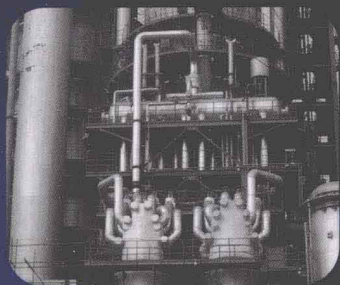


YOUJI FEIQI DE JINGHUA JISHU

# 有机废气<sup>的</sup> 净化技术

陆震维 ◎ 编

- 全面论述了有机废气的各种净化方法，特别对挥发性有机化合物的蓄热式热力氧化和催化氧化的原理、方法、设备作了系统介绍。
- 全书包括：有机废气的污染源和法规，各种净化方法及其选择准则，热力氧化，蓄热式热力氧化，催化氧化，安全措施和应用实例。
- 介绍了蓄热式热力反应器的数值模拟，并重视有机废气净化工程中的实践、经验和数据。



化学工业出版社

# 有机废气<sup>①</sup> 净化技术

陆震维 〇 编



化学工业出版社

· 北京 ·

# 前 言

20 世纪 90 年代初，一个偶然的机，得悉欧美许多陶瓷填料厂商和环保工程公司向我国求购廉价的陶瓷填料，而且需求量极大。后来知道，陶瓷填料除了作为蓄热体用于工业炉的节能外，主要用来处理生产、加工过程排放的有机废气，即作为蓄热体用于蓄热式热力氧化器中（Regenerative Thermal Oxidizer，缩写 RTO），借以达到节能和环保目的。污染空气的有机物质，特别是挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds，缩写 VOC 或 VOCs）经热力氧化或催化氧化后完全转化为二氧化碳和水，从而达到符合规定的排放要求。此事引起了我的兴趣。

防止大气污染是环境保护中的一个重要组成部分。多年来，人们在控制工业废气的排放方面已积累了大量经验，并开发了许多新技术用于能源、石油、化工、冶金、矿山、轻工、交通等领域中的废气净化，诸如除尘、除酸雾、脱硫、脱硝、机动车尾气的催化处理，以及垃圾焚烧产生气体的净化（包括二噁英的脱除）等。但是，随着人们对环境意识的日益提高和对空气质量要求的不断严格，除了改进和完善上述废气净化技术外，由于挥发性有机化合物对人类健康和环境的严重危害，所以近年来对挥发性有机化合物的污染控制，已成为人们十分关注的问题。挥发性有机化合物对大气的污染，不仅与工业、农业、交通、轻工业、手工业等部门有关，特别是与生产溶剂、使用溶剂的生产和加工部门有关，而且也已涉及许多日常生活领域。

十多年来，我一直在注意 RTO 技术的进展及其应用情况，同时也查阅了有关 VOC 污染控制方面的文献，因此积累了不少资料，在亲戚、朋友的鼓励和建议下，觉得还是把它整理出来供大家参考为佳，因而也就有了这本书。

书名为“有机废气的净化技术”，但主要还是针对挥发性有机化合物的污染控制。编者力求对挥发性有机化合物的净化技术作一全面介绍，但毕竟方法众多、范围甚广，非个人能力所及。因此，书中除简要论述控制挥发性有机化合物污染的各种方法技术外，也只能选择其中一两个作为重点来讨论。鉴于目前蓄热式热力氧化和催化氧化在技术上较为成熟，而且应用广泛；特别是最近 RTO 技术已成功地用于煤矿通风甲烷的处理，它既利用了甲烷的热值，又减少了温室气体的排放，因此人们对 RTO 或许更有兴趣，所以将其作为本书的主要内容。

鉴于水平有限，疏漏和不妥之处在所难免，望读者批评指正。

陆震维

2011 年 1 月于上海

# 目 录

<b>第 1 章 引言</b> .....	1
1.1 大气污染源和 VOC .....	1
1.2 使用有机溶剂和排放 VOC 的部门 .....	5
1.3 VOC 废气的净化技术分类和 RTO 现状 .....	7
1.4 大气污染防治法规 .....	13
参考文献 .....	14
<b>第 2 章 有机废气的净化技术</b> .....	
2.1 概述 .....	16
2.1.1 净化过程的物料流 .....	16
2.1.2 废气浓度和气味浓度 .....	17
2.1.3 净化率 .....	18
2.1.4 热效率 .....	19
2.2 有机废气的各种净化方法 .....	20
2.2.1 吸附法 .....	20
2.2.2 吸收法 .....	24
2.2.3 冷凝法 .....	28
2.2.4 膜分离法 .....	31
2.2.5 生物降解法 .....	34
2.2.6 低温等离子体法 .....	38
2.2.7 光催化氧化法 .....	41
2.2.8 燃烧法 .....	42
2.3 选择净化方法的准则 .....	46
2.3.1 几个关键因素 .....	46
2.3.2 根据经验推荐 .....	47
2.3.3 从物理、化学角度考察 .....	50
参考文献 .....	55
<b>第 3 章 有机废气净化的热力燃烧</b> .....	57
3.1 概述 .....	57
3.2 热力燃烧 .....	58
3.2.1 燃烧原理 .....	58
3.2.2 有机可燃物的氧化反应 .....	61

