

名片位置



南京碳环生物质能源有限公司
Nanjing Carbon Recycle Biomass Energy Co.,Ltd.



VOCs压缩冷凝+气体分离膜+火炬燃烧 多工艺回收治理

CONTACT US

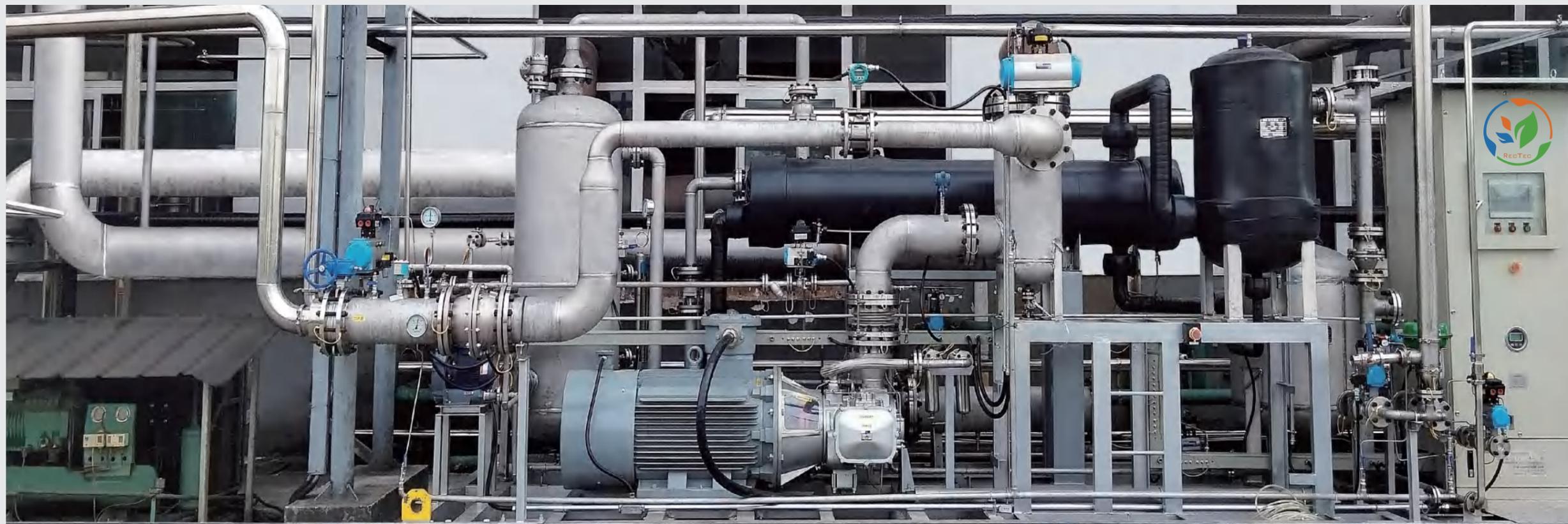
公司座机: 025-52657661
025-52657665
025-84414484

咨询热线:
杨总 18112083001
王先生 13951616035
杨先生 18606197066

官方网站:
<http://www.rectec.com.cn>

公司邮箱:
njcabt@vip.163.com

公司地址:
南京市江宁区滨江开发区闻莺路8号



800Nm³/h二氯甲烷气体回收设备现场照片



CARBON RECYCLE
CLEAN & RENEWABLE

册III
版号202107

VOCs治理的三个重点环节：

1、源头削减

即采用VOCs含量低,反应活性低的原、辅材料,同时,改进生产工艺...

