



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113181763 A

(43) 申请公布日 2021. 07. 30

(21) 申请号 202110120336.1

(22) 申请日 2021.01.28

(71) 申请人 广东风和洁净工程有限公司
地址 518000 广东省深圳市宝安区石岩街道北大科创园A2 409

(72) 发明人 郭绍华

(51) Int. Cl.

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/44 (2006.01)

B01D 46/54 (2006.01)

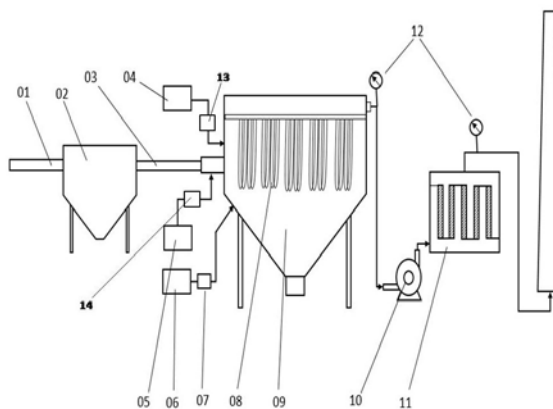
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

中空纤维膜固定床脱除VOC装置

(57) 摘要

中空纤维膜固定床脱除VOC装置。在中空纤维膜表面喷上一层催化剂或者采用了负载了催化剂的中空纤维膜,加上所拦截的固体粉尘形成的粉饼,组成粉饼固定反应床;处理介质和处理对象从同一侧送达粉饼固定反应床,烟气中的VOC被凝并、降解,气体穿过膜孔,经管程排出,粉尘被拦截,沉积物被反吹吹落。具有比表面积大、空速低、膜孔径小、催化剂浓度高、传质效率极高的有利条件,可同时高效脱除广义的VOC和粉尘。



1. 中空纤维膜固定床脱除VOC装置,包括前级除尘器(02)、主机体(09)、进风管混合器(03)、辅助氧化剂供应系统(04)、催化剂供应系统(05)、臭氧供应系统(06)、中空纤维膜组件(08)、粉饼固定反应床、风机(10)、臭氧分解器(11)、VOC—臭氧监测和控制反馈系统(12)、UV灯、烟囱、反吹系统;所述前级除尘器(02)是一个初、中效除尘器,当烟气中粉尘小于 $20\text{---}100\text{mg}/\text{m}^3$ 时,可以省略;

其特征在於:前级除尘器(02)安装在主机体(09)之前,中间以进风管混合器(03)相连接,含有VOC和粉尘的混合气体经前级除尘器(02)处理,去除部分粉尘后的气体经风管混合器(03)送入主机体(09)内;

在进风管混合器(03)或主机体(09)壁上装有辅助氧化剂供应系统(04)、催化剂供应系统(05)、臭氧供应系统(06),分别向主机体(09)内喷入辅助氧化剂、催化剂、臭氧;主机体(09)内的大花板上安装有一系列中空纤维膜组件(08),受风机(10)的负压吸引,使得喷入的催化剂、辅助氧化剂吸附在这些中空纤维膜组件(08)的膜丝表面,连同随烟气进入的粉尘一并形成粉饼,进而形成附着在膜丝表面的所述粉饼固定反应床;

进入主机体(09)内的含VOC的烟气与喷入的臭氧在所述粉饼固定反应床上与催化剂、辅助氧化剂发生作用,产生氧化催化,被降解、变相、凝并,降解后的气体与烟气中的其他气体以及残存的臭氧穿过所述粉饼固定反应床,穿过中空纤维膜组件(08)的膜丝壁,沿膜丝内孔管,经主机体(09)的出风口,经风机(10)进入臭氧分解器(11);残留的臭氧被臭氧分解器(11)进一步催化分解,洁净气体经烟囱排向大气。

2. 根据权利要求1所述的中空纤维膜固定床脱除VOC装置,其特征在於:所述中空纤维膜组件(08)所采用的膜丝有一种是负载有催化剂的膜丝,是在制造该中空纤维膜膜丝时,在原材料中添加了2---20%的催化剂材料,制成的负载了催化剂的中空纤维膜膜丝;特别是用在PDFE材料或PVDF材料中添加了2---20%的氧化锰或氧化钛材料制成的负载有催化剂的膜丝。

