

焦化行业 VOCs 排放特征与控制技术研究进展

胡江亮¹, 赵永¹, 王建成¹, 苗茂谦^{1,2}

(1. 太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 山西科灵催化净化技术发展有限公司, 山西 太原 030024)

摘要:挥发性有机化合物(VOCs)是空气污染物特别是PM_{2.5}和O₃的重要前驱物,不仅对环境造成破坏,也给人健康带来威胁。我国是最大的焦炭生产国,2018年全国焦炭产量4.38亿t,其生产过程中产生的污染物治理受到极大关注。经过近些年综合治理,污染物的治理已经从常规污染物逐渐过渡到非常规污染物,从有组织排放类(硫、氮化合物)污染治理过渡到无组织排放类(VOCs、NH₃)治理。因此,焦化行业VOCs作为无组织排放类非常规污染物的典型代表,进行其排放特征与治理集成技术研究具有重要意义。笔者详述了焦化生产过程中VOCs废气产生节点,指出化产回收和焦油加工是VOCs排放的重点工序;按产生原理和逸散形式对VOCs废气的排放方式进行了分类;进一步总结对比各工段的废气性质和排放总量计算方法,明确了焦化行业VOCs排放的四大特征:排放节点多、差异大、组分复杂、异味重。在研究排放特征的基础上,从有/无组织2方面,分析了各种治理技术在焦化行业应用的可能性和发展趋势,并给出选择污染控制最佳适用技术的依据;最后,以太钢焦化和陕西黑猫焦化VOCs治理技术为背景,介绍了2种VOCs治理技术在焦化厂的应用,同时深入分析了焦化行业VOCs排放特征,为制定基于改善空气质量为目标的焦化行业VOCs控制策略提供科学可靠的技术支撑。

关键词:煤焦化;挥发性有机物(VOCs);排放特征;控制技术

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)06-0024-08

Research progress on VOCs emission characteristics and control technology in coking industry

HU Jiangliang¹, ZHAO Yong¹, WANG Jiancheng¹, MIAO Maoqian^{1,2}

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Keling Catalytic Purification Technology Development Co., Ltd., Taiyuan 030024, China)

Abstract: Volatile organic compounds(VOCs) are important precursors of air pollutants, especially PM_{2.5} and O₃, which not only damage the environment, but also threaten human health. China is the largest country of producing coke and the coke output reached 438 million tons in 2018. Great attention has been paid to the treatment of pollutants produced in this production process. And after comprehensive treatment in recent years, the treatment of pollutants has gradually transitioned from conventional pollutants to unconventional pollutants, and from organized emissions(sulfur, nitrogen compounds) to unorganized emissions(VOCs, NH₃). Therefore, as a typical representative of unconventional pollutants in the coking industry, it is great significant to study the integration characteristics of their emission characteristics and treatment of VOCs. In this paper, the VOCs emission nodes in coking process were described in detail, and it was pointed out that the chemical recovery and tar processing are the key processes of VOCs emission. According to the principle of production and the form of emission, the emission modes of VOCs were classified. The exhaust gas properties and total emission calculation methods of each section were further summarized and compared, and the four characteristics of VOCs emission in coking industry were clarified; many emission

收稿日期:2019-10-09;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19100921

基金项目:NSFC-山西煤基低碳联合基金资助项目(U1710107);山西省应用基础研究面上青年基金资助项目(201801D221360)

作者简介:胡江亮(1984—),男,河南郑州人,博士研究生,研究方向为煤基气体污染物治理。E-mail:hujiangliang@tyut.edu.cn. 通信作者:苗茂谦,男,教授,研究方向为煤化工、煤焦化与气体净化技术的开发与应用。E-mail:miaomaqian@tyut.edu.cn

引用格式:胡江亮,赵永,王建成,等.焦化行业VOCs排放特征与控制技术研究进展[J].洁净煤技术,2019,25(6):24-31.

HU Jiangliang, ZHAO Yong, WANG Jiancheng, et al. Research progress on VOCs emission characteristics and control technology in coking industry[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(6): 24-31.



移动阅读

nodes, great difference, complex components, heavy odor. Based on the study of emission characteristics, the possibility and development trend of application of various treatment technologies in coking industry were analyzed from two aspects of with /without organization, and the basis for selecting the best applicable technology for pollution control was given. Finally, taking the VOCs treatment technologies of TISCO coking and Shaanxi Heimaocoking as examples, the two application of VOCs treatment technologies in coking plant were introduced and the VOCs emission characteristics of coking industry in depth were analyzed, which provided scientific and reliable technical support for the formulation of VOCs control strategy of coking industry based on improving air quality.