2、源头回收

即在VOCs的产生源头收集VOCs。利用高效环保的回收工艺,收集、缓存、再利用、和减量化处置收集后的VOCs。这是VOCs治理全流程中最重要的一环。

3、末端治理

对于大部分无组织排放的,和一小部分有组织排放的VOCs,由于其浓度低、组份复杂...,通常采用以“烧”为主的末端治理工艺。



VOCs综合治理技术可以分为两类,即A类的回收性组合技术和B类的破坏性组合技术。^①



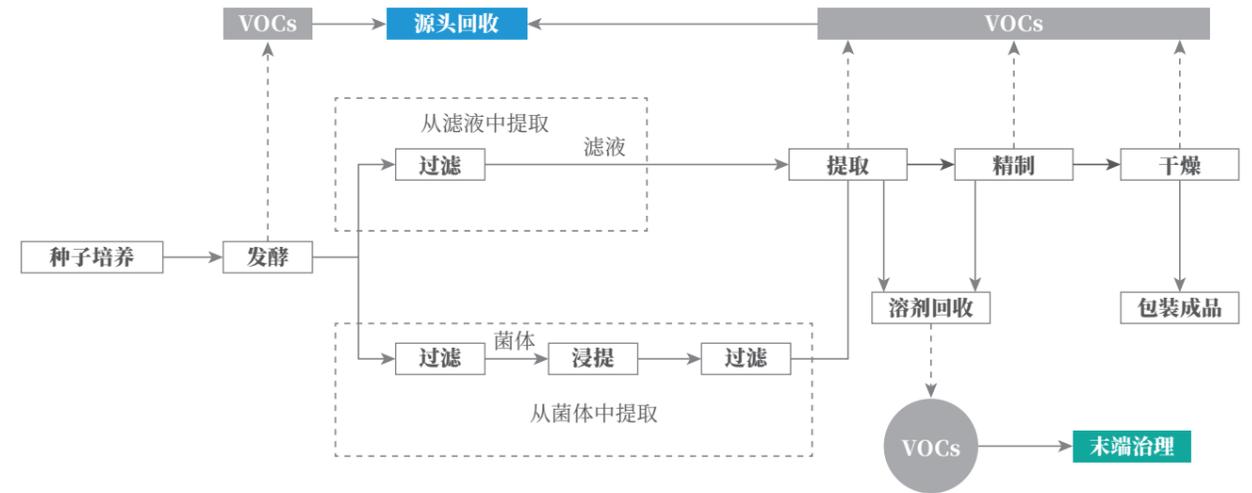
图一 500Nm³/h丙酮尾气回收设备现场照片

压缩冷凝,吸收吸附,气体分离膜提浓的VOCs治理技术被定义为A类技术,也称为源头回收的回收性组合技术。

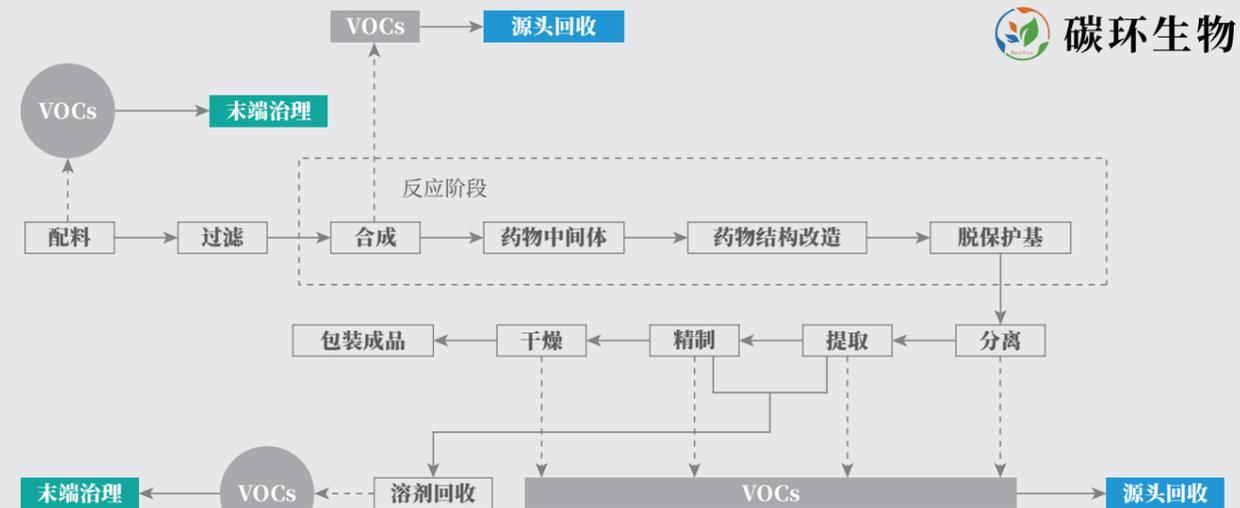
VOCs防爆火炬,蓄热式燃烧,催化燃烧等治理技术被定义为B类技术,也可以称为达标排放的末端治理破坏性组合技术。

