

软包装印刷的有机废气净化和溶剂回收工艺研究

Research on Organic Waste Gas Purification and Solvent Recovery in Flexible Packaging Industry

毛海荣¹, 陆宏杰¹, 马 军², 刘长来²

(1. 中国电器科学研究院 广州 510300); (2. 佛山市南方包装有限公司 佛山 528251)

摘要 为了促进企业开展节能减排和资源回用, 在车间选取了一条干式复合线进行废气净化和溶剂回收及利用工艺研究, 使用乙酸乙酯作为粘胶剂的稀释剂, 废气净化和溶剂回收采用吸附浓缩+冷凝回收工艺, 溶剂脱水提纯采用渗透汽化膜分离工艺。结果表明, 这两种工艺组合十分适合干式复合线的溶剂回收和溶剂脱水提纯, 处理装置具有溶剂回收率高、纯度好、运行安全可靠等特点。

关键词 干式复合 乙酸乙酯 活性炭纤维 溶剂回收 溶剂脱水 渗透汽化膜

Abstract In order to promote the energy-saving & emission-reducing and resource recycling in the flexible packaging industry, we chose a dry lamination machine using ethyl acetate as the solvent of adhesives, and studied the processes of exhaust gas purification, solvent recovery and solvent dehydration, in which the combined technologies of adsorption concentration + condensation recovery and the separation technology of pervaporation membranes were applied. The results showed that these technologies are very suitable for the solvent recovery and solvent dehydration of dry lamination machines, and that test devices have the advantages such as high solvent recovery efficiency, good solvent purity, safe and reliable operation, etc.

Key words Dry Lamination Ethyl Acetate Activated Carbon Fiber Solvent Recovery Solvent Dehydration Pervaporation Membrane

凹版印刷和干式复合是软包装印刷领域中的两个重要生产工艺。在这两个工艺中, 使用了大量有机溶剂, 分别作为印刷油墨和粘合剂的稀释剂。这些稀释剂在烘干过程中将全部挥发变成有机废气并向外排放。一条干式复合线, 每天的有机溶剂使用量通常都在600~800 kg。目前, 大多数企业都没有安装废气净化和溶剂回收装置, 不但造成资源极大浪费, 而且对大气环境产生严重污染。

近年来, 软包装印刷业产生的空气污染已引起了政府高度重视, 成为有机废气排放的重点监控行业之一。为此, 全国各地陆续出台了相关地方标准, 限制有机废气的排放。如, 广东省在

2010年, 就针对该行业颁布了一个地方标准《包装印刷行业挥发性有机化合物排放标准》(DB44/815-2011), 并从2010年11月1日起执行。因此, 如何治理有机废气就成为了软包装印刷企业当前必须认真考虑的现实问题。

有机废气治理方法很多, 一般分为消除法和回收法^[1,2]。前些年, 北京、上海等个别城市有少数几家软包装印刷企业曾经采用吸附浓缩+催化燃烧这种消除法治理有机废气, 但由于运行成本过高, 早已停止使用。近年来, 吸附浓缩+冷凝回收的治理方法开始在一些软包装印刷企业应用, 获得了较大成功^[3,4]。这种回收法, 不但解决了有机废气污染环境的问题, 同时又可以回收有

收稿日期: 2011-04-08

作者简介: 毛海荣(1964-), 男, 高级工程师。研究方向: 工业废气和废水治理技术。

机溶剂再循环使用,降低了生产成本,很值得在软包装印刷业推广。

2010年,我们在企业选取一条干式复合线,较系统地开展了有机废气净化和溶剂回收工艺研究,以及渗透汽化膜分离工艺在溶剂提纯等方面的应用试验,取得了许多试验数据和经验。

1 试验内容

1.1 废气流量和浓度

用于试验研究的干式复合线,其废气排放的风机风量为15 600 m³/h,实测为13 000 m³/h。由于生产中只使用乙酸乙酯一种溶剂作为粘合剂稀释剂,因此废气污染物为单一的乙酸乙酯。另外,因生产的产品不同,乙酸乙酯使用量有较大变化。通过实际检测,废气中乙酸乙酯浓度通常为1 000~3 000 mg/m³。

