

优先透有机膜技术在制药企业 VOCs 废气处理过程中的应用分析

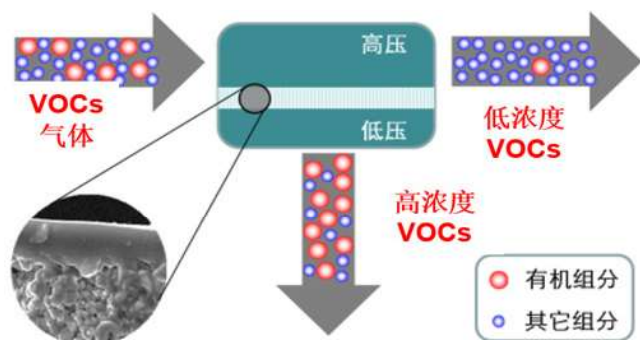
张一帆, 张玲, 周广芬

山东药品食品职业学院, 山东 淄博 255000

摘要:近年来,化工制药行业在生产过程中都会形成大量的 VOCs 废气,呈现的特点是间歇性排放,VOCs 处理不稳定且高消耗、高耗能。采用优先透有机膜技术对 VOCs 废气进行安全有效预处理。优先透有机膜不仅可以从源头上把有机污染物提前选择性收集,还可以与末端其他的环保设备组合使用,既能降低末端设备的运行成本,而且给企业增加溶剂回收效益,还能提升企业 VOCs 治理效能。本文对制药企业 VOCs 排放特征进行分析,选择优先透有机膜技术处理二氯甲烷 VOCs 的优势分析,最后提出有机膜与传统工艺组合应用的范围及优势分析。

关键词:优先透有机膜;挥发性有机物(VOCs);制药企业

随着化工制药行业的发展和环保法规的严格要求,企业对环保的重视程度越来越高,投资力度也越来越大。但是,挥发性有机废气(VOCs)作为大气污染中难处理的部分,如何解决其排放达标问题成为新旧医药化工企业亟待解决的核心问题之一。优先透有机膜技术是一种新型的膜分离技术,是一种有机溶剂回收的集成装置,是对 VOCs 废气的预处理组件设施。它以组分蒸汽分压为推动力,利用各组分在膜材料中吸附-扩散速率的不同,实现不同溶剂组分间的选择性分类。其突出的特点是分离过程不受组分气液平衡限制,能够以较低的能耗实现精馏、萃取、吸附等传统方法难以完成的分离任务,实现有机物与空气分离,有机溶剂的回收,还能将工作过程中产生的静电高效导出,耐氧化、耐腐蚀、耐摩擦。其工作原理示意图如下:



1. 制药企业 VOCs 排放的特征

1.1 间歇性排风致使 VOCs 达标不稳定

化工类制药企业属于高消耗、高耗能、高排放行业,其诸多储罐、计量罐、吸收罐、溶液配制罐、洗涤分离罐、密闭式离心机、溶解罐、脱色罐、精制罐、浓缩罐、反应罐、水解罐、提取罐、结晶罐等设备都存在换气次数较多和不定时排放问题。对于投料、开盖、过滤、离心等有暴露特点的操作,虽有排风罩或通风橱等设施,但均属于间歇性排风。通常在排风时段,在线监测的挥发性有机物(VOCs)的排放浓度较高,达标不稳定。

1.2 尾气成分种类较多。

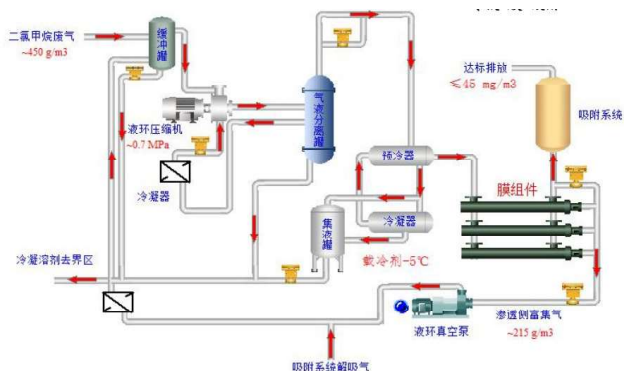
化工类制药企业普遍使用的溶媒种类繁多。比如抗生素发酵企业常用的有卤代烃类、酮类、醇类和酯类;中药提取岗位常用的有熔点低、挥发性好的甲醇、乙醇、异丙醇等;原料药生产单位常常使用二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿等毒性较大,腐蚀性强、但溶解性能较好的卤化溶媒;另外,丙酮、N,N-二甲酰胺(DMF)、乙酸乙酯、苯,甲苯、环氧丙烷、乙腈等也属于常见溶媒。使用这些溶媒的单元操作构成了尾气排放种类较多的特点。