单纯的A类或B类治理工艺技术都很难单独达到VOCs的治理目标,通常需要采用A类和B类多工艺组合的VOCs治理技术,实现VOCs治理装置安全、稳定、高效的运行。在实际工作中,我们采用A类与B类多种工艺的组合,比如:A+A, A+B, A+A+A, A+A+B, A+A+A+B。

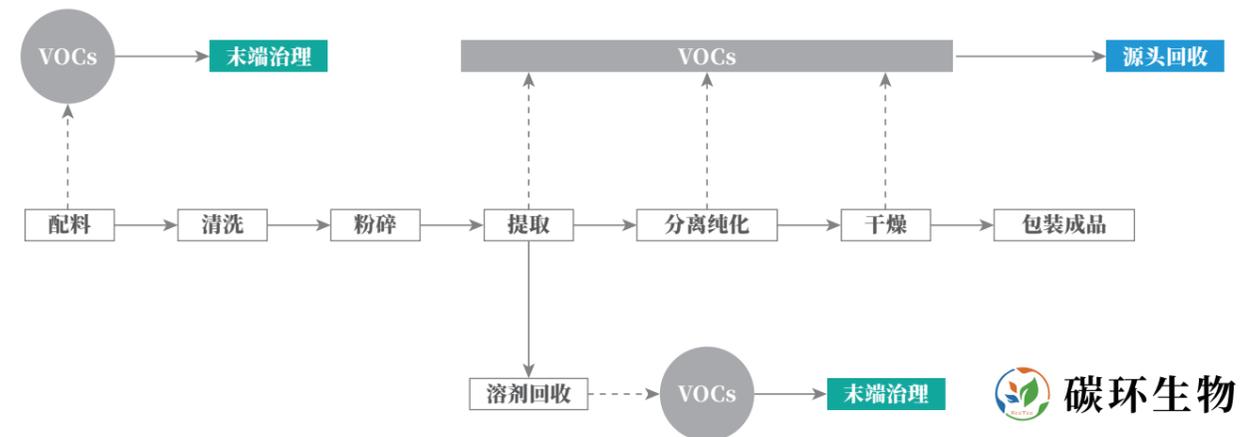
我们推荐二种典型的VOCs源头回收治理工艺即A+A+A工艺和A+A+B工艺。A+A+A工艺即压缩冷凝+气体分离膜提浓+树脂吸附的工艺流程。A+A+B工艺即压缩冷凝+气体分离膜提浓+VOCs防爆火炬的工艺流程。它们既实现了VOCs的源头回收,又达到了尾气排放标准。



