

探析新形势下VOCs高效治理技术在电子行业中的应用

石华智

深圳市景泰荣环保科技有限公司

摘要: 文章以某电子有限公司为研究案例,就其VOCs处理系统改造中高效治理组合技术的实际应用进行了探讨。通过跟踪处理检测结果可见,应用该组合技术处理VOCs去除率可达到80%以上,废气经治理后能稳定达到相关环保批复的排放标准要求。

关键词: VOCs; 活性炭吸附; 催化燃烧

【DOI】 10.12254/j.issn.2096-6539.2022.02.079

空气环境保护事关人民群众根本利益,事关全面建成小康社会,事关经济高质量发展和美丽中国建设。近年来,蓝天保卫战取得积极进展,环境空气质量持续改善,2019年细颗粒物PM_{2.5}未达标地级及以上城市平均浓度为40 μg/m³,较2015年下降23.1%。但我国大气污染形势依然严峻,PM_{2.5}浓度仍处高位,同时臭氧O₃浓度快速上升,“十三五”以来全国337个地级及以上城市臭氧O₃浓度上升20.9%,以臭氧O₃为首要污染物的超标天数占总超标天数的比例达41.8%^[1]。

当前阶段,我国面临细颗粒物PM_{2.5}和臭氧O₃污染的双重压力。特别是在每年的6~9月,京津冀、长三角、珠三角等产业发达地区,臭氧O₃超标天数占全国70%左右,已成为该部分城市空气质量超标的首要因子^[2]。

为全面完成2021年国家空气质量考核目标,推动全省环境空气质量明显改善。广东省紧盯AQI达标率和臭氧、氮氧化物等工作重点,深入推进依法科学精准治污,把打赢奋战80天大气污染防治攻坚战摆在突出位置,确保“十四五”大气污染防治工作起好步开好局,确保完成2021年大气质量硬任务。

PM_{2.5}的重要中间前产物为挥发性有机物VOCs、臭氧O₃、氮氧化物NO_x等,臭氧O₃的重要中间前产物为VOCs和NO_x^[3]。由于VOCs是PM_{2.5}和臭氧O₃的共同中间前产物,因此加强VOCs治理是控制臭氧O₃和PM_{2.5}污染的有效途径,也是帮助企业实现节约资源、提高效益的有力手段。笔者结合工作实践,以某电子有限公司为研究案例,就其VOCs处理系统改造中高效治理组合技术的实际应用进行了探讨分析。

一、概况

某电子有限公司位于珠海,是一家上市公司旗下的全资子公司,从事软性印刷线路板生产及线路板贴装的高科技企业,专业生产软性单、双面板和3-6层多层板,主要客户均为亚太区知名企业,涉及移动通信、数码相机、液晶显示、激光视听等领域。

按照VOC_s综合整治方案“一企一策”的要求,该企业需对如下废气进行收集和原有设施进行改造:

一楼为包装车间和传压车间,主要废气污染物为:乙醇和VOC_s;

二楼为防焊车间、洗网房、防焊车间、澳宝自动印刷房、半自动印刷房、手印房、调油丝印房、隧道炉及烤箱,主要废气污染物为:VOC_s。

二、VOC_s气体的危害

VOC_s往往带有恶臭,对人体的各种器官有刺激作用,而且具有一定的毒性,有些会产生“三致”效应。

它们直接挥发进入到大气环境中,会造成严重的空气污染。许多VOCs即使浓度较低,依然具有很强的致癌性,并且会对人体的肝、肾和神经产生危害。因此,VOCs进入到大气环境中将对人体和环境产生极大的危害。对环境的影响主要表现在以下几个方面:

1) 大多数VOCs有毒、有恶臭,一部分VOCs具有致癌性;如:大气中的苯、环芳烃、芳香胺、树脂化合物、醛和亚硝胺等有害物质对机体有致癌作用或者产生肿瘤作用;某些芳香胺、醛、卤代烷烃及其衍生物、氯乙烯等有诱变作用。而且,大气中有几种有毒物质共存时,由于毒性的相加与协同作用,所产生的危害要大得多,如丙酮、丙烯醛和邻苯二甲酸酐,丙酮和酚等。

2) 在阳光照射下,大气中的氮氧化物、碳氢化合物与氧化剂发生光化学反应,生成光化学烟雾,危害人体健康及作物生长;光化学烟雾的主要成分是臭氧、过氧乙酰硝酸酯(PAN)、醛类及酮类等。它们刺激人们的眼睛和呼吸系统,危害人们的身体健康,且危害植物的生长。NO₂由于紫外线作用分解,使O₃质量浓度上升,再进一步反应生成PAN(过氧乙酰硝酸酯,CH₃COO₂NO₂)等氧化剂。当VOCs与NO_x、SO₂同时存在时,受紫外线照射,干式沉降物为光化学烟雾,湿式沉降物为酸雨。

