

The Discussion of Reducing Benzoic Acid Gases Unorganized Emission in the Unsaturated Polyester Resin (UPR) Production

Lan Feng¹, Weida Xu^{1,2*}, Xiaobin Chen¹

¹Yongyue Science & Technology Co., Ltd., Quanzhou Fujian

²Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian

Email: 339661402@qq.com

Received: Mar. 20th, 2015; accepted: Apr. 7th, 2015; published: Apr. 14th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

There is growing concern about the problem of environmental protection of the chemical industry. When benzoic acid is used as raw material to produce unsaturated polyester resin (UPR), the escape of benzoic acid gas can cause environmental pollution and human health problem because of its strong pungent smell. According to this problem, the paper will discuss how to adopt the technical process control and fine management. That is, each link including purchase, loading, storage and transportation will be controlled to reduce the infection of benzoic acid gases unorganized emission on environment and human health.

Keywords

Benzoic Acid, Unorganized Emission, Environmental Protection

减少不饱和聚酯树脂(UPR)生产中苯甲酸气体无组织排放的探讨

冯 澜¹, 徐伟达^{1,2*}, 陈晓彬¹

*通讯作者。

¹永悦科技股份有限公司, 福建 泉州

²厦门大学, 化学化工学院, 化学工程与生物工程系, 福建 厦门

Email: 339661402@qq.com

收稿日期: 2015年3月20日; 录用日期: 2015年4月7日; 发布日期: 2015年4月14日

摘 要

当前化学工业的环保问题日益受到关注。在不饱和聚酯树脂(UPR)生产过程中, 使用苯甲酸原料时常有较强刺激性气味逸出, 引起环境污染、人体不适。本文讨论如何采取相应的工艺技术、管理措施, 分别从采购、装卸、储运和使用各个环节层层把关, 通过精细化管理, 不断改进和完善, 以减少苯甲酸无组织排放对环境和人体的不良影响。

关键词

苯甲酸, 无组织排放, 环境保护

1. 引言

随着经济建设的发展, 化工生产所带来的环境污染日益严重, 特别是废气的无组织排放, 对周边生态及居民健康均造成严重危害。废气无组织排放, 是指建设项目正常生产过程中易挥发化工物料没有进入收集和排气系统, 而通过厂房天窗或直接弥散到环境中的现象[1], 不仅造成生产原料和产品的流失, 还具有浓度高、气味重、持续时间长、生态危害大等特点[2] [3]。

在不饱和聚酯树脂(UPR)的生产过程中, 原料苯甲酸气体的无组织排放一直是制约企业发展的环保问题, 永悦科技股份公司有十多年不饱和聚酯树脂生产经验, 对减少不饱和聚酯树脂(UPR)生产中苯甲酸气体无组织排放进行了一定的探索和改进。

由于为提高不饱和聚酯树脂的耐腐蚀性能, 经常要在反应后期加入苯甲酸, 利用羧基与端羟基发生酯化反应, 从而达到封闭端基的作用, 以提高树脂的耐水、耐酸、耐碱等性能, 所以苯甲酸在不饱和聚酯树脂生产中使用较为频繁[4]-[6]。苯甲酸在 100℃时迅速升华, 这是造成苯甲酸气体无组织排放的关键因素。同时, 苯甲酸气味辛辣, 对眼、皮肤和上呼吸道产生刺激, 吸入人体后易引起咳嗽。

根据对生产厂家调查了解, 苯甲酸原料一般采用 25 或 50 公斤衬内膜编织袋包装, 在生产中特定的地点和时段, 如需要卸车、转运和投料的过程, 有时无法避免会使用极个别破损编织袋以及投料需要开包等等。苯甲酸气体的无组织排放, 还具有辛辣味道重且随风传播较远等特点, 这也是一些树脂生产厂家最容易引起员工不适和周围群众投诉的原因之一。正因为苯甲酸具有刺激性较大、辛辣气味来势较猛、气味散发范围大、气味停留时间长、不容易消退的特点, 因此, 尽管企业能做到正常生产, 各种排放合格达标, 厂房也不能以为是万事大吉。员工和厂区周边居住的群众要求高, 入厂参观的客户在厂内有一点刺鼻的气味, 也会有不同的想法甚至误解。从这点看, 生产保证排放仅仅达标是最低标准, 公众和特定用户的要求往往会高于之, 对一个化工生产企业来说, 这将是压力也是动力。

