

DBD 等离子体技术 在处理腈纶厂异味气体中的应用

邱纯书

(中国石化齐鲁分公司, 山东淄博, 255400)

摘要 中国石化齐鲁分公司腈纶厂溶剂回收装置放空气中含二甲胺, 厂界散发异味, 采用双介质阻挡放电产生的低温等离子体处理技术后, 二甲胺去除率达 99.6% 以上, 烟囱尾气臭气浓度小于 1 000, 厂界臭气浓度小于 5, 达到了国家环保排放标准要求, 解决了企业厂界异味的问题。

关键词 异味 二甲胺 DBD 等离子体 介质阻挡放电

中图分类号: X783 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-9859(2010)04-0289-03

1 前言

中国石化齐鲁分公司腈纶厂(简称腈纶厂)溶剂(N,N-二甲基甲酰胺)回收装置异味废气来源于水封罐放空管、脱水塔Ⅱ再沸器放空管、焦油塔供料罐放空管 3 处, 排放气体主要成分为二甲胺(DMA)及少量 N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 其浓度从 5 000 mg/m³ 到 250 mg/m³ 不等, 气体温度在 30 ~ 70 ℃, 水汽含量大, 间歇排放。DMA 为无色气体, 浓度高时有氨味, 浓度低时有鱼腥味, 蒸汽压可达 202.65 kPa/10 ℃, 对眼和呼吸道有强烈的刺激作用。该废气处理难度大, 对环境的污染一直是企业的老大难问题。

本文针对溶剂回收装置 DMA 等废气排放情况, 设计了一套采用双介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, 简称 DBD)技术产生等离子体的净化处理工艺。该工艺由山东派力迪环保工程有限公司与复旦大学共同开发, 自 2008 年 8 月投用以来, 装置运行稳定, 操作简单, 运行费用低, DMA 去除率达到 99.6% 以上, 烟囱尾气的臭气浓度小于 1 000, 厂界臭气浓度小于 5, 达到了国家排放标准, 取得了良好的环保效果。

2 DBD 等离子体简介

等离子体是继固态、液态、气态之后的物质第四态, 当外加电压达到气体的放电电压时, 气体被击穿, 产生包括电子、各种离子、原子和自由基在

内的混合物。放电过程中整个体系呈现低温状态, 所以称为低温等离子体。双介质阻挡放电产生于两个电极之间, 兼有辉光放电的大空间均匀放电和电晕放电的高气压运行的特点。

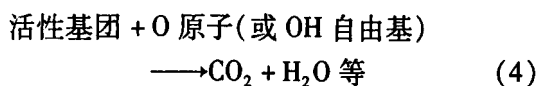
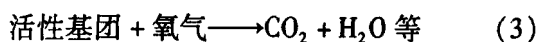
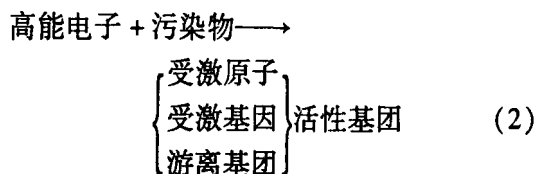
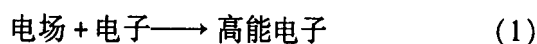
双介质层的阻挡放电由于电极不直接与放电气体发生接触, 从而避免了电极因参与反应而发生的腐蚀问题, 又因为其具有电子密度高和可在常压下运行的特点, 介质阻挡放电具有大规模工业应用的可能性。

等离子被应用于化工异味治理领域的作用原理: 在外加电场的作用下, 气体电离产生大量携能电子(电子平均能量在 1 ~ 10 eV), 废气中的污染物质在这些高能电子的轰击下发生电离、解离或激发, 并在氧气参与反应下发生一系列复杂的物理、化学反应, 最终使废气中的异味污染物分解。同时空气中的氧气和水分在高能电子的作用下产生大量的新生态氢、臭氧和羟基氧等活性基团, 这些活性基团相互碰撞后也引发了一系列复杂的物理、化学反应。从等离子体的活性基团组成可以看出, 等离子体内部富含极高化学活性的粒子, 如电子、离子、自由基和激发态分子等。废气中的污染物质与这些具有较高能量的活性基团发生反