图二 发酵制药生产工艺与VOCs的源头回收和末端治理工艺^①



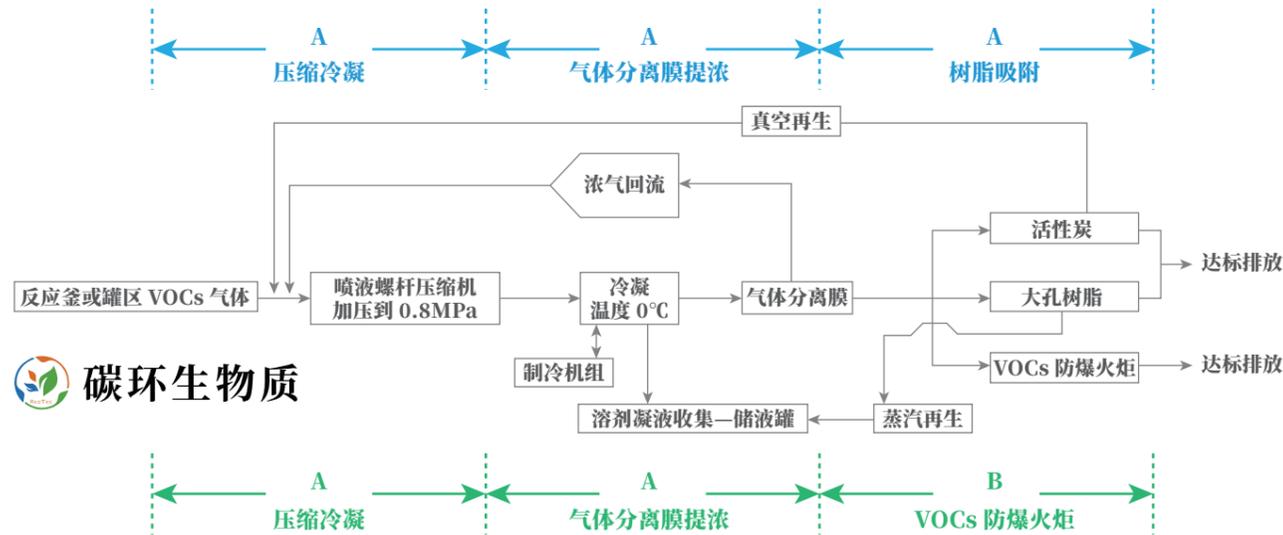
图三 化学合成制药生产工艺与VOCs的源头回收和末端治理工艺^①



图四 提取制药生产工艺与VOCs的源头回收和末端治理工艺^①

注: ^①摘录自《挥发性有机物治理使用手册》生态环境部大气环境司和生态环境部环境规划院编。

一、压缩冷凝+气体分离膜提浓+树脂吸附/VOCs防爆火炬的多工艺回收治理



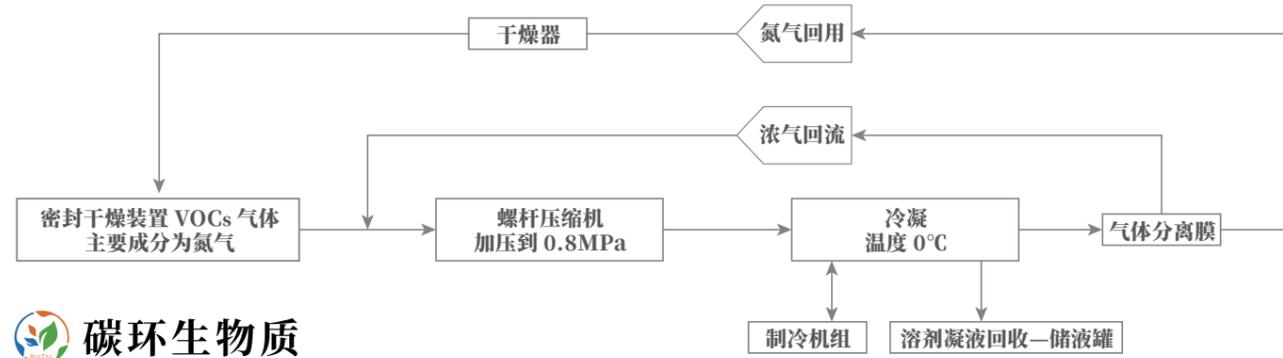
图五 典型的A+A+A和A+A+B VOCs回收治理流程图

将来自反应釜的有机溶剂蒸汽（VOCs）经过喷液螺杆压缩机压缩到0.8MPa以上，压缩后的有机溶剂蒸汽（VOCs）进入冷凝器冷却到0℃，在冷凝器中有机溶剂蒸汽（VOCs）的蒸汽分压将大大超过其相应的饱和蒸汽分压而被液化，大约50%~80%的有机溶剂蒸汽（VOCs）冷凝成液体回收，流入到储液罐中。未被冷凝的有机溶剂蒸汽（VOCs）以较低浓度进入气体分离膜组件。

有机溶剂蒸汽（VOCs）在气体分离膜表面富集并透过气体分离膜，在膜的另外一侧（透过侧）浓度较低的有机溶剂蒸汽（VOCs）被提浓后回流到喷液螺杆压缩机入口，压缩复迭处理。经气体分离膜后的透余气（透余侧）中余下的有机溶剂蒸汽（VOCs）浓度极低。透余侧的微量不凝有机溶剂蒸汽（VOCs）若达标，可以直接实现达标排放；若尚未达标，可继续进入树脂吸附（活性炭）装置进一步处理，若采用真空再生，再生气中仍富集着一定浓度的VOCs，再生气被送回喷液螺杆压缩机前端复叠处理；若采用蒸汽再生，则再生凝液回收。