1.2 溶剂回收工艺

干式复合线废气的净化和溶剂回收,采用吸附浓缩+冷凝回收法。其中,吸附材料采用粘胶基活性炭纤维毡,并且使用水蒸汽脱附方式和冷水冷却回收工艺。具体工艺流程见图1。

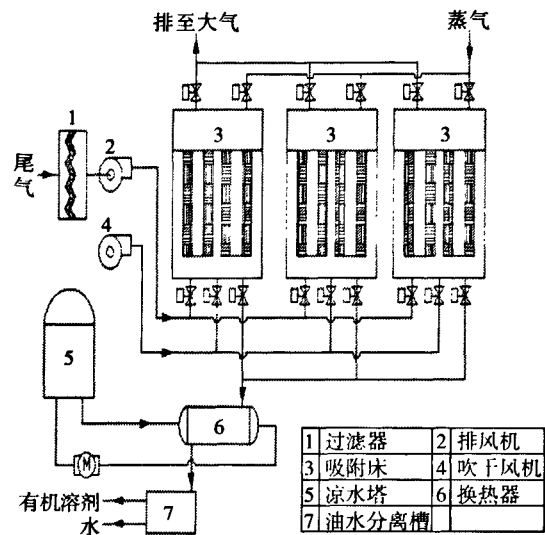


图1 吸附浓缩+冷凝回收法工艺流程

干式复合线排出的废气,经过滤装置预处理后,进入活性炭纤维吸附床,吸附后的净化气体达到国家和地方的排放标准。吸附床采用两用一备的并联操作方式,当其中一个吸附床吸附饱和后将以备用吸附床替代继续进行吸附,而饱和的吸附床则通入水蒸汽进行脱附再生。3个吸附床由PLC程序自动控制和切换,交替进行吸附、蒸汽脱附、等待、吹干4个过程^[5]。在一个周期内这3个吸附床的过程执行顺序见图2。

A床	吸附				脱附	等待	吹干
B床	吸附		脱附	等待	吹干	吸附	
C床	脱附	等待	吹干	吸附			

图2 各吸附床的工作时序

脱附气体(乙酸乙酯+水蒸汽)进入冷凝器冷凝成液体,冷凝液流入油水分离器,经过一段停留时间后,分离出乙酸乙酯溶剂相和水相。

1.3 乙酸乙酯脱水工艺

经油水分离得到的乙酸乙酯相,水含量约为3%wt,不能直接回用到生产工艺中。由于水可以与乙酸乙酯形成共沸液,无法通过精馏方法得

到纯度≥99.8%wt的乙酸乙酯,必须使用萃取剂进行萃取精馏。但萃取精馏后,有可能因为带入微量萃取剂而影响干复产品的粘合强度。所以,我们与北京蓝景膜技术工程有限公司合作,使用了专门的POMS-PES/PAN渗透汽化膜处理装置对乙酸乙酯相进行脱水^[6]。其工艺流程见图3。

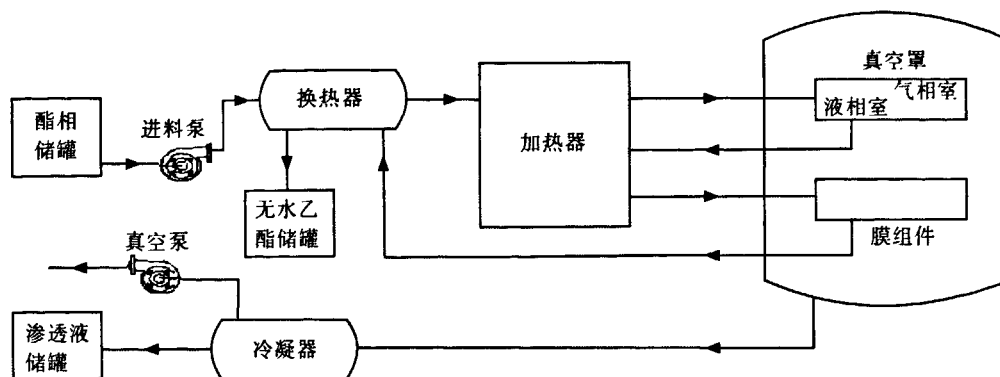


图3 乙酸乙酯的渗透汽化膜脱水工艺流程

渗透汽化是一种以混合物中组分渗透压差为推动力，依靠各组分在膜中的溶解与扩散速率性质差异来实现混合物分离的技术过程。膜将膜组件分隔为上游侧、下游侧两个室，上游侧为液相室，下游侧为气相室。气相室与真空系统相连接。乙酸乙酯相被加热到一定温度后进入液相室。由于该膜对水分子有选择透过性，水分子溶解吸附于膜表面，在真空的作用下，膜的另一侧（气相室）的水蒸汽分压小于其饱和蒸汽压，因此在膜两侧形成不同的水蒸汽分压，使水分子得以不断地渗透通过膜，并在膜的另一侧（气相室）汽化，被真空带到冷凝系统，经冷凝得到的液体渗透物为含少量乙酸乙酯的水，而膜组件出口得到脱水后的乙酸乙酯。

1.4 水相提取乙酸乙酯工艺

经油水分离得到的水相，乙酸乙酯含量约为8%wt。为了提高乙酸乙酯回收率，同时降低水相中乙酸乙酯浓度，方便后续废水处理，必须设法从水相中将这部分乙酸乙酯提取出来。

从水中提取乙酸乙酯的通常方法是精馏法。但由于精馏塔较高，没有合适地方安装，所以我们也是与北京蓝景膜技术工程有限公司合作，尝试使用专门的PVA/PAN渗透汽化膜处理装置回收水相中的乙酸乙酯。其工艺流程与图3类似，只是该膜对乙酸乙酯分子有选择透过性，并在真空的作用下，在膜的另一侧（气相室）汽化，被真空带到冷凝系统，经冷凝得到的液体渗透物为含一定量水的乙酸乙酯，而膜组件出口得到的是乙酸乙酯含量较低的废水。该废水引至附近饮料厂

