩过程以及所采用的具有蜂窝状结构的吸附转轮。把吸附材料做成具有蜂窝状结构的转轮用于分离过程的概念，是瑞典人提出的，并于 1974 年申请了专利。但是，限于当时的材料、加工技术等原因，没能够实现工业化。本公司于 1988 年在世界上率先把加工成波纹形和平板形陶瓷纤维纸用无机粘合剂粘接在一起后卷成具有蜂窝状结构的转轮，并将疏水性分子筛涂敷在蜂窝状通道的表面制成吸附转轮，应用于工业废气中 VOC 的净化处理过程。图 2 为吸附转轮的照片。

蜂窝状吸附转轮的特点是：①与空气相接触的面积大（蜂窝状通道的比表面积一般可

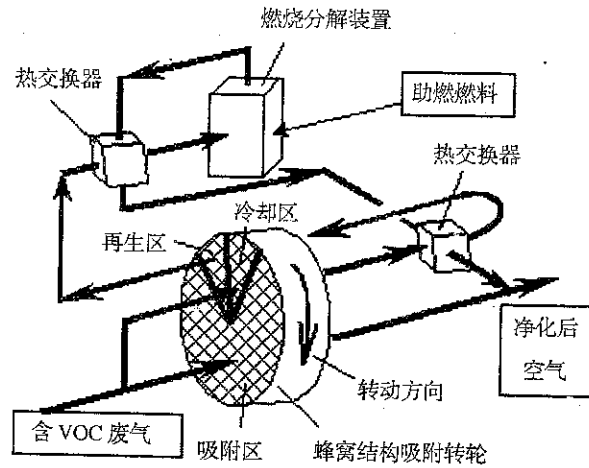


图 1 吸附分离浓缩 + 燃烧分解净化法流程示意图

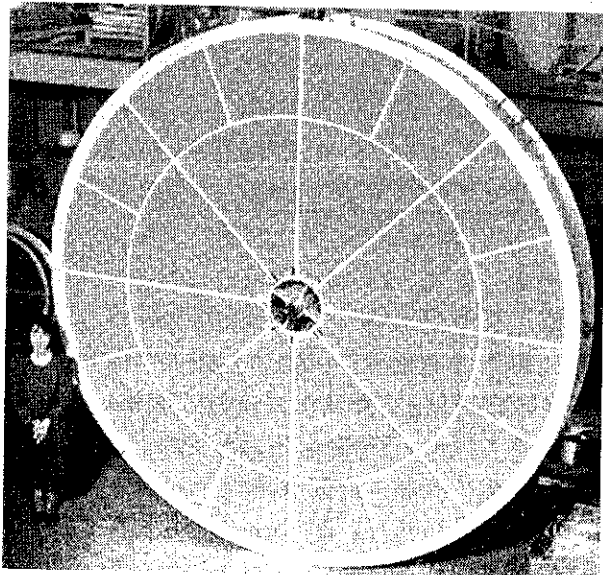


图 2 VOC 分离浓缩用吸附转轮照片

达 $2700\text{m}^2/\text{m}^3$ 以上); ②风阻低 (转轮厚度 0.4m , 风速 $2\text{m}/\text{s}$, 风阻 180Pa 以下); ③传质速率高 (因为涂敷在陶瓷纤维纸表面的是平均粒子直径约为 $5\mu\text{m}$ 以下粉末状分子筛, VOC 在分子筛内部微孔中的扩散距离短, 提高了传质速率。与直径为 3mm 的球状分子筛相比, 传质速率提高一倍以上); ④净化效率高、出口浓度稳定 (与两塔间歇切换的固定床吸附方式相比, 具有净化效率高, 净化空气出口浓度稳定的优点)。

一般来说, 不同生产行业、生产工艺 (装置) 所排放的工业废气中有机污染物的种类及浓度是千差万别的。因此, 我们研发了五种分别用于不同 VOC 分离浓缩的吸附转轮。其概要见表 1 中给出。

表 1 各种 VOC 分离浓缩吸附转轮概要

转轮类型	分子筛	主要用途
UZ - I	Y 型	胺类、大分子 VOC
UZ - II	Y 型 + ZSM	芳烃类、醚类
UZ - III	ZSM	酮类、氯化烷 (烯) 烃
UZ - IV	Y 型	酯类、醚类、胺类
UZ - V	ZSM + Y 型	醇、醛等水溶性 VOC