Key words: coking; volatile organic compounds; emission characteristics; control technology

0 引言

目前,全国尤其是山西地区以 $PM_{2.5}$ 、 O_3 污染为特征的复合型污染凸显,可挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)作为其重要的前驱物,污染治理工作已被列为国家“十三五”环保治理的重要任务之一。由于 VOCs 的危害,国家和地方出台了一系列法规,继 2010 年《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》首次将 VOCs 列为大气污染物之后,国家环境保护“十二五”和“十三五”规划、《大气污染防治行动计划》、《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》、《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822—2019)等发布,各地也相应出台了 VOCs 治理的方案和要求, VOCs 的排放与控制已成为气体污染物治理的重点^[1]。

焦化行业是一类重污染行业,与其他行业相比,焦化行业排放的废气中不仅常规污染物(如 SO_2 、

NO_x)的排放限值高,且非常规污染物挥发性有机污染物(VOCs)的成分复杂,含有多环芳烃及苯并芘类致癌物质。同时焦化生产过程具有排污环节多、无组织排放污染严重等特点,难以进行收集治理,已成为对区域环境质量造成重要影响的典型重污染行业,严重危害人类健康^[2]。目前,我国对焦化行业的 VOCs 治理正处于起步阶段,面临排放特征不清、管控技术参差不齐等难题。本文对焦化行业 VOCs 废气的排放特征和管控技术进行深入分析,同时对治理技术的应用状况和未来趋势作了梳理。

1 焦化行业 VOCs 排放特征

1.1 VOCs 废气排放节点

焦化生产单元复杂、设备种类繁多,整个工艺流程按照产品加工路线,可分为备煤、炼焦、化产回收和焦油加工等 4 部分,如图 1 所示。结合实际生产,由产污环节特征可知,除备煤外,其他各生产过程均有 VOCs 废气的排放。

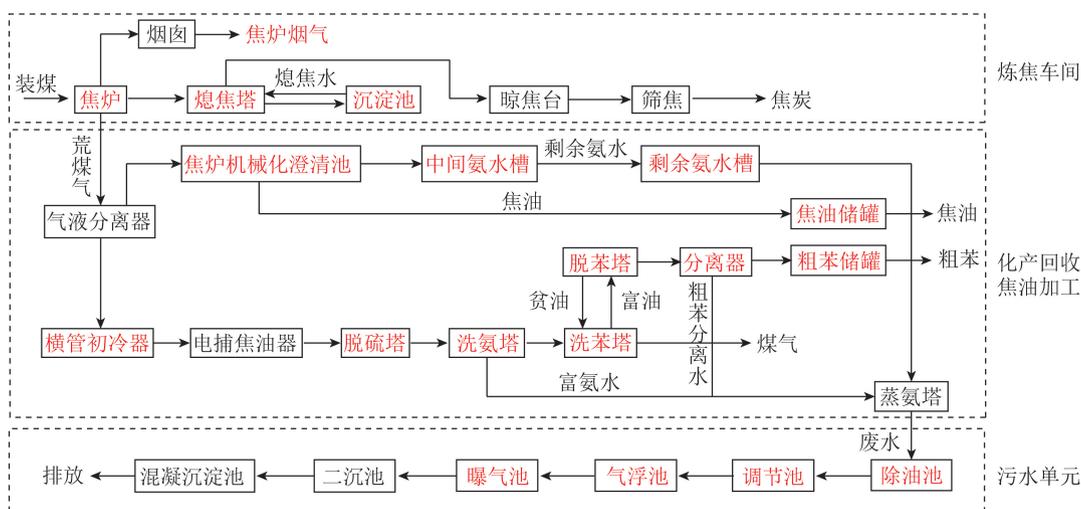


图 1 焦化工艺流程及产污节点

Fig.1 Diagram of coking process and pollution generating node

炼焦过程的 VOCs 排放源包括炉体持续无组织废气、装煤推焦的间歇荒煤气逸散废气和焦炉烟气。炉体废气主要涉及机、焦两侧炉门摘门和对门过程,炉门砖上的焦油渣高温遇空气燃烧不完全产生烟气,炉门刀边变形穿孔造成密封不严使烟气逸散;装

煤烟气主要涉及煤加入碳化室过程中从装煤口逸散的烟气;出焦烟气和熄焦烟气主要涉及炭化室炉门打开后散发出残余煤气和出焦时,焦炭从导焦槽落到熄焦车中产生的大量粉尘、烟气;焦炉烟气涉及焦炉烟道的排放气,但由于其几乎不含 VOCs 组分,其

排放的 VOCs 可忽略^[3]。随着焦炉密封性的提高和泄漏检测与修复(leak detection and repair, LDAR)技术的应用,焦炉炉体的无组织废气大量减少。因此,目前对于大多数焦炉,炼焦过程中 VOCs 主要排放节点为:炉门、装煤口和熄焦车等。

整个工艺过程中,除炼焦外,化产回收和焦油加工是产生 VOCs 最多的工段,尤其是在回收车间更为严重。回收区域涉及范围广,大致分为氨硫、粗苯、鼓风机冷凝、洗涤、精脱硫、储备站、油库等工段,其中粗苯、鼓风机冷凝、洗涤、油库都有槽体。粗苯段槽体有粗苯储槽、地下放空槽、贫油储槽、回流槽、粗苯中间槽、水封槽、冷凝液槽、油水分离器、控制分离器;冷鼓段槽体有焦油分离器、机械化氨水澄清槽、剩余氨水槽、焦油槽、废液槽、鼓风机水封槽、电捕水封槽、上下段冷凝液槽、初冷器水封槽、循环氨水槽;洗涤段槽体有泡沫槽、再生塔、喷淋液水封槽、水封槽、蒸氨废水槽、低位槽、熔硫釜退液冷却盒、熔硫釜、溶液循环槽、溶液事故槽、喷淋式饱和器满流槽、水封槽、结晶槽、地下放空槽、母液槽;油库槽体有粗苯储槽、焦油储槽、洗油储槽、地下放空槽和洗油卸车槽。槽体间采用管路连通,且密闭性较好,因此,各种槽体的气体排放口成为化产工段 VOCs 废气的