1.3 VOCs 排放的监管与控制仍偏于末端治理

工业废气按照排风量、理化性质、浓度和温度不同,需要采用不同的治理方法。VOCs 废气是工业废气中所常见的类型,在常压条件下,该废气特点是沸点小于 260℃;室温条件下,通常废气的饱和蒸汽压超过 71Pa,属于一种挥发性有机化合物。但针对 VOCs 排放的监管与控制仍偏于末端治理如焚烧法、吸附法、吸收法等。对于不同种类溶媒的处理效果缺乏综合效能的评价,节能减排任重道远。

2. 优先透有机膜对挥发性有机化合物(VOCs)治理的应用

二氯甲烷、氯仿以其毒性低,反应温度低,易脱水等优势,是制药行业中普遍使用的有机溶媒之一。但是氯仿、二氯甲烷类的卤代物如果采用焚烧法,进入 RTO/RCO 之类的设备燃烧,则容易产生盐酸气体,腐蚀设备,降低设备使用年限、增加成本。这时就应当考虑吸附法或优先透有机膜等方法。因为活性炭吸附或树脂吸附在使用中需要频繁进行吸附剂更换和脱附处理,且脱附剂存在二次污染,吸附量也会逐日下降,出现管理难度大,处理成本高等问题。所以选择优先透有机膜技术更为合理,其处理工艺流程示意图如下:



从工艺图可以看出，VOCs 废气经缓冲稳压后，经汽液分离，气体部分先经预冷凝处理再进入膜组件，经过一次处理其 VOCs 浓度由 450g/m³ 降低到 215g/m³ 实现强化冷凝；不达标的不凝气再次富集，经再次冷凝，再次膜处理，循环反复，最终实现 VOCs 的适时排放量，实现 ≤ 45mg/m³ 值，满足了环保 ≤ 60mg/m³ 的要求。

特点分析：如果单用冷凝处理，则存在如下问题：第一，在不同温度下，废气中的 VOCs 废气饱和蒸汽压性质不同，采用降低温度或者加压方式，从废气中分离气态污染物冷凝。对设备要求高，投资成本大，运行能耗比较高。第二，对于废气浓度，温度以及结露温度的要求比较严格。第三，当溶剂蒸汽压与冷凝温度差异比较大时，且溶剂处于饱和蒸汽压状态时，则不能应用冷凝处理工艺。第四，对于可回收价值低且浓度低的有机废气，则不能使用冷凝处理工艺。

但是当冷凝 + 膜分离结合后，首先，不仅对 VOCs 废气的初始浓度、温度以及结露温度没有要求，则可以提升有机废气的脱除率。第二，如果有机物的沸点低，且部分组分可回收利用，通过该处理技术不仅可以回收有机溶媒，还可以增加回收物的纯度。第三，当废气浓度比较低，并且处于间歇排放量条件下，可以应用此种工艺。第四，联合膜技术处理，可以有效缓解装置的运行负荷，降低运行成本，处理双保险，效率与效益均较满意。

3. 优先透有机膜对 VOCs 废气治理的常见组合处理技术

优先透有机膜属于溶剂强化冷凝回收技术，对 VOCs 治理的思路着眼于前端回收，节能减排，通过与其他常见方法科学组合设计，可以极大提升对 VOCs 的处理效率，帮助企业回收溶剂，实现套用。

3.1 冷凝 - 膜 - 吸附组合处理技术

根据废气中的 VOCs 废气饱和蒸汽压性质不同，采取降温或加压方式使有机溶媒冷凝，待组分达到气液平衡（溶剂含量一般 3% 以上）之前进入优先透有机膜，将不凝气体富集反复冷凝，直到最终含量 0.2-0.3v% 之后，进入吸附系统，实现达标排放。

