

# 合成橡胶生产中废气的催化氧化处理技术

赵磊,王新,刘忠生,方向晨,王海波

(中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院,辽宁抚顺 113001)

**摘要:**介绍催化氧化技术在治理顺丁橡胶生产排放废气方面的应用。通过采用“过滤除雾-催化氧化深度治理-余热回收”技术,在反应器床层平均空速为 $15\ 000\ \text{h}^{-1}$ 、反应器入口温度为 $250\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 的条件下,废气经过处理后,净化气总烃质量浓度小于 $20\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,达到国家和地方废气排放标准要求,总烃去除率在99.7%以上;同时通过回收氧化反应热产生蒸汽,扣除装置运转费用,每年创造效益30余万元。

**关键词:**顺丁橡胶生产;废气处理;挥发性有机物;催化氧化技术

**中图分类号:**X783.3;TQ333.2 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)05-0316-04

近年来,随着我国大范围雾霾天气的频繁出现,对挥发性有机物(VOC)的控制已成为现阶段我国大气环境治理领域中的重点。由于VOC直接排入大气会危害人体健康,污染周围环境,因此,我国《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)对有机物的排放作出了严格限制,非甲烷总烃质量浓度小于 $120\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;北京和天津等地区则针对VOC制定了更加严格的地方排放标准,规定非甲烷总烃的排放限值为 $80\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,如采用焚烧工艺处理,排放指标为 $20\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3[1-2]}$ 。

有机废气的治理方法包括吸收、吸附、冷凝、直接燃烧、热力燃烧和催化氧化(燃烧)等。催化氧化是处理有机废气的一种行之有效的方法,利用催化剂降低氧化活化能,在较低的温度( $250\sim 400\ ^\circ\text{C}$ )下,将废气中的有机物氧化成二氧化碳和水<sup>[3]</sup>。催化氧化技术适用的VOC浓度范围宽,对VOC净化彻底,操作温度低,能耗小,安全可靠,因此,国内外都将其作为研究和应用重点。此外,催化氧化也是实现排放气非甲烷总烃质量浓度不大于 $20\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 目标的能耗最低的处理方法。

合成橡胶行业是VOC的重要排放源之一,橡胶生产过程中排放的废气主要集中在后处理单元,每条生产线每小时的废气排放量达到数万立方米,其中每立方米废气中非甲烷总烃质量达到

数千毫克。废气中的主要VOC污染物为己烷和环己烷等<sup>[4]</sup>,对周围环境造成了严重污染,严重影响了企业职工和周围居民的身心健康。

中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院(以下简称FRIPP)从20世纪90年代开始从事有机废气的催化氧化治理研究,曾先后对多种有机废气进行了催化氧化实验室、中试及工业化应用研究<sup>[5]</sup>。2013年FRIPP开展了合成橡胶厂顺丁橡胶(BR)生产排放废气的工业化治理研究,针对BR生产废气排放量大、污染物浓度高的特点,开发了以催化氧化为核心的深度治理及能量回收技术,使净化气中非甲烷总烃质量浓度低于 $20\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,同时回收催化氧化反应热,用于废气进气预热,过剩热能产生水蒸气,进一步降低了装置的操作费用,实现了环保和节能的双重目标。

## 1 废气来源和组成

某石化企业合成橡胶厂后处理单元共有4条生产线,排放的废气包括热箱干燥废气和冷箱干燥废气,废气中的主要污染物为己烷。FRIPP以其中2条BR生产线排放的废气为处理对象,进行了废气催化氧化处理工艺及相应催化剂的研发。废气排放基本参数为:废气处理量  $40\ 000\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ,温度  $60\ ^\circ\text{C}$ ,己烷质量浓度  $6\ 000(2\ 000\sim 13\ 000)\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,氧气体积分数  $0.209\ 7$ ,氮气体积分数  $0.788\ 8$ 。废气的总烃浓度远超过GB 16297—1996对非甲烷总烃排放限值的要求。

**作者简介:**赵磊(1983—),男,陕西西安人,中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院工程师,硕士,主要从事废气治理技术的研究工作。



内,气体从罐入口进入滤筒,油雾和固体颗粒被截留,气体穿过滤筒顶部和侧壁进入滤筒与金属罐形成的空间,然后从罐的出口排出,从而过滤捕集的油雾,同时可以去除废气/空气中的颗粒物,粒径为1~5  $\mu\text{m}$ 的颗粒物去除率可达95%以上。被截留的油雾和固体颗粒在重力的作用下,落到金属罐底部,作为污油定期排出,由厂方统一回收。