主要排放节点。

目前,为了实现工厂全区域 VOCs 治理,将焦化废水处理工段产生的 VOCs 废气也纳入焦化行业治理的范围,其产污节点主要为调节池和生化池。

从焦化生产工艺以及焦化生产中使用的原料和后序工段加工产品,焦化过程都极易产排 VOCs,排污环节多。通过梳理整个流程的排放节点,有助于了解 VOCs 废气的排放特征,对后期尾气收集点的合理布置具有重要的指导意义。

1.2 VOCs 废气排放方式

焦化行业 VOCs 废气排放方式的分类方法有:按产生原理可分为挥发排放、蒸发排放、液位波动排放和气体夹带排放^[4];按逸散形式可分为无组织排放和有组织排放 2 种^[5]。目前,有/无组织排放常作为研究者对 VOCs 废气排放方式的主流分类方法。从整个工艺流程看,除焦炉烟囱废气属于有组织排放方式外,VOCs 多以无组织排放形式存在。因此,对无组织废气的收集治理成为焦化行业 VOCs 治理的重点工作之一。

1.3 VOCs 废气组成

焦化各工段的废气性质差异较大,其排放特征见表 1。

表 1 焦化 VOCs 废气来源及特点^[6-8]

Table 1 Sources and characteristics of VOCs exhaust gas from coking

| VOCs 废气来源 | 排放特征 | 挥发气体成分 | 挥发气体含量/(mg·m ⁻³) |
|-----------|---------------------------------------|----------------------|---|
| 炼焦 | 焦炉顶 | 苯、甲苯、总苯系物、TVOC、非甲烷总烃 | 苯:0.17~0.30 甲苯:0.05~0.12 总苯系物:0.26~0.49 TVOC:0.67~1.24 非甲烷总烃:0.35~1.91 |
| | 装煤 | 苯 | 0.67~9.80 |
| | 出焦 熄焦 | 苯系物 苯系物 | 0.10~0.89 0.03~0.12 |
| 化产回收 | 冷鼓工段 | 氨气、硫化氢、苯族烃、萘、酚等 | |
| | 硫铵工段 | 氨和硫化氢及少量的 VOCs | |
| | 脱硫工段 | 脱硫液滴 | 苯并芘浓度: $5.56 \times 10^{-5} \sim 5.81 \times 10^{-5}$, 酚类: 0.08~1.07, 非甲烷总烃: 9.45~37 |
| | 脱苯工段 | 挥发苯族烃、非甲烷总烃 | |
| 罐区废气 | 流量小,浓度高 | 苯并芘、酚类、非甲烷总烃 | 苯: 20.1~589.0, 非甲烷总烃: 150 |
| 污水处理 | 废水中 VOCs 量变化较大、密闭后浓度增加、浓度低、臭气浓度高、气量较大 | 苯系物、硫化氢等有机、无机混合物 | |

1.4 VOCs 废气排放总量

国内外炼焦过程 VOCs 排放量的计算方法主要有:排放系数法、公式法、模型法,其中排放系数法应用最为广泛。由于焦化行业生产工艺复杂、设备繁多,极易发生“跑冒滴漏”现象;同时原料组分复杂

且易产生 VOCs,因此测算行业总体的排放量和排放因子较困难。

上海市工业企业挥发性有机物排放量通用计算方法中,将炼焦工艺归为溶剂加工类工艺,采用实测法、公式法或系数法估算工艺过程中各排污节点的

废气 VOCs 排放量。日本环境省公布的 VOCs 排放量计算方法中,炼焦行业 VOCs 排放量统计数据来源于钢铁行业协会,并以苯这一特征污染物的排放表征全体 VOCs 排放量。欧洲环境署和欧洲监测与评估计划合作出台的《大气污染物排放清单指南(2016 年版)》中,将炼焦工艺归入能源生产中的“固体燃料转化”类目,并给出了各类污染物无组织排放量的 3 级估算方法。美国国家环保局大气污染排放系数汇编文件将炼焦工艺归入冶金工业,对不同情况下焦炉的无组织排放计算方法予以了载明^[9-10]。目前国内外的无组织排放量计算方法仍存在较大差异,计算结果存在数量级差距。

综上,焦化行业 VOCs 排放特征为:① 排放节点多;② 差异大。不同工段组分种类、气体排放量、排放特征均存在差异;③ 组分复杂。芳香烃、氯代烃、烷烃、酚类、含氧类、氢气、氨气、含硫化合物、氰化物、无机气体及水蒸气等;④ 异味重。氨水、焦油、萘、酚、氰化物和硫化氢具有刺激性气味;⑤ 价值低。除罐区 VOCs 组分单一、浓度高外,其他 VOCs 废气均浓度低、组分繁多,不具有回收价值。