收稿日期: 2010-08-16; 修回日期: 2010-09-14。

作者简介: 邱纯书(1956-), 男, 高工。1982 年 7 月毕业于华东石油学院。现任中国石化齐鲁分公司副总工程师。电话: 0533-7511607。

应,最终转化为 CO_2 和 H_2O 等物质,从而达到净化废气的目的^[1-8]。其化学反应过程大致如下:



3 DBD 等离子体工艺路线和技术特点

3.1 低温等离子体工艺路线

DBD 等离子体技术处理异味气体工艺流程见图 1。异味气体从气体收集系统收集后,首先进入除水器中进行水气分离,然后再进入等离子体氧化反应器单元。在该单元内,由于高能电子的作用,异味气体分子受激发,带电粒子或分子间的化学键被打断,产生自由基等活性粒子,这些活性粒子和氧气反应达到消除异味目的,同时空气中的水和氧气被高能电子轰击产生 OH 自由基、活性氧等强氧化性物质,这些强氧化性物质也与异味分子反应,使其分解,从而促进异味消除。净化后的气体再经催化氧化床处理后,经排气筒高空排放。

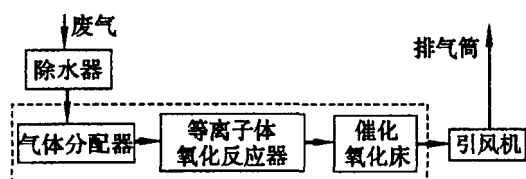


图 1 DBD 等离子体技术处理异味气体工艺流程示意

注:虚线框表示一体化设备。

3.2 低温等离子体技术特点

与目前国内常用的异味气体治理方法如生化法、化学法相比较,本方法具有如下优点:①工艺简洁、操作简单,设备开机后即自行运转,无需专人操作。②节能,1 m³ 废气耗电量约为 0.003 kW。③适应工况范围宽,设备启动、停止十分迅速,随用随开,不受气温的影响。250 ℃ 以下(最低 -50 ℃)及雾态工况环境均可正常运转。④设备由不锈钢、铜、铝、环氧树脂等材料组成,抗氧化,电极与废气不直接接触,从根本上解决了设备的腐蚀问题,设备使用寿命长。⑤应用范围广,介质阻挡放电产生的低温等离子体中,电子能量高,几乎可以将所有的异味气体分子降解。⑥具有较强的耐气体温度和浓度的冲击,对于处理温度和浓度变化较大的废气,效果显著。

4 DBD 等离子体技术的应用

2008 年 5 月腈纶厂在对同行业治理情况进行进行了 4 个月的考察与论证后,率先采用 DBD 等离子技术对 DMA 废气进行了异味治理。

4.1 DMA 异味治理装置设计参数及主要设备

DBD 等离子体 DMA 异味治理装置,设计处理气量(标准态)为 1 000 m³/h,进气中 DMA 浓度不大于 3 000 mg/m³,DMA 去除率 99%,达到国家恶臭污染物排放标准 GB14554—93 的要求。