3.2.3 燃烧室热量衡算 .....	66
3.3 热量回收系统 .....	69
3.3.1 一般的热力燃烧装置 .....	69
3.3.2 设置燃烧空气和废气预热器 .....	70
3.3.3 间壁式与蓄热式换热的区别 .....	70
3.3.4 热量回收系统的经济性考察 .....	71
3.4 有机废气的热力燃烧净化装置 .....	74
3.4.1 燃烧室和燃烧器 .....	75
3.4.2 废气预热器及其组合 .....	76
3.4.3 后处理系统 .....	78
参考文献 .....	82

<b>第4章 蓄热式热力氧化器</b> .....	<b>83</b>
4.1 概述 .....	83
4.2 典型的 RTO 及其操作原理 .....	84
4.2.1 两室 RTO .....	84
4.2.2 三室和多室 RTO .....	86
4.2.3 RTO 的冲洗方法 .....	87
4.2.4 切换阀 .....	88
4.2.5 RTO 的控制系统 .....	90
4.3 RTO 的其他类型 .....	91
4.3.1 分类 .....	91
4.3.2 单床蓄热式热力氧化器 .....	92
4.3.3 旋转蓄热式热力氧化器 .....	97
4.3.4 径向流动的蓄热式热力氧化器 .....	99
4.4 RTO 的温度效率和热效率 .....	100
4.4.1 热效率的概念 .....	100
4.4.2 温度效率 .....	100
4.4.3 RTO 的热效率 .....	102
4.4.4 各种因素对 RTO 热效率的影响 .....	104
4.5 蓄热体 .....	109
4.5.1 蓄热体应具备的性能 .....	109
4.5.2 蓄热体的材质 .....	109
4.5.3 蓄热体的结构类型和几何特性 .....	111
4.6 流体压力损失计算 .....	117
4.6.1 压降计算基础 .....	117
4.6.2 RTO 装置系统的压降计算 .....	119
4.6.3 各类蓄热体压降的实测数据 .....	121

4.7 蓄热式换热器的传热计算概要 .....	126
4.7.1 图解法求取传热系数 .....	127
4.7.2 基于有限元的逐级计算法 .....	133
4.8 RTO 的模拟和数值计算举例 .....	135
4.8.1 关于 CFD .....	135
4.8.2 RTO 的数学模型和模拟 .....	137
4.8.3 结果和讨论 .....	141
4.9 RTO 设计和操作中的若干问题 .....	146
参考文献 .....	150
<b>第 5 章 有机废气的催化氧化</b> .....	<b>152</b>
5.1 概述 .....	152
5.2 催化反应工程基础 .....	155
5.2.1 催化反应 .....	155
5.2.2 物质和热量传递过程 .....	158
5.2.3 过程计算 .....	159
5.3 有机废气催化氧化用催化剂 .....	163
5.3.1 对催化剂的要求 .....	163
5.3.2 催化剂的分类 .....	164
5.3.3 催化剂的稳定性 .....	164
5.4 有机废气催化氧化装置 .....	167
5.4.1 概述 .....	167
5.4.2 催化净化装置的类型 .....	168
5.5 废气催化反应器设计、操作中的注意事项 .....	172
参考文献 .....	174
<b>第 6 章 安全措施</b> .....	<b>175</b>
6.1 概述 .....	175
6.2 爆炸极限 .....	176
6.3 回火速度 .....	177
6.4 安全措施 .....	178
6.4.1 文丘里阻火器 .....	178
6.4.2 回火防止器 .....	178
6.4.3 安全液封法 .....	179
6.4.4 空气稀释法 .....	180
6.4.5 无回火喷射法 .....	180
参考文献 .....	181

<b>第 7 章 应用实例</b> .....	182
参考文献 .....	194
<b>附录</b> .....	196
附录 1 缩略语 .....	196
附录 2 溶剂的毒性分类 .....	198
附录 3 一些挥发性有机化合物的爆炸极限 .....	199
附录 4 一些挥发性有机化合物的燃烧热值 .....	201
附录 5 煤矿矿井通风甲烷氧化过程的模拟和技术评估 .....	202
附录 6 单位换算 .....	210

# 第1章 引言

## 1.1 大气污染源和 VOC

对人类而言，大气污染不外乎来自自然界的演变过程和人类活动的结果两个方面。自然现象和自然灾害（例如森林火灾、火山爆发和沙尘暴等）造成的大气污染，非人力所能抗拒；但由人类活动而引起对大气的污染，特别是对自然资源的过度开采和利用过程所引起的大气污染，是可以减少甚至完全可以避免的。

人类的生产活动是造成环境污染的主要原因，特别是在工业化生产之后，情况更为严重。在工业生产中，除了生产所期望的产品外，常常伴随大量的废弃物和残留物。不同的生产过程产生不同的污染物，这种污染物可以是固体的、液体的、气体的。