2 焦化行业 VOCs 排放控制技术

焦化行业是目前 VOCs 治理最为复杂的行业之一,目前,没有针对性的管控方案应用于焦化 VOCs 治理过程。因此,分析比较各种控制技术与焦化工艺的匹配性和实际运行的可行性,形成可用的技术选择依据。对确定最佳可行技术路线,获得适用于焦化行业 VOCs 管控的成套技术方案具有重要意义。

2.1 无组织控制技术与措施

焦化生产“跑冒滴漏”现象严重是导致 VOCs 大量排放的重要原因,因此,从源头削减和过程控制入

手,进行总量减排,是无组织 VOCs 废气排放控制的有效手段。加强设备的密闭密封性是最简单有效的方法。采用新型大型焦炉和加强炉体和炉门的密封性,同时推广应用泄漏检测与修复技术(LDAR)^[11],可大幅降低焦化炉体和设备管线的 VOCs 废气的无组织排放。对于无法避免的无组织 VOCs 废气,主要采用在 VOCs 源上方加罩收集,将无组织的废气变为有组织的废气。经多年的发展,我国焦炉炉体的密封性已大幅提高,但由于 VOCs 泄露节点较多、焦化设备体积庞大、收集效率低下等原因,导致收集技术的改善已成为无组织 VOCs 控制技术的难点。

2.2 有组织控制技术与措施

2.2.1 控制技术分类

VOCs 的控制技术分为预防性措施和控制性措施,以末端治理为主。总体来说,治理技术主要分为回收技术和销毁技术,以及 2 种技术的组合^[12-13],如图 2 所示。

回收技术主要是吸附、吸收、冷凝和膜分离技术,基本思路是通过物理方法,对排放的 VOCs 进行吸收、过滤、分离或富集,然后进行提纯等处理,再资源化循环利用。销毁技术包括燃烧(直接燃烧和催化氧化)、光催化氧化、生物氧化、低温等离子体及其集成的技术,主要是由化学或生化等反应,用热、光、电、催化剂和微生物把排放的 VOCs 分解转化为其他无毒无害的物质。

2.2.2 VOCs 控制技术对比

焦化 VOCs 治理方式目前可分为液体洗涤吸收法、洗涤燃烧法、直接燃烧法、活性炭吸附法、引入负压系统、等离子法、光解净化法等,各处理方式的利弊和适用范围见表 2。

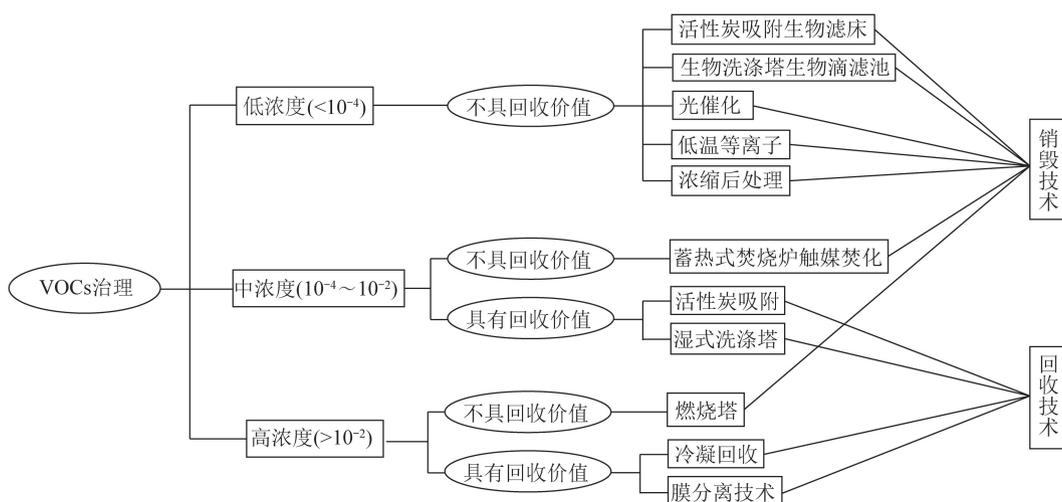


图 2 VOCs 控制技术分类

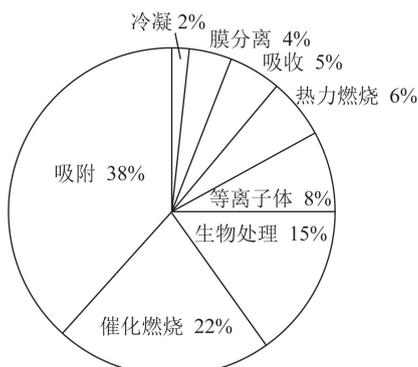
Fig.2 Diagram of VOCs control technologies classification

表2 焦化 VOCs 处理工艺对比
Table 2 Comparison of treatment process of VOCs exhaust gas from coking