对可以燃烧的少量VOCs，也可以直接进入VOCs防爆火炬燃烧摧毁，尾气达标排放。

二、压缩冷凝+气体分离膜提浓复合回收治理与氮气回用流程工艺



图六 干燥及三合一工段有机溶剂蒸汽（VOCs）溶剂回收利用零排放流程

来自密闭干燥装置或封闭式容器“氮封”的有机溶剂蒸汽（VOCs）经过喷液螺杆压缩机压缩到0.8MPa以上，有机溶剂蒸汽（VOCs）进入冷凝器冷却到0℃，在冷凝器中有机溶剂蒸汽（VOCs）的蒸汽分压将大大超过其相应的饱和蒸汽分压而被液化，大约50%~80%的有机溶剂蒸汽（VOCs）冷凝成液体回收，流入到储液罐中。未被冷凝的有机溶剂蒸汽（VOCs）以较低浓度进入气体分离膜。

有机溶剂蒸汽（VOCs）在气体分离膜表面富集并透过气体分离膜，在膜的另外一侧（透过侧）浓度较低的有机溶剂蒸汽（VOCs）被提浓后回流到喷液螺杆压缩机入口，压缩冷凝复迭处理。经气体分离膜后的透余气（透余侧）中主要是氮气组份，经过干燥处理后，继续返回密闭干燥装置（封闭式容器）作为“氮封”循环利用。

此工艺实现了：1、VOCs有机溶剂回收；2、氮气回用；3、尾气零排放。

碳环生物质



图七 600Nm³/h环氧丙烷溶剂回收设备现场照片



图八 300Nm³/h甲基叔丁基醚回收设备现场照片

三、为什么是压缩冷凝提高了溶剂回收效率

化工生产工艺中通常采用真空泵，用真空法收集反应釜或其它形式的反应装置中产生的有机废气。根据道尔顿定理：混合气体中各种气体的分蒸气压，就等于气体所占体积的百分比。以二氯甲烷和空气的混合气为例：20℃时二氯甲烷的饱和蒸气压47.39KPa，此时，二氯甲烷在混合气中的含量约为46.8%。考虑到冷凝器前后的气体压力变换不大，将该混合气降到0℃。0℃时二氯甲烷的饱和蒸气压是19.2KPa,二氯甲烷在混合气中的比例约为18.9%。



图九 单纯冷凝流程

由此可以看出，采用图（九）所示的流程，将二氯甲烷和空气的混合气用单纯冷凝（没有压缩）工艺由20℃降为0℃，只有约74%的二氯甲烷冷凝析出变为液体溶剂。

压缩冷凝技术属于A类回收性组合技术。我们采用“等温压缩”的工艺，即在真空泵之后，配置喷液螺杆压缩机，将0℃的二氯甲烷混合气体的压力由一个大气压，增加到九个大气压，即表压800KPa。然后再将该混合气体冷到0℃，见图（十）压缩冷凝流程示意图。



图十 压缩冷凝流程

碳环生物质

基于分压原理可计算，浓度 $c=18.9\%$ ，此时二氯甲烷分压：

$$P_v=c \times P=18.9 \times (800+101.325)=170.3\text{KPa}$$

但根据分压原理，0℃时饱和蒸气压只与温度有关，0℃饱和蒸气压为19.2KPa，170.3KPa远远大于此值，多出来的这部分二氯甲烷就会变成液态，使气体状态二氯甲烷分压会维持在 $P_v=19.2\text{KPa}$ ，计算可知此时气体中二氯甲烷含量：

$$c=P_v \div P=19.2 \div (101.32+800) \times 100\%=2.1\%$$

注：分压 P_v - 某一气体的蒸气压； c - 某一气体的体积浓度； P - 气体整体的压力。

基于以上计算，将20℃时二氯甲烷和空气的混合气，压缩到800KPa（表压）后，再降到0℃，混合气中只含有2.1%的二氯甲烷不凝气体，约有97.6%的二氯甲烷冷凝析出变为溶剂凝液。

对比上述两种工艺流程，压缩+冷凝的回收效率比单纯的冷凝工艺高1.32倍，即压缩冷凝工艺回收了更多的二氯甲烷溶剂，也更容易实现尾气的达标排放。

压缩过程中温度始终控制在T℃以下，远离二氯甲烷气体的爆炸极限范围。称之为安全的“等温压缩”过程。

四、气体分离膜



图十一 200Nm³/h正己烷回收设备现场照片

1、什么是膜^②

碳环生物质

“膜”是具有隔绝作用的薄层状物质的统称，其厚度可以从数微米到数毫米。我们讲的“膜”（membrane）专指具有选择性分离功能的材料，也称分离膜（separation membrane）。它可使流体内的一种或几种物质透过，而另外一种或几种物质不能透过，从而起到分离、纯化和浓缩的作用，国际上也将膜定义为“一种三维结构，三维中的一度尺寸要比其余两度小得多，并可通过多种推动力进行质量传递”。