### 3.2 废气处理效果

废气处理装置开工运转期间,催化氧化反应器入口温度维持在250~300  $^{\circ}\text{C}$ ,床层空速为15 000~17 500  $\text{h}^{-1}$ ,反应器入口总烃质量浓

度为3 000~10 000  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,反应器出口温度为350~480  $^{\circ}\text{C}$ ,反应器出口总烃质量浓度小于4  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,净化气总烃浓度远低于废气处理装置的设计指标。由此可见,反应器床层的平均温度需要控制在300  $^{\circ}\text{C}$ 以上,才能使净化气总烃质量浓度满足不大于20  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的限值要求。2014年废气处理装置运转数据如表1所示。

该装置在开车成功后即投入长周期运转。期间,催化氧化反应器床层的平均温度一直保持在300  $^{\circ}\text{C}$ 以上,10个多月的运转结果如图2所示。从图2可以看出,采用废气处理装置后,BR生产废气

表1 2014年废气处理装置运转数据

时间 <sup>1)</sup>	温度/ $^{\circ}\text{C}$		总烃质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )		去除率/%
	反应器进口	反应器出口	反应器进口	反应器出口	
03-09-09:00	293.8	369.8	3 442	未检出	>99.99
03-09-10:15	290.5	374.7	3 879	未检出	>99.99
03-09-12:55	287.2	423.7	6 468	未检出	>99.99
03-09-14:35	259.4	355.0	3 999	未检出	>99.99
03-10-08:20	245.0	379.4	5 180	未检出	>99.99
03-10-14:42	249.5	396.6	5 673	未检出	>99.99
03-10-16:02	248.9	404.6	6 161	未检出	>99.99
03-12-10:30	243.6	460.5	8 328	未检出	>99.99
03-12-14:00	244.6	451.9	7 617	未检出	>99.99
03-12-16:00	245.1	456.6	7 665	未检出	>99.99
03-13-09:00	260.3	344.8	2 658	未检出	>99.99
03-13-11:00	249.2	378.3	3 958	未检出	>99.99
04-11-11:00	292.1	359.9	—	2.85	—
08-29-14:00	222.0	385.0	4 901	3.72	99.92
10-21-10:00	247.1	440.5	6 630	9.00	99.86
10-21-14:00	241.9	442.7	6 900	10.45	99.85
10-22-16:00	254.4	451.1	7 250	4.73	99.93
10-23-11:00	242.5	468.9	9 300	5.28	99.94
10-23-13:30	240.9	400.7	—	16.25	—
10-24-09:00	290.0	388.6	2 700	6.00	99.78

注:1)时间格式为月-日-采样时刻。

经过处理后,净化气总烃质量浓度始终低于20  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,满足设计指标要求,远低于国家排放标准以及重点地区(北京和天津)排放标准规定的限值。该废气处理装置运转及催化剂活性稳定,总烃去除率在99.7%以上。

### 3.3 废气处理装置能耗及经济效益

该废气催化氧化处理装置能耗主要来自催化风机和电加热器,通过气-气换热器和余热锅炉可以从高温净化气中回收氧化放热,一方面预热冷废气,减少电加热器的电耗,另一方面余热锅炉产

生0.8 MPa的水蒸气,并入厂方的蒸汽管网,给废气处理装置带来了一定的经济效益。该废气处理装置每年电耗约为 $3.2 \times 10^6 \text{ kW} \cdot \text{h}$ ,如电费按照0.5元 $\cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ 计算,则每年的运转费用约为160万元。通过预热锅炉年产蒸汽量约为11 360 t,0.8 MPa水蒸气价格按照170元 $\cdot \text{t}^{-1}$ 计算,年创造效益约为193万元,扣除装置能耗,该废气处理装置每年能够创造30余万元的经济效益。

废气总烃质量浓度按照6 000  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 计算,年操作时间按8 000 h计算,该废气处理装置的平