当生物燃料（例如木材和稻草等）、化石燃料（例如石油、天然气和煤等）和工业废弃物（例如工业残渣、溶剂残渣、沉淀污泥、垃圾等）燃烧时，即使采用最现代化的焚烧炉，均会产生有毒的气体和有害环境的物质，例如硫化氢、氮的氧化物、一氧化碳、碳氢化合物、二噁英、固体尘埃和重金属等。

长期以来，人们较为熟悉的大气污染源主要来自石油和化学生产过程、火力发电、冶金过程、交通运输（特别是机动车辆排放的尾气）和垃圾焚烧等。常用除尘、除酸雾、碱洗、脱硫、选择性催化还原等技术来除去烟气中的尘埃、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_2$ 、重金属以及二噁英。

空气中的气态有害物质，有一部分是挥发性有机化合物（缩写为 VOC 或 VOCs，以下均用缩写）。这类空气中的有害物质，主要来自溶剂生产过程或使用溶剂的加工过程，例如化工和医药生产过程，喷漆、浸渍、涂装、黏结、金属清洗过程，汽油产品的配装和运输过程，塑料、橡胶、半导体和电子工业的生产和加工过程等所排放含挥发性有机化合物的废气。

此外，在控制温室气体排放方面除  $\text{CO}_2$  外，目前特别引人注目的是从煤矿矿井抽出而直接排入大气的瓦斯，其主要成分是甲烷。众所周知，若折合成当量  $\text{CO}_2$  计，则甲烷的温室效应比  $\text{CO}_2$  大 21 倍左右。因此，甲烷的排放，也已是大气污染的主要来源。

从全球范围来讲，所有有害物质都是在物质和能量的转换过程中产生。如前所述，它既可来自人类的活动，也可发生于自然界。表 1.1 的数据表示空气中有害物质来自自然现象和人类的活动及其所占的百分比。

自然界发生的自然过程包括火山活动、森林火灾、土壤和岩石的风化、雷电作用、动植物的腐烂等所造成的大气污染，除突发性的灾害如火山爆发和大面积的森



表 1.1 大气中有害物质的来源<sup>[1]</sup>

每年产生的有害物质/t	产生的原因和所占百分比(大约)	
	自然界	人类活动
硫化物(以 SO <sub>2</sub> 计) 750×10 <sup>6</sup>	87% 腐烂分解(H <sub>2</sub> S), 火山和海洋	13%(70% 能源工业、28% 工业过程)
CO 5300×10 <sup>6</sup>	94% 森林燃烧和海洋	6%(75% 机动车、15% 工业过程和 10% 垃圾处理)
CO <sub>2</sub> 513×10 <sup>9</sup>	96% 森林燃烧和海洋	4%(主要来自燃烧过程)
NO <sub>x</sub> 821×10 <sup>5</sup>	94% 自然生成(如闪电等)	6%(55% 能源工业、40% 机动车)
NH <sub>3</sub> 1160×10 <sup>6</sup>	99.6% 由腐烂而产生	0.4%(工业过程、农业施肥)
碳氢化合物 2688×10 <sup>6</sup>	97% 腐烂过程生成的甲烷和森林	3%(65% 汽车和炼油、25% 工业过程)
灰尘和气溶胶 3945×10 <sup>6</sup>	94% 海水的盐分、沙尘暴和火山爆发	6%(40% 能源工业、40% 工业过程)

林火灾外,一般经过一定时间后,大多可通过自净化作用来维持生态平衡。当然,自然界的力量是人力不可抗拒的,但也绝不能因此而低估由人类活动所引起的大气污染。

不能忽视人类活动所造成的大气污染,因为由下式可知:

$$\dot{M}_{ES} = \dot{m}_{ES} A_E \quad (1.1)$$

式中,  $\dot{M}_{ES}$  为排放有害物质的质量流, kg/s;  $\dot{m}_{ES}$  为排放流密度, kg/(m<sup>2</sup>·s);  $A_E$  为排放面积, m<sup>2</sup>。

在自然界中,如不计火山爆发和森林燃烧,通常  $\dot{m}_{ES}$  非常小,而  $A_E$  极大;相反,人类活动造成的污染源,其有害物质的排放流密度  $\dot{m}_{ES}$  非常大,而排放面积  $A_E$  却很小。在人类活动的周围,这种污染源极高的排放流密度会造成很大甚至破坏性的作用。看起来似乎是局部的,但其作用范围可通过传递过程和有害物质在大气中的停留而加剧,甚至可对环境和人类的生存起到破坏作用。

有害物质排放质量流也可用下式表示:

$$\dot{M}_{ES} = \dot{V}_E C_{ES} \quad (1.2)$$

式中,  $\dot{V}_E$  为整个污染源排放的体积流量, m<sup>3</sup>/s;  $C_{ES}$  为其质量浓度, kg/m<sup>3</sup>。