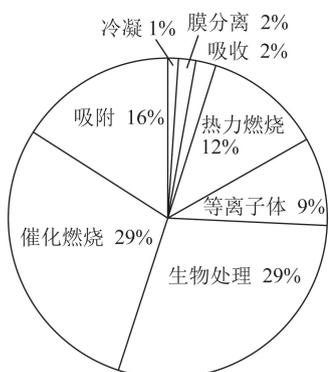
| 工艺类型特点 | 适宜净化的气体 | 净化效率/% | 使用寿命 | 投资费用 | 运行费用 | 安全指数 | 环保形势要求 | 其他 |
|-------------------|---|----------------|---------------------|------|------------------------|---------------------------------------|---|----|
| 引入负压系统 | 中小风量粗苯等密闭储槽所产废气。不适合开放式排放部位的收集,造成煤气系统含氧量升高,无法控制含氧量 | 收集率低,开口式设备无法收集 | 收集管道为碳钢,寿命5 a | 中等 | 不高 | 含氧量无法控制,会造成负压系统含氧量升高发生危险,同时影响下游甲醇、LNG | ① 较为落后的工艺,只适合收集少量苯储罐气体,收集率低;② 安全风险大,几乎很少应用 | |
| 各工段分散洗涤吸收法 | 超大风量常温有机废气适用于焦化产生有机废气 | 70~80 | 设备管道材质为PP材质,寿命2~3 a | 中低 | 相对较高 | 工艺成熟无安全风险 | ① 较为成熟的工艺,但工艺已落后,无法满足环保要求,尤其是酸洗、碱洗或水洗更无法满足环保要求;② 吸收液饱和后需人工及时更换;③ 有的无活性炭工艺 | |
| 多级洗涤吸收+活性炭吸附集中净化法 | 超大风量常温有机废气适用于焦化产生有机废气 | >90 | 设备为全不锈钢材质,寿命15 a以上 | 中低 | 较低 | 工艺成熟无安全风险 | ① 较为成熟工艺;② 无任何二次污染,吸收液全部回化产原系统;③ 活性炭更换频次低 | |
| 多级洗涤吸收+燃烧 | 超大风量常温有机废气适用于焦化产生有机废气 | >98 | 设备为不锈钢材质,寿命15 a以上 | 中低 | 较低 | 有机废气经过预处理后,含量均在远低于爆炸范围,无安全风险 | ① 较为成熟工艺;② 无任何二次污染,吸收液全部回化产原系统;③ 特别适应焦化生产工艺 | |
| 直接燃烧法(或RTO) | 大风量中高浓度含使催化毒物质废气适用;光电、制药等产生废气 | >90 | 设备正常工作达10 a以上 | 较高 | 需不间断的提供燃料维持燃烧,运行维护费用最高 | 危险系数高,不适合在化工区域使用 | ① 较为成熟工艺;② 废气浓度不高于4 000 mg/m ³ ;③ 废气浓度较低时运行能耗很高 | |
| 等离子法 | 小风量低浓度不含尘干燥的常温气,只适用于焊接烟气、污水池臭气等 | 40左右 | 只能在废气浓度及湿度极低情况下使用 | 中高等 | 系统用电量较大,且需要清灰,运行维护成本高 | 焦化有机废气为易燃易爆,会发生爆炸 | 目前还处在研究开发阶段,对易燃有机物处理性能的可靠性和稳定性不适合焦化行业 | |
| UV高效光解净化法 | 小风量低浓度不含尘干燥的废气,只适用于实验室、油烟等 | 50左右 | 高能紫外灯管寿命短。容易爆管,触电 | 中高等 | 系统用电量较大,且需要清灰,运行维护成本高 | 工艺不成熟,存在安全风险 | 目前还处在研究开发阶段,对易燃有机物处理性能的可靠性和稳定性不适合焦化行业 | |

综上可知,各治理技术各有优劣,采用单一技术难以成为最佳。因此,在焦化行业 VOCs 废气治理过程中,必须结合焦化行业治理有机废气的实践经验及现场位置,根据处理要求将各技术进行分级耦合,才能优化出理想的适用技术。

对国内外的 VOCs 控制技术应用比例进行统计比较,结果如图 3 所示。可知,国内外催化燃烧、吸附和生物处理是目前应用较多的 VOCs 处理技术,但市场占有率存在差异。生物处理技术在国际 VOCs 废气处理中得到广泛应用,而国内主要选择低成本的吸附技术^[14]。焦化行业 VOCs 废气情况复杂,各工段 VOCs 废气特性差异很大,应用比例高的技术未必是合适的选择。因此,如何经济、合理地选取适用的处理技术尚待研究。但目前为应对较严峻的大气污染形势,很多企业主动采用以吸附技术为主的治理工艺。而对于焦化行业 VOCs 的治理,单一技术很难达到国家要求的排放标准,因此,开展多控制技术的组合工艺研究成为关注热点。



(a) 国内



(b) 国际

图 3 VOCs 控制技术市场比例^[14]Fig.3 Diagram of VOCs control technologies market proportion^[14]