因此, 如何完善污染防治措施, 对无组织排放气体收集处理, 不仅仅是环境保护和职业健康的要求, 也是企业管理水平和企业形象的体现[7]。如何从以下各个环节采取相应技术、工艺和管理的措施, 减少跑冒滴漏, 是不饱和聚酯树脂企业环保管理部门必须关注的重点。

2. 生产环节的无组织排放控制措施

在化工各个领域，企业均应通过在每个可能导致废气无组织排放的环节上做好充足的准备，方能实现对废气无组织排放的有效控制。如在工艺设计上，应选用气密性良好的设备，并增加回流、吸收等装置；在管理上，应严格把关，加强工人的岗位巡查；在厂区布置上，应选择远离居民区的区域，等等。

2.1. 配方环节控制

苯甲酸为一元酸，分子量较大，是带苯环且含羧基官能团的物质，在树脂生产中与多元醇进行酯化反应。苯甲酸虽是一种成本相对较低的封端单元羧酸，但极易带来气体无组织排放的问题。在满足质量和用户需求的前提下，可以用月桂酸等其它材料代替，但是生产每吨树脂成本会提高。一个公司如果完全不使用苯甲酸为原料，在目前的不饱和聚酯树脂市场竞争中可能缺乏价格优势。

因此，生产企业也面临两难的问题，所以，一是企业要坚持环保优先，权衡利弊，从原料角度出发，必须做出一定利益牺牲，即尽量少用苯甲酸，在满足客户和质量要求下，依靠科技进步，研发新的配方以减少苯甲酸的使用量，二是寄希望政府有相关政策，引导鼓励采用月桂酸等原料替代苯甲酸。

2.2. 采购环节控制

树脂生产厂家要求选择苯甲酸原料包装好、挥发性相比较弱、质量可靠的厂家和供货商，尽管成本有所提高，一吨要贵 10~20 元，但 UPR 生产厂家也在所不惜，因为源头控制是主要措施。质量较差的产品，往往味道更浓，包装也不太好。

与此同时，规范、优质的厂家或者供货商一般均会按甲方要求，采用危化品专用厢式车将原料顺利送到用户现场；在卸车阶段，训练有素的司机能更好地与树脂厂家合作，大大减少了安全和环保事故的风险。

2.3. 卸车环节控制

供货方苯甲酸厢式货车司机和需求方的叉车司机和搬运工人要加强协作，特别要求不能野蛮作业，避免苯甲酸包装袋破损后苯甲酸晶体和空气大范围的接触，而产生浓烈的刺激性气味；在卸车过程中要仔细、迅速地进行，尽量杜绝产生苯甲酸破袋现象。此外，要尽量避免中午气温较高的时段卸车，减少其挥发。

2.4. 备料环节控制

苯甲酸物料专用托盘，运输车辆(叉车)快进快出，对散落的粉粒及时收集处理。

由于不饱和聚酯树脂生产属于间歇性操作，每个反应釜生产又相对独立，应当按配方备好当期反应釜苯甲酸原料，备料提前时间不过长，更不宜超量备料。减少袋装苯甲酸在 UPR 车间的停留时间。

2.5. 仓储环节控制

从时间和数量上，苯甲酸原料储存管理环节是重点，因为这个环节的挥发的概率和总量更大。这也是市、县环保管理部门来公司例行检查，苯甲酸仓库是必去、重点检查的场所之一的原因。

以下将重点介绍在苯甲酸仓储阶段所采取的对应减少苯甲酸气体无组织排放的措施。

2.5.1. 调整仓库

在确保安全和卫生防护距离达到要求的前提下，根据常年风向特点和最近的敏感点(村庄)位置，公司对苯甲酸仓库进行了调整，在新仓库四壁查找泄漏点，有一处密封一处。同时，调整后的仓库让叉车转