在大多数情况下,按照规范要求,工业装置排放气中有害物质的质量浓度非常低,例如:目前对 VOC 的排放限值一般要求小于 20mg/Nm<sup>3</sup> (按总有机碳计)。整个排放气体的体积流量  $\dot{V}_E$  是由载体介质的体积流量  $\dot{V}_{ET}$  和有害物质的体积流量  $\dot{V}_{ES}$  所组成,即:

$$\dot{V}_E = \dot{V}_{ET} + \dot{V}_{ES} \quad (1.3)$$

为了生产安全和降低操作岗位 VOC 的浓度,通常都用风机将有害物质从生产过程中排出,因而其载体介质即为空气。工业装置排出含 VOC 的废气,其体积流

量的大小可从每小时几百至几十万立方米，即废气中有害物质的浓度总是很低的。但千万不要与有毒物质的剂量（浓度）相混淆，它只是对受体，不能用于污染的排放源。

挥发性有机化合物是含碳的有机物质，通常是指在环境条件下容易蒸发或挥发的有机化合物，基于它们高的蒸气压或低的沸点而容易挥发，如烃类、卤代烃、氮烃、含氧烃、硫烃、脂肪烃、芳烃等。由于大部分溶剂产品，特别是有机溶剂和某些添加剂，从涂料中均以有机挥发物形式排放，因此常把溶剂和 VOC 联系在一起。遗憾的是，目前对 VOC 尚无统一的定义。国内外各文献的报道也不一致，例如所谓 VOC 是指：蒸气压在 20℃ 时至少为 0.1mbar<sup>①</sup>；沸点在 1013.25mbar 时最高为 240℃<sup>[2]</sup>；蒸气压超过 70.91Pa 或沸点小于 260℃<sup>[3]</sup>；25℃ 时蒸气压为 13.33~50.66kPa 或沸点为 50~260℃<sup>[4]</sup>等。

按照世界卫生组织（WTO）的定义，挥发性有机化合物是按其沸点或由此产生的挥发性来分类（来源：Total volatile organic compounds, Substance fact sheet, Version 1.0, Department of Environment and Water Resources, 2007.9），即：

	沸点范围	
极易挥发性的有机化合物（VVOC）	<0℃ 至	50~100℃
挥发性有机化合物（VOC）	50~100℃ 至	250~260℃
半挥发性有机化合物（SVOC）	250~260℃ 至	380~500℃
含有机微粒物质的有机化合物（POM）		>380℃

实际上许多国家或地区对 VOC 的定义是按沸点和一定温度下的蒸气压数据来限定。

① 澳大利亚（来源：NPI Volatile organic compound definition and information, Version 2.6, 2009.3）在 25℃ 时，蒸气压 >2mmHg (0.27kPa)。

② 瑞士（来源：Verordnung ueber die Lenkungsabgabe auf fluechtigen organischen Verbindungen, 1997, 11.12）有机化合物在 1013.25mbar 时，最高沸点至 240℃。

③ 德国（来源：31. BlmschV, 2001.08.21, § 2. Abs. 11）有机化合物在 293.15K 时，蒸气压 ≥ 0.01kPa；或在应用范围内显示出相应的挥发性。

④ 欧盟（来源：Richtline 2004/42/EG）有机化合物在标准压力为 101.3kPa 时，其最高沸点为 250℃。

还有新的定义是：将 VOC 与光化学反应性联系起来，即在靠近地面处能生成 O<sub>3</sub> 的先导物质。

① 美国（来源：Code of Federal Regulation 40. Part 51.100 (S) US EPA-U. S. Environmental Protection Agency, FRKL-5466-9）VOC 是指：除一氧化

① 1bar=10<sup>5</sup>Pa。

碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物或碳酸盐以及碳酸铵外，凡在大气中参与光化学反应的任何碳化合物。同时还列出了那些具有微弱光化学反应活性的有机化合物，也不包括在 VOC 内，其中包括甲烷、乙烷、二氯甲烷等；所以在文献中经常见到所谓 NMVOC——非甲烷的 VOC。

② 我国《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(GB 11447—2007) 中对 VOC 下的定义是：在 20℃ 条件下，蒸气压大于或等于 0.01kPa，或者在特定条件下具有相应挥发性的全部有机化合物的总称。

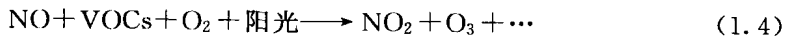
从广义来讲，任何液体或固体在常温常压下能自然挥发出来的有机化合物，均属 VOC。

为便于管理，将 VOC 进行科学分类是必要的。但对于 VOC 废气的净化而言，关键是要了解 VOC 在废气中的浓度、组成及特性，以便选择与此相适应的净化处理方案。

大气受 VOC 的污染，主要来自溶剂的生产和使用部门，大致占溶剂排放量的 80%；还有来自化工和医药生产过程、燃料油的运输和装卸过程、垃圾贮存（恶臭）过程、燃料燃烧过程、机动车和飞机排放的尾气等。来自固定场所的污染源，例如工厂的 VOC 废气排放，称为固定源；废气排放随位置而移动，例如机动车辆的尾气产生的 VOC 污染，则称为动源。本书只涉及固定源。