2.2.3 控制技术选择依据

VOCs 治理的难度在于有机物种类繁多,性质复杂,排放条件和适用的治理技术多样,VOCs 的排

放特征对处理技术选择有重要影响,要考虑废气中 VOCs 浓度、成分组成与物化性质、回收价值。在处理大流量、低浓度且没有回收价值的有机废气时,可选择浓缩吸附+蓄热式催化燃烧联合技术;在处理大流量、低浓度且有回收价值的有机废气,可选择吸附浓缩技术+冷凝回收技术联用;在处理高浓度有机废气时可选择冷凝+吸附技术、吸附浓缩+冷凝回收/燃烧技术等;在处理恶臭气体时可选择生物处理+光催化或低温等离子体技术。

除了考虑 VOCs 废气的排放特征外,还应综合考虑各技术本身的性能指标、建设和运行成本、执行的排放标准等,即技术性能、环境性能和经济性能。技术性能包括运行稳定性、技术复杂性、安全性及市场应用情况;环境性能涉及去除率、达标情况和产生的环境效益;经济性能包括一次投资、运行费用、使用寿命和资源化能力。在达标排放和保障安全的前提下,根据排放特征、技术特点和经济性,进行控制技术的合理选择,才能得到最优的综合性能。

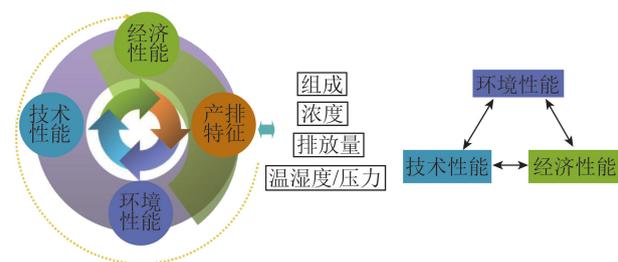


图 4 VOCs 控制技术选择依据

Fig.4 Diagram of basis for selecting VOCs control technology

根据焦化行业 VOCs 废气排放特征,关联各技术的环境性能、技术性能和经济性能,对焦化各工段的适用控制技术进行整理归纳,具体结果见表 3。

化产回收工段由于 VOCs 废气中含有酸、碱性气体,常采用预处理+多级洗涤吸收+吸附或燃烧(回炉燃烧)联合处理技术。目前,为了提高 VOCs 脱除效率、降低后续活性炭使用量,也有研究者提出在酸洗塔与活性炭塔之间的竖直或水平烟道上安装等离子反应器的新方案。而污水处理工段易产生臭气,采用吸附技术进行治理时吸附剂难以再生,治理成本高,因此常采用成本低的生物技术或等离子体技术等进行净化。

3 焦化行业 VOCs 排放控制及治理技术案例

目前,针对焦化行业的 VOCs 主要集中在化产回收工段,其治理技术主要有 2 种工艺路线,以太钢焦化和陕西黑猫焦化为例进行分析,如图 5 所示。

表3 焦化 VOCs 各工段适用控制技术

Table 3 Applicable control technologies for VOCs exhaust gas from each section of coking

| VOCs 产生环节 | 主要污染物 | 可用处理工艺 |
|-----------|--------------------------------|---------------------|
| 炼焦车间 | 烟尘、苯系物、氨、硫化氢、二氧化硫 | 除尘、洗涤 |
| 冷鼓工段 | 氨气、硫化氢、苯族烃、氰化氢 | 吸收法、燃烧法 |
| 化产回收 | 氨、硫化氢、非甲烷总烃 | 吸收法、生物法、燃烧法 |
| 脱硫工段 | 氨、硫化氢、非甲烷总烃 | 吸收法、生物法、燃烧法 |
| 脱苯工段 | 挥发苯族烃、非甲烷总烃 | 吸附回收法、冷凝回收法、燃烧法 |
| 焦油加工 | 各工段中间槽、反应器及装车点 苯并芘、酚类、萘类及蒽类 | 吸收法、洗涤、燃烧法 |
| 污水处理 | 调节池和生化池 苯系物、硫化氢等有机、无机混合物 | 吸收法、吸附法、等离子催化法、光催化法 |

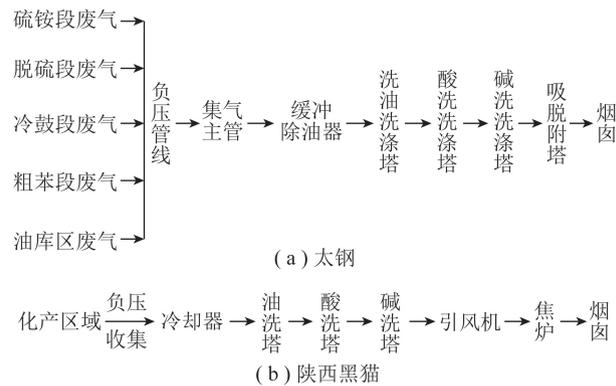


图5 太钢焦化和陕西黑猫焦化 VOCs 治理工艺流程

Fig.5 Technological process of VOCs treatment from Taiyuan Iron Steel (Group) Co., Ltd. Coking and Shaanxi Heimaocoking Co., Ltd.