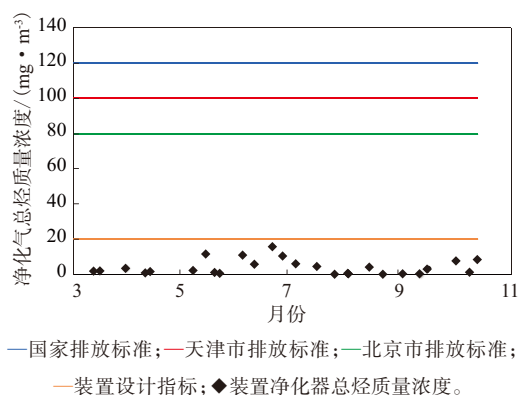


图2 装置长期运转效果及相关废气排放标准  
均处理量按 $50\,000\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 计算,投入使用后,每年可减排VOC污染物约为2 400 t,极大地改善了企业周围的大气环境。我国正在制定VOC排污收费制度,如果VOC排污收费按照 $10\text{元} \cdot \text{kg}^{-1}$ 计算,该废气处理装置每年可节省排污费2 400万元。

#### 4 结语

该废气处理装置于2014年3月投入运转,废气处理效果明显。

(1) 采用“过滤除雾-催化氧化深度治理-余热回收”治理及能量回收工艺处理BR生产废气,排放气中总烃浓度低于 $20\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,远低于国家和地方

相关排放标准规定的限值。

(2) 在环保达标的同时,该废气处理装置可对反应热进行有效回收利用,除利用反应热对废气进气预热外,过剩热能用于产生蒸汽,每小时可产生0.8 MPa水蒸气1.42 t以上,有效回收了反应过剩热,增加了装置的操作灵活性和适应性,并取得了高效节能效果,产生了一定的经济效益。

(3) 用WSH-2F催化剂处理BR生产废气,在反应器床层空速不大于 $17\,500\text{ h}^{-1}$ 、反应器床层平均温度在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的条件下,总烃去除率可达99.7%以上,实现了废气深度治理的目标。

#### 参考文献:

- [1] 国家环境保护局环境标准研究所. DB 11/447—2007《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》[S]. 北京:2007.
- [2] 天津市环境保护科学研究院. DB 12/524—2014《工业企业挥发性有机物排放控制标准》[S]. 天津:2014.
- [3] 王新,方向晨,刘忠生,等. 橡胶废气催化燃烧处理技术[J]. 当代化工,2009,38(2):191-193.
- [4] 中国石油化工集团公司安全环保局. 石油石化环境保护技术[M]. 北京:中国石化出版社,2006:407-409.
- [5] 程文红,袁晓华,田凤杰. 催化氧化技术在橡胶废气处理中的应用[J]. 化工环保,2012,32(2):156-159.

收稿日期:2015-11-14

#### 固铂为中国市场推出2款新轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年2月5日报道:

固铂轮胎和橡胶公司亚洲子公司为中国市场推出了超高性能SUV轮胎和全地形SUV用 $4 \times 4$ 轮胎。这两款轮胎由固铂亚洲技术中心(ATC)设计和研发。

固铂表示,Starfire 710是一款新的全地形SUV用 $4 \times 4$ 轮胎,可以提供可靠的性能和驾驶。轮胎独特的胎面花纹可在泥沙柔软道路上提供出色的抓着性能;肩部的3D花纹增强了牵引性能;结实的胎体帘布和带束层确保轮胎具有高抗刺扎性能。固铂还声称,Starfire 710轮胎还具有操控平稳和噪声较低的特点,在公路和城市道路驾驶时可以提供舒适体验。

目前10个T速度级别的Starfire 710轮胎规格已经上市,范围为 $406.4 \sim 457.2\text{ mm}$ (16~18英寸)。2016年晚些时候将推出另外2个规格。

固铂表示,新Mstercraft Courser Sport 100是一款针对中国豪华SUV市场的超高性能SUV轮胎。Mstercraft Courser Sport 100轮胎采用非对称花纹设计,在高速行驶条件下提供精确的操控性能,其花纹沟和新型白炭黑胎面胶料赋予轮胎优异的湿牵引性能。固铂声称,该轮胎可提供舒适、安静的驾驶性能,且外观引人注目。

目前Mstercraft Courser Sport 100轮胎有5个规格已经上市,分别为:235/50R19W,255/45R19W,275/40R19W,275/45R19W和275/45R20W。2016年晚些时候还将推出Y和W速度级别的规格轮胎。

(赵敏摘译 吴秀兰校)