VOC 大多有毒性，严重危害人体健康；轻则刺激眼睛和呼吸系统，重则中毒；有些 VOC 可致癌、致畸、致突变。有些 VOC 如甲醛、苯、甲苯、二甲苯、氯乙烯、多环芳烃等这些人们熟知的有机化合物对人体健康极其有害。此外，有些 VOC 如氯氟烃 (CFCs) 和氢氯氟烃 (HCFCs) 对臭氧层有破坏作用，已受到世界的关注，而禁止使用。关于有机溶剂的毒性的分类可参阅附录 2。

此外，VOC 对大气的危害还在于它与  $\text{NO}_x$  在阳光下会产生光化学反应，在一定条件下生成臭氧、过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 和醛类等光化学烟雾而造成二次污染。VOC 的光化学反应是一系列复杂且同时发生的化学反应，可总括为如下的方程：



臭氧是光化学烟雾的主要贡献物，而醛类也由类似的反应生成：



式中，R 代表任意碳氢化合物。

光化学烟雾不仅能引起人体严重的呼吸障碍和造成呼吸系统疾病，而且植物的生长也会受到严重的危害。

此外，众所周知，VOC 是一种易燃、易爆的气体。

从 20 世纪 80 年代起，由于烃类物质，特别是氯化烃类物质对环境污染的不断加剧，以及对人类健康的严重危害，导致许多国家在空气净化方面出台了一系列法规，规定了更为严格的排放限值。在发达国家，例如德国，每年大约消耗 200 余万吨溶剂，而其中 2.5% 是氯化烃类物质；这类物质主要用于金属脱脂、化学清洗和

电子工业中。德国从1995年起已禁止在表面处理技术中使用氟化烃类物质，而从1993年起早已不再采用1,1,1-三氯乙烷；并规定：要求在申请溶剂时每年VOC的排放量减少25万吨，至2010年排放减少70%~80%<sup>[5~7]</sup>。日本每年消耗溶剂约185万吨，要求至2010年VOC的排放量比2000年削减30%<sup>[8]</sup>。

鉴于各国对VOC的排放控制愈来愈严格，许多工业生产部门对控制和削减VOC的排放方面已采取了许多措施，首先是所谓的“3R”策略，即：减量（Reduce），再利用（Reuse）和再循环（Recycle）；其次是对要排放的废气进行处理，即所谓“管子末端技术”（End of Pipe Technology），使排入大气的VOC含量符合法规所规定的限值。

人们习惯上把一个生产、加工过程中所产生的、而对生产过程已无用的气体统称为废气。但是，许多生产、加工过程中产生的VOC废气，主要是通过风机将挥发性有机化合物与空气一起吸出而排到大气中，即以空气作为载体的排风气或通风气。它与一般生产中排放的废气（也称过程气）不同的是：排放气体中有害物质的浓度极低，风量很大（主要是空气），有时很难回收利用。这种情况，一方面给人以错觉，以为VOC浓度已稀释得极低，对人体无害而被忽视，岂知全世界每年排入大气中的溶剂有千百万吨；另一方面，因为浓度低、风量大而增加了净化处理的难度。

按照国内文献中常用的术语，本书将含VOC的排风气也称其为废气、VOC废气、有机废气，这里不作严格区分；而废气中所含的有机物质，常称其为VOC、有机物、有害物质、污染物、可燃物，在文中也不作统一。

## 1.2 使用有机溶剂和排放VOC的部门

在含有机溶剂的加工生产中，通常用加热的方法将产品进行干燥，而溶剂则蒸发。这样排放的空气中就含有溶剂蒸气。此外，在处理溶剂和含溶剂的产品时，以及如洗涤过程均会继续产生溶剂的挥发。在涂装、电子、印刷、制鞋等行业中，常用通风方法将挥发出来的溶剂蒸气借空气带走。这种以空气作为载体、含有机溶剂的排放气，可按其种类、浓度和流量来选择相应的净化方法。伴随有溶剂挥发的一些生产或加工过程如表1.2所示。

表 1.2 使用各类溶剂的有关生产部门<sup>[9]</sup>

生 产 部 门	排 放 的 VOC
涂层、黏结等生产过程 例如：不干胶带、磁带、照相纸、自粘薄膜等 化学、医药、食品工业	汽油、甲苯、醇、酯、酮（环己酮、丁酮）、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、氯化烃、二甲苯、二噁烷 醇、脂肪族烃、芳香族烃、卤素碳氢化合物、酯、酮、醚、乙二醇醚、二氯甲烷
纤维生产 例如：醋酸纤维 黏胶纤维	丙酮、乙醇、酯 二硫化碳

续表

生产部门	排放的 VOC
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺(DMF)
人造革生产	酮、醇、乙二醚、酯、二甲基甲酰胺
胶卷生产	醇、酮、酯、二氯甲烷
涂漆工艺	
例如:纤维素薄膜	乙酸戊酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯
塑料薄膜	氯代甲烷、酮(丙酮,丁酮)
金属涂膜	丁醇、乙醇、四氢呋喃、甲苯、苯
硬板纸、纸箱	醋酸乙酯
化妆品	醇、酯
印刷	甲苯、二甲苯、庚烷、己烷
纺织印染	汽油
化学清洗	汽油、三氯乙烯、四氯代乙烯
密封板制造	汽油、甲苯、三氯乙烯
火药和炸药生产	醚、醇、苯
脱脂	
例如:金属部件、皮革、棉花	汽油、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷
装运、灌装站(储油罐通气口)	汽油、苯、甲苯、二甲苯