3. 根据权利要求1所述的中空纤维膜固定床脱除VOC装置,其特征在於:所述VOC—臭氧监测和控制反馈系统(12)由VOC传感器、臭氧传感器、电控臭氧阀门(07)、电控催化剂阀门(14)、电控辅助氧化剂阀门(13)、PLC控制器组成,VOC传感器、臭氧传感器产生的信号反馈给所述PLC控制器,PLC控制器发出信号控制调节电控臭氧阀门(07)、电控催化剂阀门(14)、电控辅助氧化剂阀门(13)的开启程度。

4. 根据权利要求1所述的中空纤维膜固定床脱除VOC装置,其特征在於:主机体(09)内装有UV灯阵列。

5. 根据权利要求1所述的中空纤维膜固定床脱除VOC装置,其特征在於:所述臭氧器分解器(11)是用含有二氧化锰材料的催化剂制成的阵列。

6. 根据权利要求1所述的中空纤维膜固定床脱除VOC装置,其特征在於:所述辅助氧化剂供应系统(04)供应的氧化剂有粉体、液体、气体三种或其中一种,是过氧化氢、碳酸氢钠、过硫酸盐、丙烯、氯化物、氨的混合或其中一种。

中空纤维膜固定床脱除VOC装置

技术领域

[0001] 中空纤维膜固定床脱除VOC装置。

背景技术

[0002] VOC广义的定义是指除一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外,任何参加大气光化学反应的碳化合物。世界卫生组织(WHO,1989)对总挥发性有机化合物(TVOC)的定义为:熔点低于室温而沸点在50-260℃之间的挥发性有机化合物的总称。中国国家标准GB/T 18883-2002《室内空气质量标准》中对总挥发性有机化合物(Total Volatile Organic Compounds TVOC)的定义是:利用Tenax GC和Tenax TA采样,非极性色谱柱(极性指数小于10)进行分析,保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物。

[0003] 本发明的应用领域和处理对象处于上述定义中,例如脱除烟气中硫氧化物、氮氧化物、氟氧化物,以及最常见的挥发性气体的处理。

[0004] 工业生产中的VOC排入大气后,受阳光照射以及各种催化剂、氧化物的作用,会生成气溶胶颗粒物和臭氧,成为重要的空气污染物。

[0005] 例如目前一种常用的VOC处理方式是:集气罩收集—管道输送—除尘器除尘—活性炭或沸石吸附—催化燃烧—排放的工艺路径。还有一种臭氧催化氧化分解VOC的方法,还停留在实验室阶段,鲜见工业化应用。这些实验绝大多数都是把试验VOC气体与臭氧、催化剂输入一个鼓泡塔,得到的数据是反应物在液体中鼓泡反应得结果。在这个环境条件下,反应物之间的接触是不充分的,传质系数很低。一旦在工业现场大规模使用时还会面临产生二次污染、代谢物难以处理、反应效率低、臭氧和氧化剂消耗大、结构复杂等等问题。

[0006] 在常用的吸附—催化燃烧工艺路线中,被布袋或褶式滤筒等除尘器所拦截到的,是凝并为较大尺寸的颗粒,其他较小的颗粒物以及气态VOCs,穿越了布袋或褶式滤筒,进入到了活性炭或沸石环节。活性炭或沸石环节所面对的,既有粒径微小的颗粒,也有气体成分。能被活性炭或沸石微孔有效吸附的只是其中的气体部分,已经凝固的气溶胶颗粒不能进入微孔,而是堵在微孔表面,这些颗粒物既不能被吸附也不能脱附,最终毒化堵塞了活性炭或分子筛的微孔,大大减少了吸附材料的寿命,降低了效率,增加了辅助燃料的消耗,综合成本急剧上升,甚至到了很难维系的程度。这是目前VOC处理系统应用中最常见的普遍的问题。这个问题的核心是除尘器的过滤精度和效率太低,可以通过改进除尘器滤芯的方式得到改善。

[0007] 本发明人提交的“202010416987.7一种VOC处理系统改进结构”专利申请,采用中空纤维膜滤芯除尘器,把粉尘过滤效率提高了1000倍,达到了痕量级处理的水平,现场应用的效果很好,大幅度延长了吸附材料的寿命,降低了材料和能源消耗,实现了长期稳定的运行。