膜有两个突出的特征：（1）膜是两相之间的界面，分别与两侧的流体相接触。（2）膜具有选择透过性。气体分离膜（separation membrane）是以外界能量或化学势差作为推动力，利用分离膜的选择性透过功能实现对混合物中不同物质进行分离、纯化和浓缩的过程。

通常，气体分离膜分离过程具有常温下操作，无相变化、设备体积小、高效节能、生产过程中不产生污染等特点。

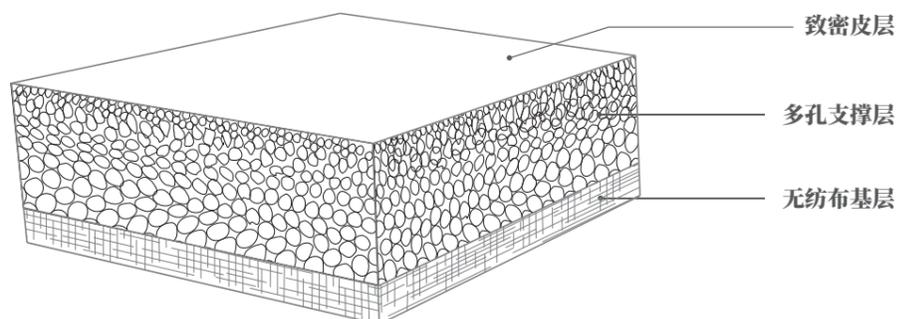
气体分离膜技术开/停车迅速，是其它分离技术所无法达到的，从理论上说气体分离膜技术可以实现瞬间开/停车。因此，与传统气体分离技术（如深冷、吸附分离等）相比，优势独特。

