

化工企业VOCs治理现状及发展前景

刘冰 崔希栋

东营市生态环境局广饶县分局

摘要：VOCs的大量排放，一方面污染了大气环境，对地球生物圈带来了巨大的不良影响，另一方面使人们的身体健康受到威胁。VOCs能够在阳光的照射下与氮氧化物反应生成臭氧，这样一来，空气中的臭氧浓度便会不断的增高，进而对人体健康造成威胁，甚至有可能引起人体组织发生癌变。一些VOCs比如氟氯昂等，能够不断消耗大气层的臭氧，降低了地球对紫外线的抵挡能力，进而给人类和其他生物的健康带来巨大影响。

关键词：化工企业；VOCs；治理

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2021.20.188

一、挥发性有机物VOCs产生来源及危害

结合国家大气污染防治法律法规，在对VOCs进行监管的过程中发现有以下来源。①使用高VOCs含量物料（包括含VOCs原辅材料、含VOCs产品、含VOCs废料以及有机聚合物材料等）；②容器或包装不密封发生VOCs泄漏：如滨州市xx公司甲苯储罐灌顶两个放空口存在泄漏，FID检测到的VOCs浓度分别为5322ppm、810ppm。③在物料转移和输送过程中发生VOCs泄漏：如新乡市xx化工有限公司原料罐输送管道有泄漏点，企业采用塑料盘接泄漏物，PID检测结果高，有挥发性气体逸出；潍坊xx化学有限公司，检查中发现该企业物料敞开放式装载，物料混合筒与集气罩距离较远，收集风速几乎为零，厂房内溶剂回收池未封闭，循环水敞开输送及储存，现场异味严重。④设备与管线组件发生VOCs泄漏：如淄博市xx化工有限公司原料产品罐区、反应塔和车间房顶大量管线连接点未开展LDAR项目检测。⑤工艺过程中存在VOCs无组织排放：如芜湖市xx塑料印制包装公司喷墨、熔断车间未安装收集处理设施，检测后判定物料VOCs质量占比超过10%，企业一直未落实VOCs废气收集和排放措施；宿迁市xx家纺有限公司在生产低碳时采用的染料中检测到含有72.9%的VOCs，企业生产工艺中没有对废气进行收集和治理的措施。⑥工艺过程中虽然存在VOCs有组织排放，但是效果不达标：如滨州市xx医药科技有限公司有机废气集中收集通过纳米微气泡工艺进行处理，该工艺VOCs去除效率很低，仅起到水洗的效果。采用FID对排气筒进行检测发现VOCs浓度为874mg/m³，严重超标；天津市xx塑料制品有限公司吹塑环节配套的治污设施仅打开风机，UV光解设施没有开启，车间内废气收集管道未连接，治理设施形同虚设。

二、VOCs污染防治技术体系

（一）源头替代

使用低（无）VOCs含量的原辅料加快绿色替代，进而从源头控制排放。

1. 石化/化工行业

使用低（无）VOCs含量、低反应活性的原辅材料，加快对芳香烃、含卤素有机化合物的绿色替代。

2. 包装印刷行业

可选择水性、辐射固化、植物基等低VOCs含量的油墨；可选择水基、热熔、无溶剂、辐射固化、改性、生物降解等低VOCs含量的胶粘剂；可选择低VOCs含量、低反应活性的清洗剂。

3. 工业涂装行业

可选择水性、粉末、高固体分、无溶剂、辐射固化等低VOCs含量的涂料。严格落实生产、销售、使用符合国家或地方VOCs含量限值标准的VOCs物料，不断推进源头替代。

（二）过程控制

对含VOCs物料（包括原辅料、产品、废料等）储存、转移和输送、设备与管线组件泄漏、敞开液面逸散以及工艺过程等五类排放源实施管控，通过采取设备与场所密闭、工艺改进、废气有效收集等措施，削减无组织排放。

1. 开展现状调查

定期开展全过程排放检查，主要包括：原辅材料的使用和存放，生产工序废水、废气来源及污染治理设施，固体废弃物（包括危险废物）贮存、处置等。

2. 实施VOCs全过程污染控制

通过实施清洁生产、异味废气收集及污染治理、泄漏检测和修复（LDAR）等方式，减少VOCs的产生、排放。

大力推进清洁生产。优先选用先进密闭的生产工艺，强化生产、输送、存储、进出料、干燥以及采样等易泄漏环节的密闭性，加强无组织废气的收集和有效处理。清洁生产的特点在于其更注重全过程的物料回收，充分实现再回收、再利用，防止和减少污染的产生。各行业应积极实施清洁生产，采用VOCs含量低或无VOCs的原料，同时对必需原料中的有毒有害品应按国家有关标准、规范进行运输与储存，并采取相应的环境保护措施，尽可能地降低VOCs的产生。

全面推行“泄漏检测与修复（LDAR）”，建立“泄漏检测与修复”管理制度，细化工作程序，建立健全管理台账，全面分析泄漏点信息，对易泄漏环节制定针对性改进措施。对计划性开停车、装置整体停工检修和储罐清洗等VOCs排放量大的作业，事前做好物料的收集与处理，减少VOCs泄漏排放。

3. 建立治理档案

在现状调查的基础上，对VOCs治理薄弱环节，以提

高废气收集率、治理设施同步运行率和去除率为目标，有针对性地制定VOCs管控能力提升方案并落实整改。

(三) 末端治理

1. 冷凝法

冷凝法是利用有机物在不同温度下的饱和蒸气压不同，通过冷凝器冷凝成液体，从气相中分离出来。冷凝法应用于较高浓度VOCs气体的处理过程。尽管理论上冷凝法可以达到很高的净化程度，但是由于其操作难度大，用常温的冷却水来完成冷凝效果不好，所以需要给冷却水降温，而且当浓度较低时，处理成本会大大提高。所以冷凝法常作为吸附、膜分离或者其他VOCs处理方法的前处理措施，用以回收部分VOCs，并降低后续处理的负荷。最常见的冷凝方法有表面冷凝和接触冷凝。