除上述例子外,例如在以下生产和加工过程中产生的挥发性有机化合物还有:

照相、凹版印刷——甲苯、乙酸乙酯、甲基乙基甲酮(MEK)

胶版印刷——醛、酮类

汽车涂装——阳离子电涂料、醛

制罐业——甲苯、二甲苯、MEK、甲基异丁基甲酮(MIBK)

铸造——苯酚、醛

涂布机——甲苯、乙酸乙酯、MEK、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)

食品——各种碳氢化合物、烤焦的气味及咖喱、酵母的气味

石化工业——丙烷、丙烯、CO

化学工业——甲醇、甲苯、醛

电子工业——酒精、苯乙烯

废水处理——氨、各种碳氢化合物

以上仅是很少的一些举例而已,还有许多诸如橡胶、胶片、涂膜、钢铁、半导体、火药、药品、墙纸、干洗、油脂、发酵、食品熏烤等生产和加工过程都会排放含有机的废气。这些有机废气都要经过净化并达到规定要求后才能排入大气。

文献[10]曾报道排放有害气体的部门及其所占的百分比。所统计的有害气体包括CO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、NMVOC(不包括甲烷的VOC)及CH<sub>4</sub>和固体颗粒。表1.3仅将各部门排放的有机挥发物所占百分比记述如下。

同样文献[11]也统计过每年排放约185万吨溶剂中,各个部门所占的百分比,见表1.4。

表 1.3 排放 VOC 的主要部门及所占比例

部 门	排放有害气体比例/%	
	NMVO C	CH <sub>4</sub>
工业过程和工业燃烧装置	3.4	4.1(电厂、热厂和交通三项总计)
电厂和供热厂	4.4	
城市交通运输	42.5	
其他交通运输	3.5	2.0(交通两项总计)
农业		50.5
燃料生产和配送	6.4	41.4
使用溶剂部门	38.7	
其他	1.1	2.0
总计排放/(10 <sup>6</sup> t/a)	3.00	3.55

表 1.4 排放 VOC 的行业及所占比例

固定源：		发送设施	3%
涂装	43%	加油站	8%
印刷	13%	其他	5%
石油化工	5%	总计	90%
清洗	5%	动源：	
橡胶用溶剂	3%	汽车	8%(特种汽车1%)
粘接剂	3%	其他	1%
贮存设施	2%	总计	10%

虽然上述这些统计数据并非普遍适用，它随具体情况、时间、地点而变。但由此大体可知：溶剂使用部门（涂装、印刷等）、交通运输部门（汽车、加油站等）和农业部门（主要是甲烷）所排放的 VOC 占绝大部分。一个工业化国家每年排入大气中的 VOC 数量达数百万吨之多。从全球看，各部门所排放 VOC 的总和将是一个惊人的数据。因此，VOC 的污染控制已刻不容缓。

### 1.3 VOC 废气的净化技术分类和 RTO 现状

VOC 的污染控制技术发展，很大程度上是与各个国家制定的环保政策密切相关。为保持空气的清洁，世界各国对 VOC 的排放都作了严格控制，规定了排放的界限值，而且越来越严格。解决 VOC 的污染问题，从根本上讲，是要提倡不用或少用有机溶剂，或者将溶剂回收再利用。对于前者，目前各国都在逐步实行有机溶剂减排的强制措施，以及开发无有机溶剂的涂料；对于后者，在以空气作为载体的 VOC 废气情况下，要将溶剂回收并循环再利用，在大多数情况下是有一定困难的。其原因是：风量太大、浓度过低，而且 VOC 往往不是单一组分，而是多组分，很难回收，或者要想达到能再利用的纯度，在经济上几乎无法承受。因此，在多数情况下，只好采用破坏方法，即将 VOC 转化为无害物质后再排入大气。对企业来讲，要实现环保，必须投资。因此，如何做到既环保（还要避免产生二次污染）又节能，而且经济合理，已成为当前有机废气净化技术的发展方向。

目前在有机废气的净化方面,已开发了许多方法,并且已在工业生产中获得成功应用。若按其原理,不外乎物理的、化学的、生物的净化方法,但也可如下来分类。

① 热力学方法 例如冷凝、吸收、吸附和膜分离等(吸附和吸收可以是化学的或物理的,故归入热力学范畴为佳)。

② 化学方法 例如燃烧法,即氧化法(直接燃烧、热力燃烧、催化燃烧、蓄热式热力燃烧)。

③ 生化方法(也称生物降解法或生物催化法) 例如生化过滤、生化洗涤和生化膜分离等。

就环保、经济而论,如果 VOC 的价值较高,而且有可能回收,则应尽可能将其回收再利用。因此,从这个意义上讲,有机废气的净化方法也可分为:

① 回收法 例如吸附分离法、冷凝法和膜分离法等;

② 转化法(也称破坏法) 将 VOC 转化为无害物质,即  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,例如燃烧法和生化法等。

迄今为止,在工业上已获得成功应用的有机废气净化方法主要有吸附法、吸收法、冷凝法、膜分离法、生化法、低温等离子体法、光催化氧化法和燃烧法。就燃烧法而言,可分为直接燃烧、热力燃烧和催化燃烧。废气中 VOC 的燃烧也产生热量,就热量的回收方法(或废气预热方法)而论,又可分为蓄热式热力焚烧(Regenerative Thermal Incineration)和带间壁式换热器的热力焚烧(Recuperative Thermal Incineration),前者所用的装置即为 RTO。在上述各种处理有机废气的方法中,目前应用最多的还是蓄热式热力燃烧方法,即用蓄热式热力氧化器或蓄热式催化氧化器(缩写 RTO 和 RCO,以下同)来处理 VOC 废气,而其中 RTO 用得更为广泛。据文献 [12] 报道,在净化含 VOC 废气的环保市场中,RTO、RCO 和生化法的市场占有份额分别为 70%、10% 和 15%。在欧美发达国家,RTO 和 RCO 已在整个 VOC 废气净化范围内起到主导地位,并已逐步替代经典的热力燃烧。当然,上述各种方法都有其优缺点,同时各有其最合适的应用场合;有时可单独使用,有时也可联合使用来达到在能耗、环保上最优和最经济的组合。

众所周知,蓄热炉(也称热风炉)很早以前已在化工、冶金等行业中用于空气的预热,以便充分利用生产过程排出烟气的热能。用 RTO 来处理有机废气就是在此基础上发展起来的。较早将 RTO 用于 VOC 废气的净化大致在 20 世纪 70 年代初(约 1972 年),由美国 Hamon Research-Cottrell 公司第一次将 RTO 引入市场<sup>[13,14]</sup>。当时用陶瓷材料作为蓄热体,最高的热效率也就在 80%~85% 之间。1978 年美国加利福尼亚州金属制品厂的漆包线生产线也是用 RTO 来处理含溶剂的排放废气<sup>[15]</sup>。之后,随着世界各国对 VOC 排放的严格控制和对排放允许限值的要求越来越严,因而涉及需要对排放 VOC 废气进行处理的领域也越来越宽,必须配备有机废气净化装置的企业自然不断增多。到 20 世纪 90 年代中期,特别在欧美发达国家,RTO 已经非常普遍地用于 VOC 废气的净化处理。采用 RTO,虽然一

次性投资较大,但其优点是:首先,它几乎可适应所有有机废气的处理,而且热效率极高,特别是当废气中有机物的浓度合适时,可不必添加辅助燃料而实现自供热操作,从而达到既节能、减排又能符合排放要求;其次,当废气浓度较高时还可回收热量,借以补偿或回收投资。此外,RTO的操作方便、可靠,很少需要维护。目前,典型的RTO已从两室、三室、五室发展到七室和多室装置,并已开发了许多不同类型的RTO装置,以满足各种需要,例如:单床式RTO和旋转式RTO。在切换阀(换向阀)方面也作了许多改进,提高了其密封性和快速性,并延长其使用寿命;也有用旋转式气体分配器切换气流方向来代替传统的切换阀,而不必使蓄热体旋转。RTO的装置规模已有从处理小气量到极大气量的系列。在2000年,当时称为欧洲最大的一套RTO装置是由LTG Mailaender, GmbH为英国一家墙纸生产厂设计的,用于处理印刷车间排出含有机溶剂和增塑剂的废气<sup>[7]</sup>,其处理风量为 $300000\text{Nm}^3/\text{h}$ ,两套、三室式,即当时的单套处理能力已达 $150000\text{Nm}^3/\text{h}$ 。目前RTO装置一般系列为 $5000\sim 80000\text{Nm}^3/\text{h}$ ,一套RTO装置的最大处理能力可达 $400000\sim 600000\text{Nm}^3/\text{h}$ 。根据有机废气中VOC的种类和组成,一般讲,当废气中VOC浓度达到 $2\sim 3\text{g}/\text{m}^3$ 时(视VOC的热值大小而定),即可实现自供热操作。若废气浓度达不到自热操作,但十分接近自热点的浓度时,则可在原料废气中补充一些燃料气而达到自供热操作所需浓度,但必须有防爆安全监控装置,以确保VOC浓度低于爆炸下限。如果废气中VOC浓度较高,则可以回收余热,例如:用于加热导热油或生产热水、蒸汽等,从而可以回收投资费用。

在RTO的设计方面,许多环保工程公司均已开发了相应的设计计算软件,以及对RTO的操作行为、流体力学和传热进行数值模拟和优化<sup>[16]</sup>。目前RTO装置大多采用模块组合式、集装箱式和预制件式的设计,以适应不同的气体处理量要求,并且可以在很短时间内在现场安装完毕。