注：②摘自2019年1月化学工业出版社出版的《膜分离材料应用基础》，作者肖长发、刘振等。

2、膜的组成

膜通常由三层结构组成，即基层、支撑层和致密层。非对称膜由致密且薄的皮层和多孔支撑层构成，致密皮层主要起分离作用，减小皮层厚度可提高渗透速率。

碳环生物物质



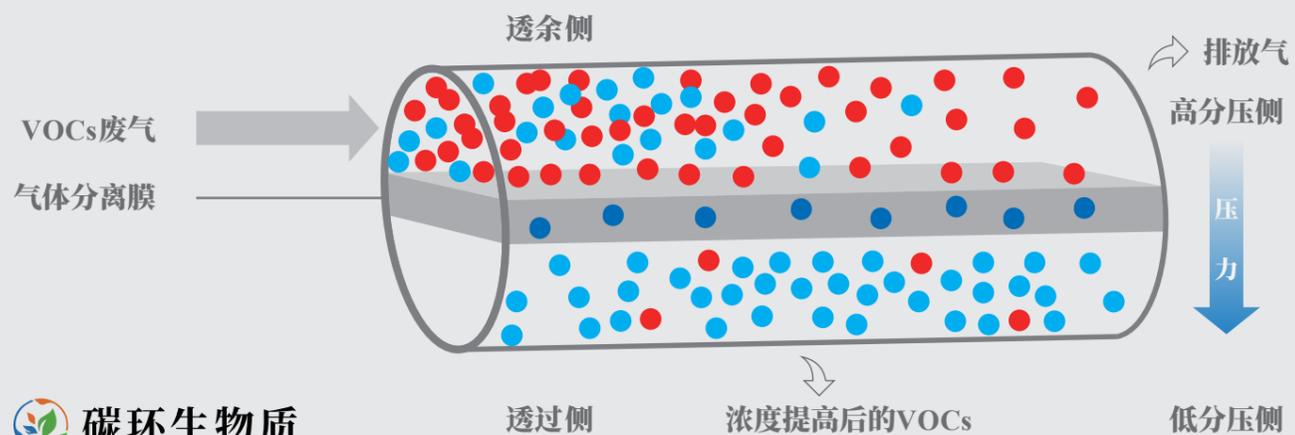
图十二 膜的三层结构

3、气体分离膜的基本传质机理

气体分离膜的基本传质机理是溶解扩散。将膜的表面皮层看作是一种致密无孔的中性界面，被分离的物质以溶解的方式进入膜体，它们在膜表面的溶解速率不同，在膜体内的扩散速率也不同，从膜体解吸的速率也有差异。溶解速率高，扩散速率快的物质透过致密膜，在膜的另一侧富集。而溶解速率低，扩散速率慢的物质，则大多不能透过致密膜。利用两种物质溶解扩散速率的差，实现了它们的相对分离。由于大多数膜是由有机聚合物材料制成，根据相似相溶性原理，有机气体更易溶解在膜内，也就是说有机气体透过性更强。

4、气体在橡胶态聚合物膜内的渗透

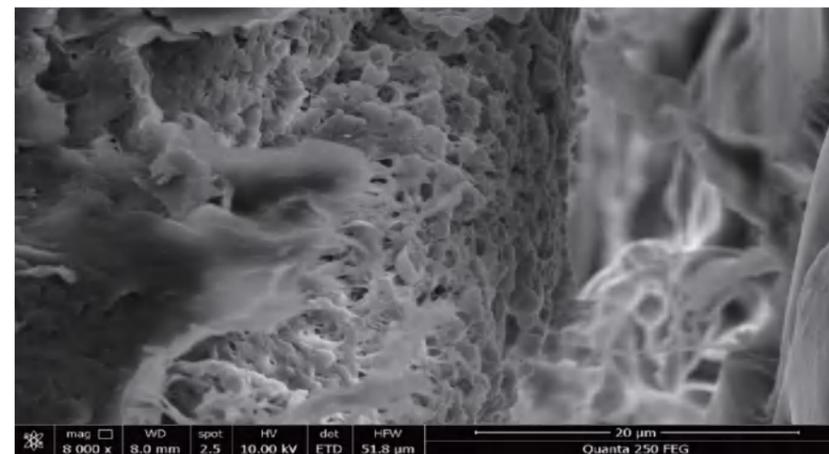
经过以下3个步骤，由有机蒸气分离膜的高分压侧透过膜到达低分压侧：①气体吸附溶解在膜的高分压侧；②在浓度差的作用下，溶解在高分压侧膜表面的气体向低分压侧表面扩散；③到达低分压侧膜表面的气体从膜体中解吸，详见图(十三)。



碳环生物物质

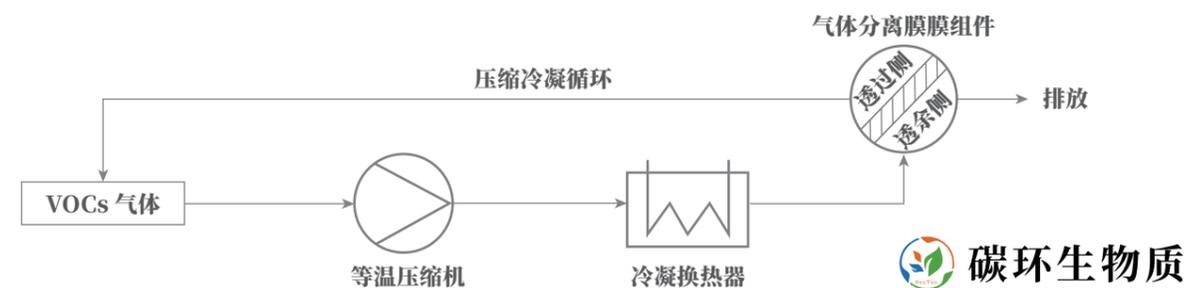
图十三 气体在膜中的溶解和扩散分离

5、为什么要用气体分离膜（A类）回收性组合技术



图十四 电镜下气体分离膜支撑层的微孔结构（图片由南京碳环生物物质能源有限公司提供）

经压缩后的VOCs有机废气进入冷凝器，VOCs中的一部分被冷凝下来。而未冷凝的VOCs气体进入气体分离膜膜组件，在压力差的推动下，VOCs透过膜成为透口气。被膜“拦住”未透过分离膜的透余气则主要以空气为主。透口气中VOCs气体被富集，该气体循环至喷液螺杆压缩机的进口进行复叠压缩，再次被冷凝。系统如此复叠运行，大部分的VOCs被冷凝为液体，为后续的资源化利用和达标处置创造了条件。