[0008] 表面上看,这不过只是用新型滤材对原有系统除尘效率的一种改良,仅仅拦截了粉尘,排除了对后面工序的干扰和压力。本发明人现场对该装置的仔细观察发现,远非如

此,事实上中空纤维膜微克级高精度过滤也参与了VOC的处理过程。

[0009] 实验发现,从集尘罩、管道到除尘器入口处测得VOCS值为 $250\text{mg}/\text{m}^3$,经过中空纤维膜滤芯除尘器,出口处测得VOCS值只有 $200\text{—}210\text{mg}/\text{m}^3$,竟然有 $10\text{—}20\%$ 的VOC被中空纤维膜拦截,这在褶式滤筒、布袋、过滤棉等其他除尘器中是极少出现的。

[0010] 虽然不多,但是个重要的提示。这表明,由于中空纤维膜将对粉尘的过滤效率提高到 99.999% 到 99.9999% ,精度达到 $0.1\text{—}0.3$ 微米之后,被处理对象与膜丝之间的关系发生了变化,气态VOC在与中空纤维膜表面的粉饼接触之后,其中一部分被氧化、分解、凝并,从而被拦截。

[0011] 也就意味着:可以通过拦截粉尘+VOC降解的方式拦截VOC。由此推论,过去用分解法处理VOC效果不佳、耗能很高的原因,1、很可能是因为已经被分解为小粒径的颗粒状的VOC没有得到有效的拦截和过滤。2、接触的时间不够。

[0012] 接下来的任务是,采取措施,将更多的气态VOC分解、凝并,凝并成符合拦截条件的较大颗粒物,特别是形成一个稳定的反应床,进而实现更高的拦截效率。

[0013] 从原理上分析,气态的VOCs是在加工过程中因高温、反应、搅动生成的,离开源头之后,由于温度逐步降低,VOC从气态不断被氧化、凝结、凝并,直至回归到液体、固体状态,只不过这个过程完成之前,还没有来得及充分凝结的部分被排入了大气,在大气环境中继续氧化、凝结,成了雾霾,从VOC转变成SOA。重要的因素是阳光、氧化物、催化剂,是在大气环境中完成的。现在所要完成的任务是在除尘器环节之前,将气态VOC最大限度地转变成较大的颗粒物。

[0014] 完成VOC气体凝结和气溶胶凝并的实验或成熟工程方法很多。例如:冷冻就是一种凝并方式,缺点是耗能巨大。

[0015] 工程实践中,常用催化氧化法分解甲苯、乙酸乙酯、丁酮……,氧化剂在催化剂作用下生成各种自由基,常用的气态甲苯、乙酸乙酯、丁酮被自由基逐步氧化分解成为苯甲醇、苯甲醛、苯甲酸、邻基甲苯酚、甲酸、乙酸、丙酸、乙醛、酸酐等等,之后与再次被自由基分解成醇、醛、酸,反复分解,最终形成 H_2O 和 CO_2 。这是一个复杂漫长的过程,每一层次,各种条件都会发生分裂、组合与相变,需要大量的能量消耗和时间才能维持反应不间断地深度进行,直至达到将其最终分解为二氧化碳和水的目标。

[0016] 但是,这个过程中产生的苯甲醇、苯甲醛、苯甲酸、邻基甲苯酚等等中间体已经发生了相变,不再都是气体状态,很多已经回到了液体或结晶体状态,具备了黏附在其他体颗粒上的可能,甚至有些自己已经是固体颗粒物了。面对这种情况,就不必再将反应持续进行到最终生成二氧化碳和水的程度,或者说,不必将所有VOC都处理成二氧化碳和水才罢休,因为越小分子的物质,分解所需的能量就越多。只要将其作为颗粒物捕获,已经就能达到既节约能量消耗又减少VOC排放的目的了。

[0017] 同样,对于二氧化硫和氮氧化物的之类的VOC也可以用同样的方法和装置进行处理。

[0018] 这使得发明人对于传统的VOC处理系统的改进方案又有了新的思路。此前运用中空纤维膜处理VOC的目的仅仅着眼于除去更多的粉尘,为后续的吸附—催化燃烧处理VOC气体创造条件,间接处理VOC,新的思路是运用中空纤维膜表面作为反应界面直接处理VOC。