2. 吸收法

吸收法有物理和化学吸收两种途径。物理吸收法是利用物理性质差异进行分离，根据相似相溶和溶解度原理，吸收剂一般选用与VOCs性质相近的非极性或弱极性液体，这类溶剂沸点高、挥发性低且化学性质稳定，能够长期使用。常用的吸收剂包括以柴油为主的矿物油、水型复合溶剂及高沸点有机溶剂。除易溶于水的VOCs以水或液相有机物为溶剂进行物理吸收外，其他VOCs用酸、碱液为溶剂进行化学吸收。

吸收法操作简便，回收效率高，适用范围广，并且工艺技术相对成熟，因此是目前应用较为广泛的一种VOCs处理方法。而吸收法使用难点在于吸收剂的选择，以及吸收后富吸收溶剂需进一步处理，如果处理不善可能会造成二次污染。另外，吸收法虽然在技术上具有良好的实践价值，但是要想进行较大范围的VOCs废气治理工程，就需要消耗大量的水资源，造成浪费。因此，吸收法仅适合较小范围内的VOCs废气治理。

3. 吸附法

吸附法是指利用吸附剂本身的吸附选择性分离气体中VOCs的方法，主要适用于风量较大、湿度温度低、浓度小于 $5000\text{mg}/\text{m}^3$ 的VOCs气体的回收处理。吸附法的优势在于去除效果好、能耗低、无毒无害、技术成熟等，而缺点则是设备体积较大，需要较大空间，以及工艺相对繁杂。

吸附法分为固定床吸附法、流动床吸附法和浓缩轮吸附法等。有些固体表面具有分子引力和化学键能，可使有机物分子在固体表面吸附并富集，我们称这种固体为吸附剂。常用的吸附剂主要有活性炭、硅胶、合成沸石分子筛等。

4. 膜分离法

膜分离法源于海水淡化研究的一种新的高效分离方法，是一种选择性透过技术。不同气体分子通过选择性膜时，其扩散渗透率不同，在膜两侧施加推动力，有机选择渗透膜将气体分成两种物流，不能通过膜的气体为脱除了VOCs的洁净空气被排放，通过膜的有机气体继续被循环冷凝。膜分离法主要应用于浓度在 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 以上的VOCs气体回收处理，回收率能够达到90%~99.9%。

膜分离法的优点在于运行效果好，无二次污染物，同时回收的VOCs无须后续处理。但是，膜分离法使用的设备造价高，且污染的膜也会造成污染。由于国家重视并大力支持与开发，该技术成熟并且价格大幅下降，所以膜分离法有着广阔的应用前景。

5. 直接燃烧法

直接燃烧法也称为直接火焰燃烧法，是将生产过程中排放的VOCs当作燃料的处理方式，因此该法只适用于VOCs浓度或热值较高的废气，其燃烧温度通常维持在 1100C 左右。该方法主要处理浓度较高，且不可回收利用的VOCs气体，对于低浓度且不适合直接燃烧的VOCs气体，需要浓缩后再燃烧。直接燃烧可采用普通燃烧炉窑或专用燃烧器。因为燃烧温度较高，该技术在使用过程中会产生大量的氮氧化物，造成二次污染；同时由于明火的存在，不宜在罐区等易燃易爆介质较多的场所使用。

6. 热力焚烧法

当可燃性VOCs浓度较低时，必须借助辅助燃料来实现燃烧，这种方法称为热力焚烧法。辅助燃料使温度提高到VOCs气体足以完全氧化为二氧化碳、水和氮气等无害组分对应的温度。因此，VOCs更像助燃气体或燃烧对象。由此可见，热力焚烧法主要用于处理VOCs浓度或热值较低的废气。

经过多年的实际VOCs处理过程，最终发现还是使用蓄热式氧化焚烧技术进行VOCs处理效果最好，这一技术简称RTO，其原理如下：首先，在极高温下，VOCs能和氧气反应，此时VOCs转化为水和二氧化碳，同时散发出大量的热。而这些热通过回收就能够得到良好的利用。目前看来，RTO这一VOCs处理技术能够发挥巨大的作用，也有十分光明的前景。但从另一个角度看，其在实际应用的过程中也存在一些弊端。例如，进口处很容易发生盐类物质堵塞的状况；由于长期操作，其气动阀门容易出现故障；在对VOCs进行焚烧的过程中，很可能产生其他的有毒气体，如二噁英等。

三、结束语

综上所述，随着我国科学技术的不断发展，石化企业在针对VOCs废气治理过程当中我可以用到的治理技术种类变得越来越多，例如吸附法、吸收法以及冷凝法和膜分离法、直接燃烧法、蓄热燃烧法以及催化氧化法等。其每一项技术都有其自身独特的优越性以及局限性，石化企业在对其进行针对性的选择过程当中必须要从工业生产源头进行排解，同时通过多种工艺方式相互结合达到VOCs排放要求。

参考文献

- [1]王炳华. 储罐及污水池废气治理技术在石化企业的应用[J]. 石油化工技术与经济, 2021, 37(01): 47-51.
- [2]梁佳璇. 化工行业VOCs治理技术及对策研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2020(05): 24-27+48+6.