太钢焦化化产区域内废气集中后进入主处理装置,经缓冲除油器后进入洗油洗涤塔,洗油塔采用新洗油对废气进行洗涤,在洗油洗涤塔内主要目的是去除大部分废气中的焦油、苯、萘等有机物,洗油洗涤塔中饱和和洗涤液排至机械化澄清槽;废气从洗油塔出来后进入酸洗塔进行洗涤,在酸洗塔内,废气中的 NH_3 被吸收液洗涤并与吸收液中的 H_2SO_4 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。酸洗塔内的吸收液排至硫铵段母液槽;废气从酸洗塔出来后,经过酸洗塔顶部二级除雾器后经集气管道进入碱洗塔,在碱洗塔内采用 NaOH 溶液吸收废气中的 H_2S 、 HCN ,碱洗塔内的吸收液排入机械化澄清槽;碱洗塔出来的废气进入吸

脱附塔,塔内采用柱状颗粒活性炭对废气进行过滤吸附,活性炭的主要目的是去除剩余的挥发性有机物(VOCs),废气与具有大表面的多孔活性炭接触,废气中的污染物被吸附分解,从而起到净化作用。该吸附器采用吸附脱附一体设备,当活性炭吸附饱和后,采用饱和蒸汽直接对活性炭进行脱附再生,再用热空气(风机鼓风经过蒸汽换热器)进行吹扫干燥;脱附的混合蒸汽通过冷凝后由泵打入机械化澄清槽。所有塔体和管道有蒸汽吹扫口及相应阀门。陕西黑猫焦化 VOCs 治理工艺流程与太钢焦化相似,只是经多次洗涤后的 VOCs 废气没有进行活性炭吸附,而是送至焦炉进行焚烧处理。

这2种工艺作为治理焦化 VOCs 废气的主流工艺,均采用负压收集、多级洗涤吸收的方法,较好地解决了 VOCs 废气收集困难的问题,实现了焦油、氨气和硫化氢的净化脱除,最后通过吸附或焚烧的方法,实现了 VOCs 连续达标排放。但各处理技术在应用过程中也存在一些亟待解决的难题。① 废气引入煤气负压系统。负压收集对于冷鼓机槽、硫铵、脱硫、油库装卸车台、提盐等开口式区域,无法进行收集。同时由于脱硫和硫铵气体进入负压系统,存在腐蚀风机设备和管道问题。但最大的问题是安全性,需严格限制废气中的氧含量,含氧超标时会产生爆炸的危险。目前,为确保废气中的氧含量不高于安全值,需要在废气总管上增加在线氧分析仪和紧急切断阀,并采用 DCS 自动控制连锁,同时采用源头分组氮封单元和负压控制两项措施从源头上控制氧气的进入^[15-16]。② 活性炭吸附。国内焦化洗苯工艺普遍采用洗油洗苯,洗苯塔后气体中含苯 $800\sim 1\,500\text{ mg/m}^3$,且仍有大量不能被吸收的复杂 VOCs 组分。经活性炭吸附后,即使活性对苯等 VOCs 吸附能力达到 80%,也很难排放达标。因此,提高洗油吸收性能,改善活性炭吸附性能成为目前的主要解决达标排放的手段。③ 焦炉焚烧。将多次洗涤后的 VOCs 废气送至焦炉焚烧,可将种类繁多的 VOCs 最终转化为二氧化碳和水,真正实现焦化 VOCs“零”排放。但在 VOCs 废气配送至焦炉时存在气量不稳定、部分有机物可能进入爆炸极限及增加硫氮含量等问题。因此,如何在不影响焦炉正常加热生产和控制硫氮化合物的前提下进行安全稳定焚烧,已成为工艺核心需要解决的难点。

从整体性能上,2种工艺流程均能实现 VOCs 的达标排放,配入焦炉焚烧法在经济性上比活性炭吸附法具有一定优势,但安全性上却略有不足。因此,如何选取,还需要结合工厂的实际状况和当地政府

政策进行合理设计。

4 结语与展望

自 20 世纪 60 年代,欧美等国家已开始对 VOCs 进行大规模治理,目前已形成覆盖所有重点行业的 VOCs 源成分谱数据库和管控技术方案。国内 VOCs 治理起步较晚,但也已从最初的局部刺激性含硫化物的脱除或回收有价值废气过渡到全过程 VOCs 管控,从单一技术处理过渡到组合技术的协同,从重点行业过渡到特殊行业。然而,作为 VOCs 的重要排放源——焦化行业却始终未受到重点关注。在 VOCs 治理过程中面临着诸多问题:① 全过程 VOCs 产生与排放点位、组分、浓度、排放量等数据不全、特征不清;② 适合焦化行业废气排放特征的 VOCs 净化工艺技术待完善和优化;③ 针对焦化行业生产过程排放 VOCs 的监管手段不足、政策针对性欠缺。因此,急需开展焦化 VOCs 全过程控制研究工作,并研究相应的管控方案。随着 VOCs 治理的深入开展,对适用 VOCs 处理技术的选择已取得共性规律的认识和标准的建立,但是由于实际工业生产中不同行业企业排放 VOCs 组成和特性存在较大差异,很难以一个规范和标准覆盖所有情况,尤其是生产过程复杂的焦化行业。因此系统研究动态排放特征、开发合理的 VOCs 废气分级耦合处理技术、突破 VOCs 全过程一体化管控,将成为未来综合治理煤焦化过程中 VOCs 治理的重点和热点。

参考文献 (References):

[1] 司雷霆,王浩,李瑞云,等. 我国 VOCs 污染治理政策及现状分析[J]. 内蒙古环境科学,2019,31(8):71-72,74.
SI Leiting, WANG Hao, LI Ruiyun, et al. Analysis of VOCs pollution control policy and current situation in China[J]. Inner Mongolia Environmental Sciences, 2019, 31(8): 71-72, 74.