低温等离子体 DMA 异味治理装置主要设备有,除水器 1 台,低温等离子体处理设备 1 台,后处理塔 1 台,引风机 1 台,离心泵 2 台。

4.2 DMA 和 DMF 净化效果

2008 年 11 月 25—28 日,通过采样分析标定该装置,该工艺对 DMA 和 DMF 净化效果如表 1 所示。

表 1 净化处理结果分析数据

时间	进口浓度 (DG150)		进口浓度 (DG250)		进口浓度 (DG50)		出口浓度 (DG300)		DMA	
									进口浓度 平均值	去除率, %
	DMF	碱度	DMF	碱度	DMF	碱度	DMF	碱度		
25T 13:00	—	—	—	—	1	252	—	—	84	100
25T 17:00	—	—	—	27	—	425	—	—	161	100
25T 21:00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26T 01:00	—	458	—	—	—	829	—	—	429	100
26T 05:00	—	365	—	8	—	384	—	—	252	100
26T 09:00	—	251	—	—	—	534	—	—	262	100
26T 13:00	12	—	41	485	39	1 031	2	—	505	100
26T 17:00	13	23	16	182	6	908	25	15	371	96.0

续表 1 净化处理结果分析数据										mg/m ³
时间	进口浓度 (DG150)		进口浓度 (DG250)		进口浓度 (DG50)		出口浓度 (DG300)		DMA 进口浓度 平均值	去除率, %
	DMF	碱度	DMF	碱度	DMF	碱度	DMF	碱度		
26T 21:00	2	—	32	377	13	437	2	—	271	100
27T 01:00	22	32	8	224	3	481	18	—	246	100
27T 05:00	3	—	12	55	5	422	10	—	159	100
27T 09:00	17	—	9	20	8	439	16	—	153	100
27T 13:00	26	—	14	68	14	406	16	—	158	100
27T 17:00	13	—	11	70	16	474	5	—	182	100
27T 21:00	13	120	6	—	8	853	4	—	324	100
28T 01:00	14	58	9	—	8	643	6	—	234	100
28T 05:00	9	24	6	49	11	65	5	—	46	100
平均值	8.47	78.29	9.65	92.06	7.76	504.88	6.41	0.88	225.7	99.6

注:1)去除率定义:以 DMA 进、出口浓度折干计算,计算方法:去除率(%)=(三支进气管平均浓度-出口 DMA 浓度)/三支进气管平均浓度。2)DMA 碱度采用滴定的方法测定;DMF 含量的测量采用气相色谱法测定。3)“—”代表未检出。

4.3 装置标定和验收

低温等离子体 DMA 异味治理装置,于 2008 年 6 月 20 日建成试运行,2008 年 8 月正式投入运行至今,装置运行平稳,操作简单,几乎不需要维护,抗冲击能力强,无二次污染。装置投资 155.6 万元,仅为生化法处理费用的一半,投资省,运行费用低。多次抽检均能达到国家排放标准,彻底消除了 DMA 异味对环境造成的污染。

为了考核检验低温等离子体 DMA 异味治理装置能否达到设计要求,腈纶厂和复旦大学及山东派力迪污染控制工程研究中心联合,于 2008 年 11 月 25—29 日进行了 72 h 标定,标定结果见表 2。

表 2 DBD 等离子体 DMA 异味治理装置标定结果		
项目	考核值	实际值
废气处理量/(m ³ ·h ⁻¹)	600	968
DMA/(mg·m ⁻³)	5.00	0.88
DMF/(mg·m ⁻³)	20.00	6.41
去除率, %	≥99.0	99.6
臭气浓度	2 000	1 000
厂界区臭气浓度	10	5
耗电量/(kW·m ⁻³)	0.025	0.021
耗水量/(m ³ ·h ⁻¹)	0.300	0.423

从表 2 标定结果可以看出,低温等离子体 DMA 异味治理装置,完全达到了设计要求,解决了恶臭扰民的问题。

5 结论

(1)根据腈纶厂 DMA 废气排放情况,复旦大学及山东派力迪污染控制工程研究中心联合开发了 DBD 双介质阻挡放电产生等离子体处理 DMA

工艺,两年多的运行表明,具有设备投资少,操作简单,运行稳定,运行成本低,无二次污染等优点。
(2)标定结果表明,DMA 去除率 99.6%,烟囱尾气的臭气浓度小于 1 000,厂界臭气浓度小于 5,达到国家恶臭污染物排放标准 GB14554—93 的要求,消除了恶臭扰民的问题,该技术具有较好的推广应用前景。