图十五 VOCs气体分离膜（A类）回收性组合技术流程图

碳环生物物质

五、VOCs防爆火炬(AFB系列)



碳环生物物质

图十六 预混燃烧式VOCs火炬现场照片

防爆火炬属于VOCs（B类）破坏性组合技术与同属（B类）的蓄热式燃烧和催化燃烧相比，有更高的使用安全性。它有三点最重要的安全特性：

1、预混式燃烧^③

燃烧过程的进行，首先取决于燃料氧化的化学动力过程。其次，还取决于燃料与氧化剂（助燃气体）混合的扩散过程。预混燃烧式（VOCs）火炬，启动迅速，几乎没有预热准备时间；燃烧速率快；火焰短且没有明显的火焰轮廓；燃尽率高，其化学不完全燃烧损失接近于零；属于动力燃烧。

注：③摘录自《气体燃烧性质及应用》中国石化出版社，主编宋绍富、黎子辉。

2、防回火燃烧器（AFB. anti-flameback burner）

金属熔喷燃烧头由多层密织的混合金属网状结构构成。均匀混合后的可燃气体以一定的气流速度通过多层密织的复合金属网，在金属网表面形成一层薄薄的火焰燃烧层，可燃气体的穿过速度大于该可燃气体的燃烧速度。

3、安全性设计

VOCs火炬装置中，既要考虑高浓度VOCs废气排放气流量的波动、又要考虑废气组分和热值变化大的实际情况，进而满足燃烧后达标排放的要求。我公司研发出基于稀薄燃烧原理的VOCs防爆火炬。采用了包含比例混合器、均质室、多孔介质燃烧器，实现全预混燃烧。预混燃烧具有VOCs组分燃烧充分，燃烧火焰短、节省燃烧室空间等优点。同时，采用多孔介质燃烧器，促进了燃烧过程的传质传热速率，大大提高了燃烧火焰的稳定性，确保了在VOCs废气进气流量与组分波动下的稳定燃烧。防止回火，避免在燃烧器之前的混合段内提前燃烧现象的发生，是VOCs防爆火炬燃烧的安全重点。

普通燃烧装置的爆燃、回火等运行安全事故多发生在燃烧装置点火、熄火这二个时间段，对这二个时间段的过程控制是燃烧火炬的安全重点。

- （1）基于热工和燃烧专业软件技术设计的气体流速、空燃比、燃烧热，由燃烧状态控制燃料气流量。
- （2）长明灯：为独立支路。采用高压双点火电极点火，高压点火能力7.5KV。点火成功率高。
- （3）火焰和焰温监测：采用紫外火焰（UV）探测探头（工作温度范围-40℃~+120℃）。紫外探头对阳光、红外线不敏感，在火焰信号中设计有抗干扰和防短路的保护，测量范围190~270nm，防护等级IP65。多点焰温和烟温探头，监测火炬燃烧状态及监测烟气温度。
- （4）CCTV 火焰燃烧状态视频监控。



图十八 VOCs燃烧火炬废气管路

 碳环生物质



图十七 CCTV视频监控下的防爆火炬燃烧状态

 碳环生物质

（5）低热值废气燃烧火炬，采用气体预混的无焰燃烧，燃烧控制技术高，保证燃烧温度在760~1300℃之间。

（6）低热值废气燃烧火炬可保证VOCs燃尽率大于97%。同时NOx的排放低于15ppm。燃烧后的尾气排放均达到环保排放标准。

（7）采用环保型耐高温陶瓷纤维耐火组块，在1000℃时陶瓷纤维的热导率为0.36~0.38W/(m*k)。减少了对附近操作人员和设备的危害。

六、原料药企业石油醚回收装置经济性分析实例

100Nm³/h石油醚回收装置，按照进气浓度（气体分离膜提浓）20%计算，大概每小时可回收石油醚：77Kg，此时，回收率可达到99.5%。

目前石油醚（戊烷和己烷的混合物）市场价约为7500元/吨；则每小时可为企业节省直接费用57.75元（不含环保节省费用）。本装置按照每年8000小时运行，每年可节省462,000元。本装置约为1,100,000元，则本装置回收周期约为：2.38年。



图十九 100Nm³/h石油醚溶剂回收设备现场照片