3) 卤烃类VOCs可破坏臭氧层,如氯氟碳化物(CFC_s)。

有机废气对人体的危害是多方面的,不同行业有机废气的毒性也是各不相同的,其中工业废气中常见的部分有机废气对人体的危害情况见下表:

有机物	对人体的危害
苯类	多损害人的中枢神经,造成神经系统障碍。当苯蒸气浓度过高时(空气中2%),可以引起致死的急性中毒
多环芳烃	有强烈的致癌性
苯酸类	能使细胞蛋白质发生变形或凝固,致使全身中毒
腈类	中毒时引起呼吸困难,严重窒息,意识丧失直至死亡
硝基苯	吸入蒸气影响神经系统、血相和肝、脾器官功能。大面积皮肤吸收可以致死。
芳香胺类	致癌,二苯胺、联苯胺等进入人体可以造成缺氧症。
有机氮化合物	致癌
有机磷化合物	降低血液中胆碱脂酶的活性,使神经系统发生功能障碍
有机硫化物	低浓度硫醇可以引起不适,高浓度可以致人死亡
含氧化有机化合物	环氧乙烷有刺激性,吸入高浓度可以致死。丙烯醛对粘膜有强烈的刺激,戊醇可以引起头痛、呕吐、腹泻等。

三、风量计算

一楼包装车间工作面积为:320m²,高度为:2.7米,按换气频率:10次/时计算。

一楼传压车间废气：有传压机2台，每台风量约为400m³/h。

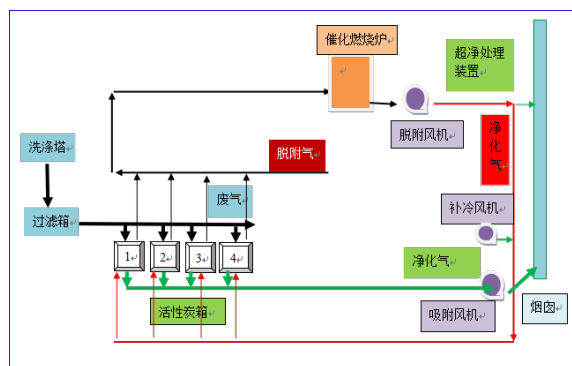
二楼防焊车间面积为300m²、洗网房为12.6m²，层高：2.7米，烤箱6个，体积为约5m³，按换气频率：30次/时计算。

二楼澳宝自动印刷房115m²，半自动手印房167m²、手印房66m²，调油洗网房：12.6m²，层高为2.7m，换气频率为：30次/h。隧道炉体积80m³，有1条。烤箱体积为5m³/个，有14个烤箱。压合车间有21台，每台风量约为400m³/h，最多同时工作台数只有15台。

废气量统计如下表所示：

序号	车间	工序	面积/数量	风量 m ³ /h	合计 m ³ /h
1	二楼丝印车间	奥宝自动喷印房	115m ²	9200	60300
		手动印刷房	66m ²	5300	
		半自动印刷房	167m ²	13000	
		调油洗网房	12.6m ²	1000	
		隧道炉	1台	2400	
		烤箱	14台	2100	
2	二楼LPI车间	LPI防焊1	120m ²	10000	
		LPI防焊2	180m ²	14500	
		洗网房	13m ²	1000	
		烤箱	6台	1000	
3	一楼传压车间	传压机	2套	800	

四、工艺流程及说明



活性炭吸附催化燃烧系统图

流程说明：

车间有机废气通过收集管道进入喷淋洗涤塔，有机废气与塔内的喷淋液充分接触洗涤，去除废气中的粉尘同时降温。洗涤后的废气进入干式过滤器，利用过滤器中的过滤棉和滤袋进一步去除废气中的颗粒及水汽，为进入后续的活性炭吸附催化燃烧装置做好充分的预处理准备。经地滤后的废气进入放置有蜂窝状活性炭的活性炭吸附床，与蜂窝状活性炭充分接触，利用活性炭对有机物质的强吸附性将气体净化，处理后的气体可达标排放。当活性炭吸附饱和后，启动脱附系统。活性炭箱体为多用1备状态。脱附时打开1个备用箱体关闭已经吸附饱和的1个箱体进行脱附，以保证正常生产需求。脱附工作完成的箱体进入到备用状态。以此循环脱附。

五、工艺单元及关键参数

(一) 喷淋洗涤塔

为了保证活性炭吸附床的净化效率和使用寿命，在活性炭吸附床前设置一级粉尘和降温处理器。采用喷淋洗涤塔对废气中的粉尘颗粒高温气体进行净化降温，其具有“净化效率高、运行费用低、无二次污染、维修方便”等特点。