4. 吸附分离浓缩过程的主要用途

研发的吸附分离浓缩过程主要用于下列生产制造过程的工业废气的分离净化处理过程。

(1) 印刷行业 包括图书、杂志及各种包装材料印刷工厂的废气。其主要的 VOC 为甲苯、醋酸乙酯、甲乙酮、异丙醇等。

(2) 喷漆生产线 如轿车喷漆、各种钢铁制品 (箱体、框架) 喷漆过程的废气。其主要的 VOC 为甲苯、二甲苯、酯类、醇类等。

(3) 磁带、胶带生产中的涂敷、上胶过程的废气 其主要的 VOC 为甲苯、酮类、醇类等。

(4) 集成电路及液晶显示屏生产中的除油、脱脂洗净过程的废气 其主要的 VOC 为异丙醇、丙酮、丙二醇甲醚乙酯 (PGMEA)、二甲亚砜 (DMSO) 等。

(5) 塑料、玻璃钢 (FRP) 加工过程的废气 其主要的 VOC 为苯乙烯、酯类、醇类等。

表 2 吸附分离浓缩过程的应用实例

废气中主要 VOC 成分	净化前浓度 (ppm)	净化后浓度 (ppm)
甲苯	71	3.5
甲基异丁基酮	85.3	4.2
混合二甲苯	62.1	3.1
合计	218.3	10.8

VOC 去除效率: $(218.3 - 10.8) / 218.3 = 95\%$

废气风量: $37860\text{m}^3/\text{h}$; 废气温度: 30°C

再生风量: $3780\text{m}^3/\text{h}$; 再生温度: 220°C

再生: 冷却: 处理 风量比 = $1 : 1 : 10$

吸附转轮直径: 2950mm ; 转轮厚度: 400mm

吸附转轮前面风速: $2\text{m}/\text{s}$

浓缩后空气中 VOC 浓度: 2100ppm

5. 吸附分离浓缩过程的应用实例

表2给出了某喷漆生产线废气中VOC浓缩净化处理过程中,吸附分离浓缩装置应用的概要。对于由喷漆生产线排放出的VOC含量为218.3ppm的污染空气(废气),经过吸附转轮的吸附分离后,VOC含量降低到10.8ppm,去处效率达到95%。而浓缩后的再生空气的VOC含量增加到2100ppm,其风量仅为原污染空气的十分之一。

四、吸附分离浓缩装置选用及使用中的注意事项

1. 废气中粉尘及雾沫夹带的预处理

由于研发的吸附转轮是针对低浓度、大风量VOC污染空气之净化过程。为了提高传质效率(增加吸附剂与污染空气的接触面积)、降低风阻,在 $190\mu\text{m}$ 的陶瓷纤维纸的表面涂敷了厚度仅约为 $10\mu\text{m}$ 的分子筛薄层制成薄片状吸附剂,然后将其加工成具有孔间距 $P=3.0\text{mm}$ 、孔高度 $h=1.7\text{mm}$ 的蜂窝状孔道的转轮。而且,通常吸附转轮的厚度仅为 $400\sim 450\text{mm}$ 。当处理废气中夹带有VOC雾沫或是夹带粉尘时,由于以下原因:①VOC含量超过吸附剂的吸附容量,造成去除效率急剧降低;②造成蜂窝状孔道的及分子筛表面微孔的堵塞,引起风阻增加、吸附效率降低。所以在使用吸附分离浓缩装置时,需要设置粉尘过滤网或是雾沫除去装置等废气预处理设备。

此外,当被处理污染空气温度高于 45°C 或者相对湿度大于85%RH时,由于温度和相对湿度的影响,吸附除去效率会急剧下降。为了保证较高的净化效率,需要设置冷却及除湿设备对污染空气进行预处理。