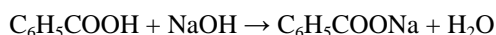
货到生产车间的距离较短,苯甲酸物料在道路上停留时间短,促使苯甲酸刺鼻的气味对四周的不良影响变小。

2.5.2. 采用小隔间

原料仓库还有苯酐、顺酐气味较小的其它原料,对苯甲酸储存就是大仓库套小仓库,因此,采用两道门,门下开闭过程的细小缝隙容易逸出气体处钉上厚橡胶皮;在内部不能确保空气安全更换、对流的情况下,采用专间储存。

2.5.3. 碱液吸收

针对苯甲酸逸出气体呈酸性的特点,永悦科技股份有限公司 2013 年至 2014 年间投资了 87 万元,在苯甲酸专用仓库楼顶建设两台 BJS-5 玻璃钢酸雾净化器,两台酸雾净化器进行串联作业,用 pH 值为 11~13 的碱水吸收进行酸碱中和,吸收过程中保持碱过量。发生的反应方程式如下:



溶解于碱液中,生成的苯甲酸钠基本无味,吸收后的废液定期更换,并送公司污水站进行生化处理。

实践表明:采用碱水吸收是关键措施之一。如果没有碱吸收时,气体量大,专用仓库气味浓,防毒面具内的活性炭将较快饱和,因而即便戴有防毒面具,叉车工也会很快感到不适;锅炉房对无组织排放的气体进行收集和焚烧处理时,锅炉工同样有时会感到不适。

2.5.4. 锅炉焚烧

从二级碱吸收后的气体,还含少量苯甲酸成分,按环保要求送公司导热油锅炉进行焚烧。从锅炉引风机进去,维持锅炉内微负压,连锁装置。在引风口还有风门,在引风机停止运行时,风门自动闭合,减少苯甲酸气体从风口逸出。

永悦科技股份公司从 2013 年和 2014 年两年度监测结果表明,永悦科技股份公司生产过程产生的工艺废气经集气收集后,送至导热油炉膛内焚烧后,再经锅炉除尘脱硫设施处理后,由 45 m 高的烟囱排放。

2.6. 投料环节控制

不饱和聚酯树脂生产流程包括 PET 醇解、酯化和兑稀 3 个生产环节,苯甲酸的投入是在进行酯化过程的后阶段。



在向酯化反应釜投放苯甲酸原料时,采取下面的控制措施:1) 反应釜内抽真空,保持约 20 mm 水柱的微负压,减少釜内部气体逸出;2) 车间内相应罗茨风机启动,集气罩开始运行,正用于投料的釜口的逸散苯甲酸气体则被由集气装置收集。如图 1。

3) 反应釜内抽真空的气体,集气装置收集的气体,分两路送往公司导热油锅炉焚烧处理。

另外,生产车间内部,按现场 6S 现代企业管理模式 6S 定位原则,投料后的苯甲酸空的包装袋及时收集、捆包送往专门的仓库暂存,积累到一定数量后交由供货商拖回处理。