生产车间的带有粉尘和高温的有机废气通过收集管道进入喷淋洗涤塔，废气与塔内液化的喷淋液水充分接触洗涤，洗涤后的有机废气经过除水层时与多面球接触，多面球的比表面积大并有表面有亲水性的特性，将有机废气中的水汽成份黏附在其表面，除去水汽后的有机废气则通过进入下一道工序。

设计要求及参数如下：

- (1) 规格型号：直径×高=Φ4000mm×5000mm；
- (2) 空塔风速≤1.7m/s；
- (3) 液气比：1.5：1；
- (4) 接触时间≥2s。

(二) 干式过滤器

为了保证活性炭吸附床的净化效率和使用寿命，在活性炭吸附床前再设置一道粉尘水雾过滤器，采用干式粉尘过滤材料对洗涤塔未能去除的颗粒及水雾进行净化，其具有“净化效率高、运行费用低、无二次污染、维修方便”等特点。

干式过滤器采用专用干式漆雾过滤材料作为核心部件，前道工序未能处理干净的废气通过多重逐渐加密的阻燃玻璃纤维材料，颗粒水雾粒子被拦截、碰撞、吸收等作用容纳在材料中结块堆积，从而达到净化颗粒水雾的目的。

设计要求及参数如下：

- (1) 处理风量：75000m³/h
- (2) 规格型号：长×宽×高=2800mm×3000mm×3200mm
- (3) 过滤级效：G4、F6。

(三) 活性炭吸附

活性炭吸附法是目前处理VOCs的最常见的方法，它系利用分子之间相互吸附的作用力也叫“范德华力”。虽然分子运动速度受温度和材质等原因的影响，但它在微环境下始终是不停运动的。由于分子之间拥有相互吸引的作用力，当一个分子被活性炭内孔捕捉进入到活性炭内孔隙中后，由于分子之间相互吸引的原因，会导致更多的分子不断被吸引，直到添满活性炭内孔隙为止。特别适用于处理低浓度的VOCs。

活性炭孔径分布广、微孔发达、吸附过程快，能够吸附分子大小不同的物质，对苯类、乙酸乙酯、氯仿等VOCs的吸附回收非常有效；非极性、疏水性的表面特性，使它对非极性物质的吸附有较好的选择性，并且活性炭原料廉价充足，制备工艺简单，易脱附再生。基于此，活性炭已被广泛用作吸附剂来处理低浓度、较大风量的中等相对分子质量（通常约为45~130）的VOCs，尤其是磷酸法制备的木质颗粒活性炭，具有吸附容量大，脱附残余小，制备工艺经济环保等优点，在国内外被大量用于VOCs的治理。

设计要求及参数如下：

- (1) 处理风量：总75000m³/h，分3吸1脱四单元。
- (2) 单元处理风量：25000m³/h
 - ① 单元活性炭吸附箱尺寸为：长×宽×高=2900mm×2900mm×1400mm
 - ② 气流风速≤1m/s。

③活性炭层高度：0.6m；

④气体吸附反应时间 $\geq 0.5s$ ；

⑤耐水蜂窝活性炭：长 \times 宽 \times 高=100 \times 100 \times 100mm，碘值：500-600，数量16m³，密度为：500kg/m³

⑥风机：4-72-12C，90kW，变频电机，防爆，碳钢材质。

(3) 活性炭理论再生周期计算：

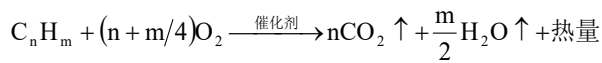
风量：75000m³/h，进气浓度：30mg/m³，活性炭的平衡保持量取10%，

$$T_{(d)} = \frac{m_{\text{(活性炭的吸附量)}} \times S_{\text{(平衡保持量,%)}}}{C_{\text{(VOCs总浓度, mg/m}^3\text{)}} \times 10^{-6} \times F_{\text{(风量, m}^3/\text{h)}} \times t_{\text{(24h/d)}}} = \frac{6000 \times 0.1}{50 \times 10^{-6} \times 75000 \times 24} = 8.3(d)$$

也即活性炭在上述条件下，8.3天达到饱和需要再生。

(四) 催化燃烧

催化燃烧是典型的气-固相催化反应，是最经济有效的方法^[5, 6]，其实质是活性氧参与的深度氧化作用。在催化分解过程中，催化剂的作用是降低活化能，同时催化剂表面具有吸附作用，使反应物分子富集于表面提高了反应速率，加快了反应的进行。借助催化剂可使有机废气在较低的分解温度条件下，发生无焰燃烧，并氧化分解为CO₂和H₂O，同时放出大量热能，其反应过程为：