2. 吸附转轮的水清洗再生

吸附转轮经过长期使用后,总会有一些灰尘或是高沸点的VOC物质附着在吸附过程入口侧转轮的表面或是蜂窝状孔道的表面。导致风阻增加、吸附除去效率降低。通常,在停机检修时,用高压空气对吸附转轮进行吹扫即可清除其表面附着的灰尘,恢复其本来性能。但是,当灰尘与高沸点的VOC或者油类物质一起附着在吸附转轮表面时,仅仅靠高压空气吹扫很难除掉。此时可以采用热水或者是低压水蒸气对吸附转轮进行清洗净化、实现再生。该方法尤其对水溶性VOC特别有效。由于吸附转轮是用无机粘合剂将分子筛涂敷在陶瓷纤维纸表面制造而成。水洗时不仅转轮不会龟裂变形,也不会发生由于分子筛脱落所导致的性能劣化、使用寿命缩短等问题。

3. 吸附转轮的高温再生赋活

一般来说,由于集成电路或者液晶显示屏等生产过程的废气中含有高沸点有机物、易发生聚合的有机物。在对其进行吸附净化处理时,在通常的标准再生温度($180\sim 200^{\circ}\text{C}$)操作条件下,会发生由于脱附不完全或者由于聚合反应生成的高沸点物质蓄积在吸附转轮中。这样不仅造成吸附净化效率降低,而且当吸附转轮中蓄积的VOC超过一定含量时,即使是在标准再生温度操作情况下也有发生VOC自燃导致吸附转轮烧损或是引发火灾的危险性。

如果蓄积的VOC为水溶性,可以采用前述的水洗方法将蓄积在转轮中的VOC溶出,使转轮得到再生。但是,如果蓄积的VOC是非水溶性,水洗方法并无明显效果。对此,推荐采用高温再生赋活方法。高温再生赋活方法就是对于通常采用标准再生温度($180\sim 200^{\circ}\text{C}$)的系统,定期(一般每隔2~6个月)实施高温再生(300°C)运转,高温再生运转的时间一般为12~24小时。这样就可以使蓄积在吸附转轮中高沸点VOC完全脱附,吸附转轮得到赋活。

表3 高温再生赋活实验结果

	有机物含量 (%)	微孔容积 (cm^3/g)	比表面积 (m^2/g)
3 年使用后高温赋活前②	8.7	0.046 (49%)	107.7 (50%)
12 小时高温再生赋活后③	2.3	0.081 (86%)	185.5 (86)
未使用新品①	0.3	0.094 (100%)	217.4 (100%)

高温再生赋活效果验证实验的一个结果在表3中给出。实验方法是：分别用热重量测定(TG)——差示热分析(DTA)仪(岛津, DTG-60)、比表面积测定仪(岛津, ASAP2010)对未使用的新品吸附转轮①、在通常标准再生温度(180~200℃)操作条件下经过3年使用后的吸附转轮②、对②进行12小时高温再生(300℃)赋活后的吸附转轮③中的有机物含量(wt%)、吸附剂的微孔容积(cm^3/g)、BET比表面积(m^2/g)进行了测定,并对结果进行了比较。

由实验结果可见：与未使用的新品①相比,在通常标准再生温度(180~200℃)操作条件下经过3年使用后的吸附转轮②由于高沸点有机物的蓄积,吸附剂的微孔容积、比表面积均大幅度减少。然而,经过12小时的高温再生(300℃)后,吸附转轮③中的有机物含量、吸附剂的微孔容积、比表面积等指标均有很大程度的恢复与改善,高温再生的赋活效果得到证实。

高温再生赋活方法实施的前提条件是：①吸附转轮本身要耐高温；②采用耐高温的密封材料及密封构造；③选用耐高温型再生空气鼓风机；④要有300℃以上的再生空气用热源。

四、结语

随着经济发展和生产力的不断提高,商品生产使人们的物质生活日趋丰富。然而与丰富的物质享受相伴而生的是地球生态和人类自身的生存环境也在遭受着严重的破坏。因此,加大环保方面的立法、执法力度,强化对各种污染物排放限制(包括排放浓度和排放总量)和管理是今后的一个必然趋势。因此,对于高效、低能耗的环保技术、环保设备的需求也会越来越迫切。本文介绍的吸附分离浓缩+燃烧分解净化法对于各种工业生产过程所排放的低浓度、大风量的废气净化处理过程是一个经济、可行的方法。它的普及与推广,一定会使我国空气污染治理工作迈上一个新的台阶。