发明内容

[0019] 依上述思路和原理,本发明的目的在于,提出一种在中空纤维膜除尘滤材之前安装氧化剂、催化剂、臭氧喷入系统和UV灯阵列,将通过中空纤维膜过滤面的风速降低到1mm/s---30mm/s范围内,利用中空纤维膜膜丝表面作为载体,喷入的氧化剂、催化剂、粉尘在膜丝表面形成粉饼,粉饼作为固定反应床,加上除尘器箱体内部空间以及除尘器箱体前端管道这两个空间以及设置的UV灯和喷入的臭氧,对输入的含有VOC和粉尘的气体进行催化氧化,使得气态的VOC降解为液态、气溶胶、结晶体,形成凝并条件,进而凝并成为更大粒径的气溶胶或固体颗粒物,通过中空纤维膜拦截这些颗粒物,从而达到拦截更多VOC的目的。为节约催化剂的用量,在制作中空纤维膜膜丝的时候,就与现在制备中空纤维膜膜丝的材料中添加催化剂,制成负载了催化剂的中空纤维膜膜丝,从而进一步加强和稳定固定床的催化作用。

[0020] 本发明的第一个创新点在于:在中空纤维膜表面喷上一层催化剂或者采用了负载了催化剂的中空纤维膜,加上所拦截的固体粉尘形成的粉饼,一同组成催化固定床;

在含VOC气体中喷入氧化剂;在中空纤维膜周边设置UV灯。由于中空纤维膜比表面积很大,风速可以低到1---30mm/s,在臭氧、辅助氧化剂、催化剂、UV灯的协同作用下,将烟气中大部分气态VOC降解到较小分子水平,更多回归到液体和气溶胶状态,凝并成可以被中空纤维膜膜孔拦截的颗粒物,利用中空纤维膜的高精度粉尘处理能力拦截这些颗粒物,并将其中的一部分降解 O_2C 和 HO_2 的程度,从而达到减少VOC排放的目标。

[0021] 本发明的第二个创新点在于:过去,中空纤维膜典型的应用是,两种反应介质分别走膜丝的两边,对于中空纤维膜这种膜来说,就是所谓的“壳程”和“管程”,两种反应介质位于膜的两侧,通过膜孔发生接触、交换和反应。例如CN201910818925.X、CN201921100518.7、CN201310298082.8、CN201310298081.3。与此不同,本发明将处理介质和处理对象从同一侧送达膜表面。到达膜表面的处理介质和处理对象中的气体、液体、固体成分相互发生物理或化学反应,同时,又由于共同被膜阻挡,在膜表面发生滞留,膜表面就是一个“固定床”。反应之后的气体部分穿过膜丝的膜孔,经管程排出,滞留在膜丝外表面的反应物被反吹气流吹落,再次更新。

[0022] 本发明的第三个创新点在于:在制造中空纤维膜膜丝时,在原材料中添加了催化剂材料,制成负载了催化剂的中空纤维膜膜丝,以这种膜丝作为处理VOC的固定床

本发明的目的在于:取代传统方法中所采用的液体鼓泡床、喷淋塔、催化剂阵列,将中空纤维膜膜丝或负载了催化剂的中空纤维膜膜丝作为载体,在微克级拦截烟气中粉尘颗粒物的同时,喷入催化剂、氧化剂,在膜丝表面形成粉饼,以这些粉饼和膜丝作为固定反应床,利用粉饼固定反应床的比表面积大、空速低、膜孔径小、催化剂浓度高、传质效率极高的有利条件,实现催化氧化、分解、凝并VOC,从而高效脱除VOC。

[0023] 依上述原理和目的,本发明提出:中空纤维膜固定床脱除VOC装置,包括烟气进风管(01)、前级除尘器(02)、进风管混合器(03)、辅助氧化剂供应系统(04)、催化剂供应系统(05)、臭氧供应系统(06)、电控阀门(07)、中空纤维膜组件(08)、主机体(09)、粉饼固定反应床、风机(10)、臭氧分解器(11)、VOC—臭氧监测和控制反馈系统(12)、UV灯、烟囱、反吹系统;所述前级除尘器(02)是一个初、中效除尘器,当烟气粉尘小于 $20\text{---}100\text{mg}/\text{m}^3$ 时,可以省略。