的废水池，经生物法处理后达标排放。

2 试验结果

2.1 乙酸乙酯吸附曲线

溶剂回收装置中的吸附材料为粘胶基活性炭纤维毡，安装方式为柱式。从干式复合线的外排废气出口抽取一部分废气，通入溶剂回收装置的其中一个吸附床，每隔一定时间分别检测乙酸乙酯的进口浓度和出口浓度，计算吸附率，并画出活性炭纤维对乙酸乙酯的吸附曲线，见图4。

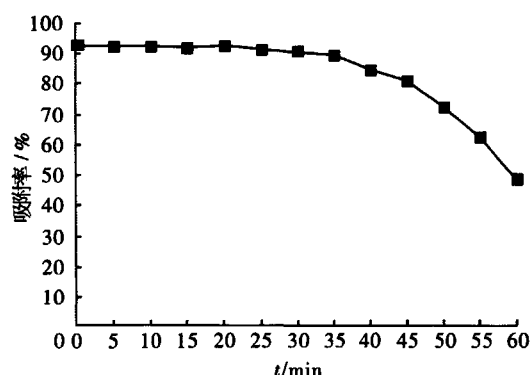


图4 吸附曲线

由图4看出，吸附床在经过40 min的吸附后，吸附率开始明显下降。由此我们可以确定溶剂回收装置的每个吸附床的吸附周期 ≤ 40 min。

2.2 乙酸乙酯回收量

溶剂回收装置自动运行一段较长时间，收集从冷凝器和吸附床底部流出来的所有液体，进行油水分离，分别测量乙酸乙酯相和水相的体积，折算成每小时量，结果见表1。

表1 乙酸乙酯相和水相的产生量

项目	每小时产生量/L	备注
乙酸乙酯相	18	含水约 3%wt
水相	124	含酯约 8%wt

采用渗透汽化膜工艺提取水相中的乙酸乙酯,按酯含量从8%wt下降至1%wt,则从124 L水相可以提取约9 L的乙酸乙酯。因此,估计乙酸乙酯的总回收量约为每小时27 L,约占生产线使用的稀释剂量的80%。

2.3 乙酸乙酯相脱水

将乙酸乙酯相泵入POMS-PES/PAN渗透汽化膜处理装置进行脱水提纯,并从膜组件出口得到脱水后的乙酸乙酯产品。利用卡尔费休测水仪对原料和产品进行水含量检测,结果见表2。

表2 乙酸乙酯相脱水前后水含量比较

名称	水含量/%wt
原料	2.85
产品	0.089

经过脱水的乙酸乙酯产品,含水率 $\leq 0.1\%$ wt,可以满足干式复合生产工艺的要求。

2.4 水相提取乙酸乙酯

将水相泵入PVA/PAN渗透汽化膜处理装置进行乙酸乙酯提取。经冷凝收集的液体渗透物为含少量水的乙酸乙酯,可将其并入乙酸乙酯相。而膜组件出口的流出物为乙酸乙酯含量极低的废水。

利用气相色谱仪分析废水中乙酸乙酯含量为0.4%wt。该测定结果表明,水相经渗透汽化膜处理后,其中的大部分乙酸乙酯得到分离和回收。

3 结论和建议

溶剂回收和重复利用是软包装企业贯彻实施节能减排和资源回用的一条科学途径,值得深入研究和大力推广。根据我们前面的试验结果,可以得到如下几点结论和建议。

(1) 吸附浓缩+冷凝回收工艺和渗透汽化膜分离工艺十分适用于干式复合线的废气净化和溶剂回收利用,可以产生较好的经济效益。

(2) 用POMS-PES/PAN渗透汽化膜处理装置对乙酸乙酯相进行脱水提纯,可满足工艺的回用要求,而且与萃取精馏法相比较,装置的体积更小,能耗更低。

(3) 用PVA/PAN渗透汽化膜处理装置对水相的乙酸乙酯进行提取,能够回收其中的大部分乙酸乙酯,可以替代常规精馏法。

(4) 针对凹版印刷线,建议开展印刷油墨配方改进研究,使油墨可以使用单一溶剂作为稀释剂,并应用吸附浓缩+冷凝回收法进行废气净化和溶剂回收。

参考文献

- [1]刘天齐.三废处理工程技术手册(废气卷)[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2]环境保护部.HJ2000-2010大气污染治理工程技术导则[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [3]李守信,金平,张文智,等.采用活性炭纤维吸附装置回收VOC的优点分析[J].化工环保,2004,24(增刊),274-276.
- [4]张汉杰,刘定华,刘晓勤.有机废气吸附净化处理的新型工艺研究[J].污染防治技术,2007,20(1),12-14.
- [5]陈林,潘丰.智能化有机溶剂回收控制系统设计[J].微机信息,2008,24(10),49-51.
- [6]袁海宽,许振良,马晓华,等.PVA-TEOS/PAN渗透汽化膜的制备及其乙酸乙酯脱水[J].过程工程学报,2008,8(5),872-876.