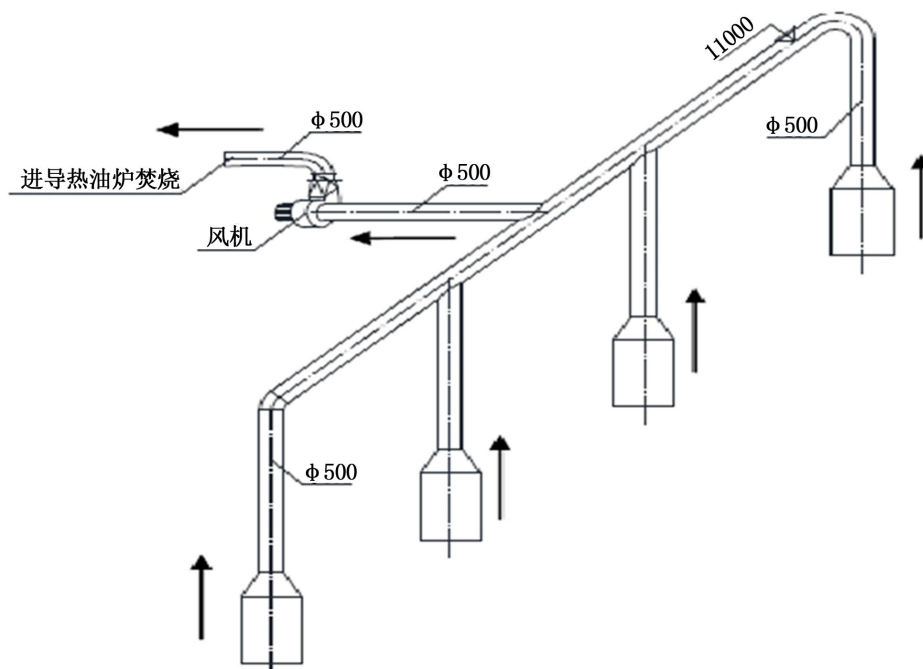


Figure 1. The processing map of the waste gas collection
图 1. 投料废气收集处理图

3. 展望

环境保护无止境，控制诸如不饱和聚酯树脂生产过程中苯甲酸气体的无组织排放等问题，企业要认真履行社会责任，将清洁生产持久推进下去。从工艺技术上，采取“少用”甚至“不用”的形式无疑是上策，才能做到“釜底抽薪”，起到立竿见影的效果；在现阶段保持一定苯甲酸使用量的前提下，细节管理的意义和作用显得尤为重要[8]，只有采取“围追堵截”的方式，加大投入，严细实快，从各个环节认真控制，达到比排放标准低得多的效果，则是行之有效的重要的综合措施。

4. 结论

永悦科技股份有限公司通过从以上 6 个方面采取了针对性的措施，各个环节起到协同作用的效果，近年，监测指标均在相关标准以内，部分排放指标还达到许可排放的 1/3~1/4，优于排放标准。

锅炉对废气的焚烧处理效果，经现场采样监测，其外排废气中非甲烷总烃、苯、甲苯、二甲苯的最大小时排放浓度及排放速率、TVOCs 最大排放浓度，亦均能达到相关排放标准。

如 2014 年 7 月 29 日，工艺废气在用锅炉处理设施验收检测报告中，三苯的去除率为 99.9%，非甲烷总烃消除率为 63.6%，

在 2014 年 7 月 29 日和 8 月 6 日进行无组织排放废气验收监测中，2 天所起 8 个监测点的三苯排放均小于 0.005 mg/m³，远低于(TJ36-1939)和环评推荐标准，臭气浓度小于 10 (GB14554-1993)。比 2013 年的检测结果也有一定的降低。

从监测结果看，达到了优于排放标准的治理效果，从员工到四周群众，厂内厂外，切身感觉上看，都能感受到苯甲酸的刺激气味影响明显变小。永悦科技股份有限公司通过公司依法依规对废气进行治理，在不饱和聚酯树脂生产过程中减少苯甲酸气体无组织排放的综合管理取得明显的进步，得到市、县环保管理部门和社会公众的认可。

参考文献 (References)

- [1] 环境保护部环境工程评估中心 (2010) 环境影响评价技术方法. 中国环境科学出版社, 北京.
- [2] 李惠敏, 王振欧 (1997) 试论废气无组织排放源强的确定及控制. *氯碱工业*, **3**, 30-33.
- [3] 蔡春丽, 王金宏 (2010) 合成氨厂 NH₃ 无组织排放的环境影响及污染防治措施. *环境保护与循环经济*, **6**, 42-43.
- [4] 李玲 (2012) 不饱和聚酯树脂及其应用. 化学工业出版社, 北京.
- [5] 汪泽霖 (2009) 玻璃钢原材料及选用. 化学工业出版社, 北京.
- [6] 刘卫红, 赵林, 周兰芳 (2007) 苯甲酸封端间苯型不饱和聚酯树脂的合成及性能研究. *玻璃钢/复合材料*, **1**, 39-41.
- [7] 李建伟, 刘新宇, 修光利 (2010) VOCs 无组织排放估算方法和控制标准初探. *化学世界*, **10**, 632-634.
- [8] 李何 (2011) 石化企业无组织排放废气的减排对策及案例分析. *北方环境*, **11**, 34-35.