[0024] 其特征在于：前级除尘器(02)安装在主机体(09)之前，中间以进风管混合器(03)相连接，含有VOC和粉尘的混合气体经前级除尘器(02)处理，去除部分粉尘后的气体经风管混合器(03)送入主机体(09)内；

在进风管混合器(03)或主机体(09)壁上装有辅助氧化剂供应系统(04)、催化剂供应系统(05)、臭氧供应系统(06)，分别向主机体(09)内喷入辅助氧化剂、催化剂、臭氧；主机体(09)内的大花板上安装有一系列中空纤维膜组件(08)，受风机(10)的负压吸引，使得喷入的催化剂、辅助氧化剂吸附在这些组件的膜丝表面，联同随烟气进入的粉尘一并形成粉饼，进而形成附着在膜丝表面的所述粉饼固定反应床；

进入主机体(09)内的含VOC的烟气与喷入的臭氧在所述粉饼固定反应床上与催化剂和辅助氧化剂发生作用，产生氧化催化，被降解、变相、凝并，降解后的气体与烟气中的其他气体以及残存的臭氧穿过所述催所述粉饼固定反应床，穿过中空纤维膜组件(08)的膜丝壁，沿膜丝内孔管，经主机体(09)的出风口，经风机(10)进入臭氧分解器(11)；残留的臭氧被臭氧分解器(11)进一步催化分解，洁净气体经烟囱排向大气。

[0025] 进一步的，所述中空纤维膜组件(08)所采用膜丝有普通膜丝和负载有催化剂的膜丝两种，后者是在制造该中空纤维膜膜丝时，在原材料中添加了2---20%的催化剂材料，制成负载了催化剂的中空纤维膜膜丝；特别是用在PDFE材料或PVDF材料中添加了2---20%的氧化锰或氧化钛材料制成的负载有催化剂的膜丝。

[0026] 进一步的，所述VOC—臭氧传监测和控制反馈系统(12)由VOC传感器、臭氧传感器、臭氧电控阀门(07)、催化剂电控阀门(14)、辅助氧化剂电控阀门(13)、PLC控制器组成，VOC传感器、臭氧传感器产生的信号反馈给PLC控制器，PLC控制器发出信号控制、调节电控臭氧阀门(7)、电控催化剂阀门(14)、辅助氧化剂阀门(13)的开启程度。

[0027] 进一步的，主机体(09)内装有UV灯阵列。

[0028] 进一步的，所述臭氧器分解器(11)是用含有二氧化锰材料的催化剂制成的阵列；所述辅助氧化剂供应系统(04)供应的氧化剂有粉体、液体、气体三种或其中一种，是过氧化氢、碳酸氢钠、过硫酸盐、丙烯、氯化物、氨的混合物或其中一种。

附图说明

[0029] 附图1是中空纤维膜固定床脱除VOC装置的一个实例示意图。根据本发明内容设计的其他样式也属于本发明的范围。图中(01)烟气进风管；(02)前级除尘器；(03)进风管混合器；(04)辅助氧化剂供应系统；(05)催化剂供应系统；(06)臭氧供应系统；(07)臭氧电控阀门；(08)中空纤维膜组件；(09)主机体；(10)风机；(11)臭氧分解器；(12)VOC传感器；(13)辅助氧化剂电控阀门；(14)催化剂电控阀门。

具体实施方式

[0030] 根据本发明的内容设计制作了100m³/h风量的小型实验装置。

[0031] 实验1，采用广东风和洁净工程有限公司生产的空气净化专用膜丝制成膜组件(08)。首先从催化剂供应系统(05)喷入二氧化锰粉20g。从进风管混合器(03)喷入从某油墨厂除尘器灰斗中采集的干粉50g。从进风管混合器(03)持续注入甲苯+乙酸乙酯混合VOC 300mg/m³。从臭氧供应系统(06)持续注入臭氧150mg/m³。在主机体(09)的出风口持续一小