B、催化燃烧的特点

(1) 起燃温度低，节省能源

有机废气催化燃烧与直接燃烧相比，具有起燃温度低、能耗小的显著特点。在废气中有机物质浓度进一步提高后催化燃烧过程可以向外界提供热量。

催化燃烧与热力燃烧的比较

项目	起燃温度(℃)	燃烧温度(℃)	燃烧方式	(NO _x)产量
催化燃烧	200~400	300~500	无焰燃烧	几乎没有
热力燃烧	600~900	750~850	高温火焰中停留	产生一定量

(2) 适用范围广

催化燃烧几乎可以处理所有的烃类有机废气及恶臭气体，即它适用于浓度范围广、成分复杂的各种有机废气处理。对于有机化工、涂料、绝缘材料等行业排放的低浓度、多成分，又没有回收价值的废气，采用吸附-催化燃烧法的处理效果更好。

(3) 处理效率高，无二次污染

用催化燃烧法处理有机废气的净化率一般都在95%以上，最终产物为无害的CO₂和H₂O（杂原子有机化合物还有其他燃烧产物），因此无二次污染问题。此外，由于温度低，能大量减少NO_x的生成。

设计要求及参数如下：

(1) 燃烧室工作温度280-350℃

(2) 加热方式：电加热，72KW

(3) 催化剂：选用贵金属钯、铂浸渍的蜂窝陶瓷催化剂

(4) 处理风量：3000m³/h

(5) 脱附风机：4-72-3.2A-7.5KW变频电机，防爆风机，Q235碳钢材质

(6) 补冷风机：4-72-3.2A-1.5KW材质Q235碳钢

六、应用效果

表1 有组织废气检测结果

采样位置	检测项目	检测结果			排气筒高度m
		第1次	第2次	第3次	
2#综合废气处理前取样口	标干流量m ³ /h	58639	59057	59347	/
	VOCs 排放浓度mg/m ³	2.12	1.20	3.66	
	VOCs 排放速率kg/h	0.12	7.1 $\times 10^{-2}$	0.22	
2#综合废气处理后排放口	标干流量m ³ /h	57393	57909	57641	24
	VOCs 排放浓度mg/m ³	0.496	0.390	0.445	
	VOCs 排放速率kg/h	2.8 $\times 10^{-2}$	2.3 $\times 10^{-2}$	2.6 $\times 10^{-2}$	
处理效率(%)		81.4			/
样品状态	完好无损。				
环境条件	天气状况：晴 气温：23.5℃ 大气压：101.5kPa				
治理设施及运行情况	水喷淋+活性炭吸附+催化燃烧器，运行正常。				

根据第三方检测机构出具的监测报告可以看出，该企业应用“活性炭吸附+催化燃烧”组合技术处理VOCs去除率可达到80%以上，废气经治理后能稳定达到相关环保批复的排放标准要求。

七、结论

(1) 采用活性炭吸附浓缩+催化分解组合工艺，整个系统实现了净化、脱附过程封闭循环，与回收类有机废气净化装置相比，无须配备蒸汽等附加能源，也无须配备冷却塔等附加设备，运行过程不产生二次污染，设备投资及运行费用低；吸附剂饱和后通过热空气脱附可再生使用。(2) 催化分解温度低，含烃类有机废气在通过催化剂床层时，HC分子和O₂分子分别被吸附在催化剂表面并被活化，因而能在较低温度下(250~300℃)迅速完全氧化分解成无害的二氧化碳和水蒸汽，同时释放热量；(3) 所有过程不会造成二次污染。而催化分解净化率一般都在98%以上，加之反应温度低，无NO_x生成。(4) 采用微机集中控制系统，设备运行、操作过程实现全自动化，运行过程安全稳定、可靠；(5) 在活性炭吸附床前采用干式漆雾过滤材料过滤粉尘水雾粒子，净化效率高，确保吸附装置的使用寿命；(6) 安全设置配备齐全，设有阻火器、泄压孔、报警装置及自动停机等保护措施。

参考文献

- [1] 生态环境部大气环境司.《挥发性有机物治理实用手册》.中国环境出版集团,北京,2020.
- [2] 王宏亮,何连生,卢佳新编.《臭氧及挥发性有机物综合治理知识问答》.中国环境出版集团,北京,2020.
- [3] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M].2版.北京:高等教育出版社,2006
- [4] 周灵怡,郭士义,龚燕雯.VOCs的来源及危害.《基层建设》.2018年第21期
- [5] Marceau E, Che M, Saint-Just J, et al. Influence of chlorine ions in Pt/Al2O3 catalysts for methane total oxidation[J]. Catalysis today, 1996, 29 (1):415-419.
- [6] Cant N W, Angove D E, J Patterson M. The effects of residual chlorine on the behaviour of platinum group metals for oxidation of different hydrocarbons[J]. Catalysis today, 1998, 44 (1): 93-99