此外,美国Thermatrix Inc.(现属Selas-Linde公司)还开发了填充陶瓷蓄热体的无火焰热力氧化装置(Flameless Thermal Oxidation, FTO)<sup>[17]</sup>。

为适应不同的气体处理量,节省风机电能消耗,风机采用变频控制。

在测定、监控VOC浓度方面,大多采用在线火焰电离检测器(FID)、红外检测器(IR)或光离子检测器(PID)。为确保RTO装置安全可靠地运转,目前RTO装置系统都采用可编程序控制器(PLC)进行监控。此外许多公司还开发了诸如:温度安全控制系统(Temperatur Safety System, TSS)、燃料安全系统(Fuel Safety System, FSS)来自动监控蓄热室、燃烧室和切换阀的温度,以及监控燃料的供给,并设置超温报警器。整个RTO装置系统可利用触摸式显示监控技术(Panelview)方便地进行实时监控和操作。

RTO装置中对热交换起到关键作用的是蓄热填充物,也称蓄热体,常用陶瓷材料做成。在陶瓷蓄热体方面,目前RTO中经常使用的基本上还是陶瓷散堆填料和陶瓷规整填料两大类。在散堆填料方面:最初采用化工中常见瓷球和陶瓷矩鞍环,而用得较多的是陶瓷矩鞍环。近代的陶瓷矩鞍环在开孔面积和气流流道的设计



方面均有很大改进,从而进一步防止了填料的相互叠套和降低气流通过填料床层时的压力损失,例如:美国 Koch Knight 公司开发的新型陶瓷矩鞍环填料 (Flex-eramic Saddles),其压降比传统的陶瓷矩鞍环可降低 20%;美国原 Norton 公司研制开发了陶瓷 Ty-Pak 填料,一种扁平的、类似 8 字形的填料,据称在相同效率情况下与原来矩鞍环相比,操作费用较低(压降较低),而且不易破碎。在规整填料方面,目前应用最多的还是陶瓷蜂窝填料 (Ceramic Honey Comb),因为无论在传热性能还是在流体力学性能方面均优于散堆填料。在同样条件下与散堆填料相比,采用陶瓷蜂窝填料作为蓄热体,可以大大降低压降,从而减少了操作费用;同时还可减小 RTO 装置的容积,因而降低了投资费用。除陶瓷蜂窝填料外,也有采用类似化工生产中常见的陶瓷波纹填料作为蓄热体,例如美国 Koch Knight 公司开发的陶瓷波纹填料 (Flexeramic Corrugated Structured Packing),据称这种蓄热体具有良好的气流分布性能,而且不像陶瓷蜂窝填料的孔是直通的,一旦一个孔道局部受堵,将殃及上、下整个通道。当然,陶瓷蜂窝填料也在不断改进,除了改变小孔形状和增强抗压强度外,例如为防止上述堵孔,将蜂窝柱的一个端面加工成圆弧凹面。除上述类型的蓄热体外,还有可整砌的小块蓄热体,例如美国 Saint-Gobain Nor Pro 公司开发的三角孔眼正六边形的蓄热体 (HexPak),因而也具有规整填料的优点。总的来讲,两种类型的蓄热体都在使用,但规整填料的价格比散堆填料贵好几倍;不过在正常情况下,一般的陶瓷散堆填料的使用寿命约为 5 年,而规整陶瓷蜂窝填料的寿命长达 10 年之久。

从目前 RTO 装置技术的进一步发展看,首先是力求减排(减少  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  的排放),这就要求改善燃烧器的设计(例如已开发低  $\text{NO}_x$  的燃烧器)和燃烧过程特别是对燃烧温度的控制,以及采用电加热来替代油/气燃料,借以避免添加辅助燃料燃烧和高温可能引起的二次污染;其次是研究如何提高气速、开发高效的蓄热体来缩小装置的容积,借以降低投资费用;改进气体的初始分布来提高蓄热体的有效利用率和传热效果;改进切换阀来延长其使用寿命;进一步开发对装置中诸参数的自动监测控制,借以提高操作的安全性和可靠性等方面,还有许多值得研究的问题。此外,对 RTO 装置进行数值计算和计算机模拟,可以预先了解过程的操作行为和优化装置的设计,并在某些方面可代替 RTO 的中间试验来节省费用。

有机废气的净化方法众多,各有所长;把两种方法合理地组合往往可以得到最佳的效果,例如:RTO 与吸附浓缩器的联合使用(特别是当风量太大时),以及在原有 RTO 装置的陶瓷蓄热体床层上再添加一层催化剂(采用要求不太高、不太敏感的催化剂)来降低操作温度,即便是反应温度只下降  $100^\circ\text{C}$  左右,也是合算的,应该值得推广的。

RTO 装置在工业中的应用已有近 40 年历史,一方面积累了许多经验,但另一方面也发现了不少问题,有些已经解决或有待改进。

(1) 烧尽系统 为防止有机废气中夹带的有机物液滴(如油漆)、高沸点碳氢化合物在蓄热体床层冷端的冷凝和积聚,并沉积在蓄热体表面上而造成床层堵塞,