时测量VOC含量,VOC测量仪显示结果始终为0.00mg/m³。

[0032] 实验2,采用广东风和洁净工程有限公司研制的负载二氧化锰的聚四氟乙烯中空纤维膜膜丝制成膜组件(08)。从进风管混合器(03)喷入从某油墨厂除尘器灰斗中采集的干粉50g。从进风管混合器(03)持续喷入甲苯+乙酸乙酯混合VOC 300mg/m³。从臭氧供应系统(06)持续注入臭氧150mg/m³。在主机体(09)的出风口持续一小时测量VOC含量,VOC测量仪显示结果始终为5.00mg/m³——7.00mg/m³。

[0033] 实验3,采用广东风和洁净工程有限公司生产的空气净化专用膜丝,制成膜组件(08)。首先从催化剂供应系统(05)喷入二氧化锰粉20g。从进风管混合器(03)喷入从某油墨厂除尘器灰斗中采集的干粉50g。从进风管混合器(03)持续喷入甲苯VOC 300mg/m³。从臭氧供应系统(06)持续注入臭氧100mg/m³,从辅助氧化剂供应系统(04)持续喷入双氧水结晶粉体1g/min。在主机体(09)的出风口持续一小时测量VOC含量,VOC测量仪显示结果始终为0.00mg/m³。

[0034] 现场试验,将上述实验1中的小型试验台与某油墨厂的现有VOC装置并线运行,现有装置的日均输出VOC浓度为80---100mg/m³,处在超标状态,本装置日均VOC输出浓度为0----2mg/ m³。

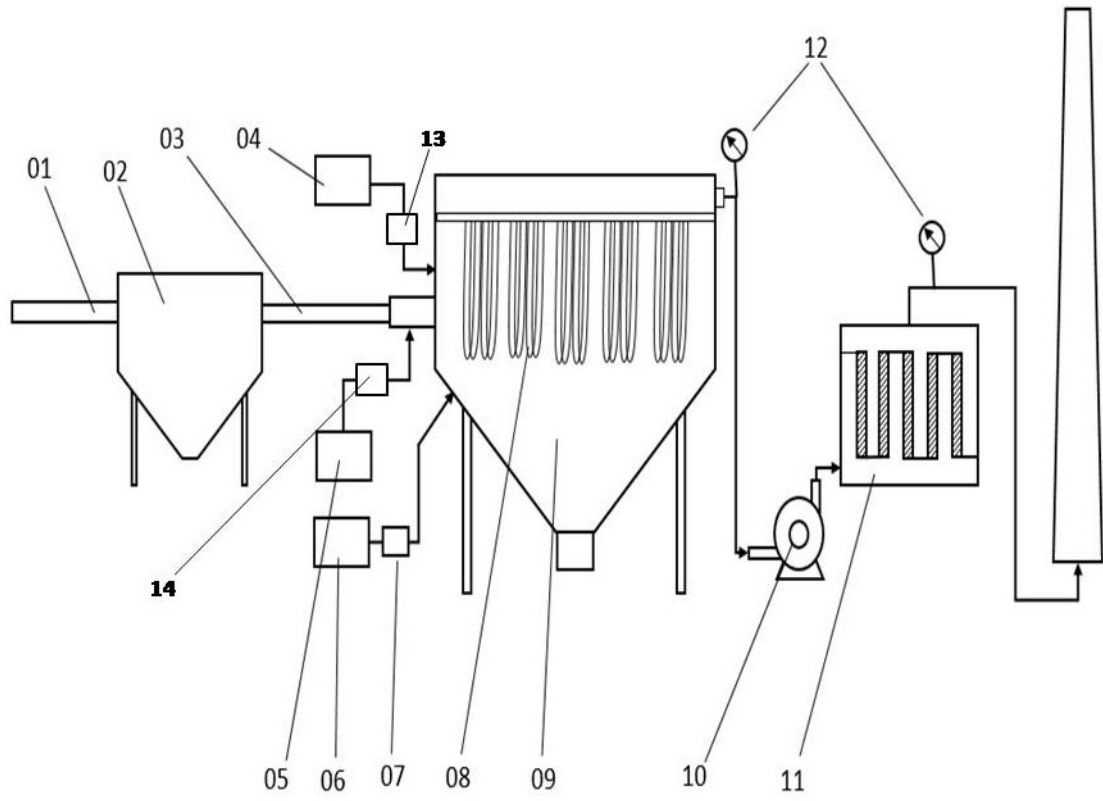


图1