[2] 侯金明. 焦化厂化产区域挥发性有机物治理现状[J]. 山东冶金,2019,41(2):47-49.
HOU Jinming. Treatment of volatile organic compounds in the chemical production area of coking plant[J]. Shandong Metallurgy, 2019, 41(2): 47-49.

[3] 刘驰,李洁,马勇光. 机械炼焦过程中废气的无组织排放研究[J]. 能源与环境,2017(6):8-9.
LIU Chi, LI Jie, MA Yongguang. Study on unorganized emission of exhaust gas in mechanical coking process[J]. Energy and Environment, 2017(6): 8-9.

[4] 卫晋刚. 浅谈焦化厂无组织排放尾气治理实例[J]. 山西化工, 2018, 38(5): 205-207, 210.
WEI Jingang. Treatment of unorganized exhaust gas in coking plant [J]. Shanxi Chemical Industry, 2018, 38(5): 205-207, 210.

[5] 靳大鹏,邹炎,邢宇,等. 焦化系统 VOCs 点位收集方式[J]. 当

代化工研究,2019(1):136-137.

- JIN Dapeng, ZOU Yan, XING Yu, et al. VOCs points collection mode of coking system[J]. Modern Chemical Research, 2019 (1): 136-137.
- [6] 付伟,白永玲. 焦炉煤气净化工序 VOCs 废气综合利用的探索 [J]. 燃料与化工, 2019, 50(1): 52-54.
FU Wei, BAI Yongling. Research of comprehensive utilization for VOCs in process of COG purification[J]. Fuel & Chemical Processes, 2019, 50(1): 52-54.
- [7] 成国庆. 河北省重点行业 VOCs 排放现状及减排潜力研究 [D]. 石家庄:河北科技大学,2016:19-20.
CHENG Guoqing. Study on VOCs emissions research present situation and the emission reduction potential of key industries in Hebei Province [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2016: 19-20.
- [8] RTI International. Emission Factor Documentation for AP-42: Chapter 12.2: Coke Production [R]. US: EPA, 2008: 14-24.
- [9] 范海波,丁蔚文,张钢锋. 炼焦过程中 VOCs 无组织排放的计算方法探讨[J]. 上海环境科学, 2018, 37(3): 103-108.
FAN Haibo, DING Shiwen, ZHANG Gangfeng. A case study on calculation methods for VOCs emission in coking process [J]. Shanghai Environmental Sciences, 2018, 37(3): 103-108.
- [10] 中国大气网. 炼焦过程中 VOCs 无组织排放的计算方法探讨 [EB/OL]. (2018-11-19) [2019-10-12]. <https://www.huanbao-world.com/a/vocs/59989.html>.
- [11] 乔莹. LDAR 技术在焦化企业中的应用[J]. 山西化工, 2018, 38(3): 138-140.
QIAO Ying. Application of LDAR technology in coking enterprises [J]. Shanxi Chemical Industry, 2018, 38(3): 138-140.
- [12] 王志伟,裴多斐,于丽平. VOCs 控制与处理技术综述[J]. 内蒙古环境科学, 2017, 29(1): 1-4.
WANG Zhiwei, PEI Duofei, YU Liping. A review of the control and treatment techniques of volatile organic compounds [J]. Inner Mongolia Environmental Sciences, 2017, 29(1): 1-4.
- [13] 李鑫. 焦化厂 VOCs 的治理与浅谈[J]. 天津冶金, 2018(5): 49-52.
LI Xin. Brief discussion on the treatment of VOCs in coking plant [J]. Tianjin Metallurgy, 2018(5): 49-52.
- [14] 席劲英,王灿,武俊良. 工业源挥发性有机物(VOCs)排放特征与控制技术[M]. 北京:中国环境出版社,2014:13.
XI Jinying, WANG Can, WU Junliang. Emission characteristics and control technology of VOCs from industrial sources [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014: 13.
- [15] 杨修才. 焦化厂负压煤气回收 VOCs 治理技术的探索研究 [J]. 区域治理, 2019(9): 59.
YANG Xiucan. Exploration and research on VOCs treatment technology for negative pressure gas recovery in coking plant [J]. Regional Governance, 2019(9): 59.
- [16] 何文伟,张树福,廖志强,等. 负压煤气系统回收 VOCs 放散气的技术探讨[J]. 燃料与化工, 2019, 50(2): 55-56, 64.
HE Wenwei, ZHANG Shufu, LIAO Zhiqiang, et al. Discussion of VOCs containing vent gas recovery under negative pressure system [J]. Fuel & Chemical Processes, 2019, 50(2): 55-56, 64.