优势分析：（1）当废气中含有大量高浓度易挥发有机溶剂，且温度比较高时，采用此种工艺的处理效果显著；（2）如果有

机物的沸点低如二氯甲烷、乙腈，三乙胺、苯等，且部分组分需要回收利用，通过该处理技术可以增加回收物的纯度。（3）减轻了吸附剂如活性炭或树脂的用量，降低对其吸附能力的要求，减少了吸附剂更换的频次及脱附剂存在的二次污染问题。

3.2 冷凝 - 膜 - 催化氧化

此种组合处理工艺主要适用于借助光作用，在常温、常压状态下产生化学反应，且整个反应过程比较温和，可以进行分解。具备较高的自动化水平。对于恶臭气体和高分子污染物的处理效果显著的反应。比如应用到发酵类企业，具备较高的除臭效率。

优势分析：（1）对于恶臭气体和高分子污染物的处理效果显著，具备较高的除臭效果；（2）降低了催化氧化中对光强度的要求和运行成本；（3）因为优先透有机膜本安型防爆级别的设计，增强了整个系统的安全性，可以适合易燃易爆危化品的处理，减少催化剂的用量，大大为企业节约成本。

3.3 吸收冷凝 - 膜 - 燃烧法

此种方法主要是针对企业已经采用 RTO/RCO 之类的燃烧设备而开发的。传统的 RTO 燃烧法和催化燃烧法（RCO）是将 VOCs 毒害物质的燃烧转化为无害物质；使用催化剂是为了降低废气进行燃烧反应的活化能，使其在 250℃ 左右进行污染燃烧，最后能够将有机物分成无毒、无污染的 CO₂ 和 H₂O。当 VOCs 浓度足够高时，可以实现充分燃烧；如果 VOCs 浓度较低，就需要增加其他的辅助燃料才能使 VOCs 实现充分燃烧，每次燃烧耗能较大，设备投资成本大，而且还不能用于低浓度废气处理中。

吸收 - 膜处理 - 燃烧法工艺的优势是将溶剂从气相传递到液相的过程，有效处理和回收气体污染物，可以应用于高浓度且大风量的废气处理，如甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯等。冷凝主要是针对高浓度易挥发组分采取的措施。达到气液平衡前进入优先透有机膜，有效回收高价值的有机溶媒，达到规定浓度，溢流贫气最后再进焚烧炉利用催化剂进行气 - 固相催化反应，降低废气进行燃烧反应的活化能，使其在 250℃ 左右进行污染燃烧，最后能够将有机物分成无毒、无污染的 CO₂ 和 H₂O。

4. 结论

综上所述，我国化工制药企业要实现实现工业现代化，满足碳达峰、碳中和战略要求，如何规避自身间歇性排放，减少工业废气中的 VOCs 排放，解决 VOCs 处理不稳定且高消耗、高耗能等问题。应该考虑将优先透有机膜与传统的冷凝、吸附、吸收、催化氧化以及燃烧等多种工艺进行工艺组合，结合对不同产品 VOCs 的成分、含量、特点进行分析应用，提升 VOCs 处理效率，实现有机废气 (VOCs) 排放的要求，降低工业废气对环境的污染。

参考文献：

[1] 尤菊平, 赖律铮, 邵杰, 刘浩阳, 周佳宇, 孔宪旺, 陈建孟, 陈东之. 复合微生物菌剂强化处理石化污水处理站的 VOCs 废气

[J]. 环境工程学报 . 2023,17(07)

[2] High-spatial-resolution VOCs emission from the petrochemical industries and its differential regional effect on soil in typical economic zones of China. Dai Lingwen;Meng Jing;Zhao Xu;Li Qianqian;Shi Bin;Wu Mingge;Zhang Qifan;Su Guijin;Hu Jian;Shu Xinqian.Science of the Total Environment,2022

[3] 姜琳, 丁艳 . VOCs 废气危害及处理技术浅析 [J]. 节能与环保 ,2021(10):23~24

[4] 蔡晓聪 . 挥发性有机废气危害及处理技术探讨 [J]. 环境与发展 ,2019(6):94~95.

[5] 李仙逸 . 医药企业 VOCs 处理技术改造减排分析 [J]. 节能与环保 ,2021(10):54~55

作者简介: 张一帆 (1977—), 性别: 女, 民族: 汉, 籍贯: 山西省阳泉市盂县, 学历: 研究生, 单位: 山东药品食品职业学院, 职位: 教师, 研究方向: 制药过程控制。