参考文献

1 Eliasson B, Kogelschatz U. Nonequilibrium volume plasma chemical processing. IEEE transaction on plasma science, 1991, 19(6):1063 ~ 1077

2 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理. 上海: 复旦大学出版社, 1996, 312 ~ 313

3 吴承康. 我国等离子体工艺研究进展. 物理, 1999, 28(7): 388 ~ 393

4 侯健, 刘先年, 侯惠奇. 低温等离子体技术及其治理工业废气的应用. 上海环境科学, 1999, 18(4): 151 ~ 153

5 陈殿英. 低温等离子体及其在废气处理中的应用. 化工环保, 2001, 21(3): 136 ~ 139

6 左莉, 侯立安. 介质阻挡放电与脉冲电晕放电净化气态污染物的试验研究. 洁净与空调技术, 2003, (3): 43 ~ 45

7 郑光明, 朱承驻, 张仁熙等. 平行板双介质阻挡放电处理水中氯酚的脱氯机理. 环境科学学报, 2004, 24(6): 962 ~ 968

8 林和健, 林云琴. 低温等离子体技术在环境工程中的研究进展. 环境技术, 2005(1): 21 ~ 24

9 张少军, 侯立安, 王佑君. 应用低温等离子体技术治理空气污染研究进展. 环境科学与管理, 2006, 31(5): 33 ~ 37

(下转第 295 页)

trial water and chlorine sterilization were the major factors influencing chloridion concentration in the circulating cooling water system. A weak - base anion exchanger was added behind the weak - acid cation exchanger to remove chloridion in the water, which can reduce effectively the influence of industrial water on chloridion concentration in the circulating water.

Key words circulating water, chloridion, influence, countermeasure

(上接第 285 页)

SUMMARY ON CAPACITY EXPANSION AND REFORM OF 150 kt/a MTBE DEVICE

Zhou Tie

(SINOPEC Zhenhai Refining & Chemical Company, Ningbo, Zhejiang, 315200)

Abstract Combined the industrial running course of Zhenhai 150kt/a MTBE device after the capacity expansion and reform, the problems existing in the device operation were analyzed, and the applied measures and acquired effectiveness were summarized.

Key words capacity expansion and reform, MTBE, catalyst, isobutene, optimization

(上接第 291 页)

APPLICATION OF DBD PLASMA TECHNOLOGY IN TREATMENT OF STINK GAS OF ACRYLIC FIBER PLANT

Qiu Chunshu

(Qilu Branch Company of SINOPEC, Zibo, Shandong, 255400)

Abstract Dimethylamine existed in evacuation gas of solvent recovery unit in Acrylic Fiber Plant of Qilu Branch Company, which caused stink emission in the complex zone. After the evacuation gas was treated with low - temperature plasma generated by DBD, the removal rate of dimethylamine reached over 99.6%. The stench concentration in the chimney off - gas was less than 1000, which met the discharge standard requirement of the state environmental protection. The stink emission problem in the complex zone was solved.

Key words stink, dimethylamine, DBD plasma body, dielectric barrier discharge

聚合釜 DCS 生产 PVC 温控技术获专利

天业化工中发公司研发的小型聚合釜 DCS 生产 PVC 反应温度的控制方法获得国家发明专利。该技术首次使用 DCS 控制聚合反应釜的升温、过渡、恒温、停釜过程,预设 3 个辅助参数值,进行顺序投料后再打开蒸汽调节阀至指定阀位控制,由程序进行判断,达到设定值进入反应阶段。该技术能使反应温度达到理想控制标准,从而使反应平稳,保证并优化了产品质量,实现了聚合生产关键工序的自动控制。

(本刊摘编)