

煤化工 VOCs 治理技术应用现状及展望

李 辉,王登辉,惠世恩

(西安交通大学 能源与动力工程学院,陕西 西安 710049)

摘要:煤化工涉及煤的气化、液化、炼焦以及低温干馏等化学工艺,是挥发性有机化合物(VOCs)的重点排放行业。随着我国 VOCs 减排的深入推进,煤化工 VOCs 废气的综合治理受到广泛关注。通过分析煤化工行业 VOCs 排放源及其排放特征,以及主流 VOCs 治理技术的优缺点,给出具有针对性的 VOCs 治理技术选择建议。针对煤制气、煤制焦行业 VOCs 主要排放源和排放特征的不同,分别给出 VOCs 治理技术选择建议。通过总结技术研究进展和工业实际应用情况,展望未来研究方向。目前,煤化工行业 VOCs 排放核算的技术体系(如经验系数的补充与调整、排放系数本地化更新等)不完善,检测制度不健全,检测数据可信度不足,导致核算结果存在较大误差,严重影响 VOCs 的精细化管控。由于缺乏统一且规范的行业标准,通常参照的《石化行业 VOCs 污染工作指南》并不完全适用于煤化工行业。无组织排放 VOCs 污染防治应从源头控制 VOCs 泄漏,优化生产技术和改进工艺装备,加强推广气体泄漏与检测(LADR)技术。末端 VOCs 治理需要综合考虑技术性能、环境性能和经济性能:有回收价值的 VOCs 废气优先考虑回收技术,回收价值较低或没有回收价值的废气宜采用销毁技术;单一末端治理技术难以有效实现 VOCs 的减排控制,采用组合技术治理 VOCs 可以达到更高的净化效率,有效减少二次污染、降低能耗。其中,适用范围广、经济效益较好的蓄热式催化氧化技术(RCO)已得到广泛应用,但其仍然受到催化剂性能的制约。近年来,越来越多组合末端治理技术被提出和应用,如吸附浓缩-催化燃烧、吸附浓缩-蓄热氧化-吸附、化学吸收-光催化-吸附、化学吸收-低温等离子-光催化等,但组合治理技术的反应机理及相互作用亟待更加深入的研究。煤化工企业更应该加强 VOCs 收集与净化、工艺与装备的精细一体化管控,构建源头控制与净化系统统筹监管技术体系,消除人为因素。

关键词: VOCs; 煤化工; 治理技术; 排放特征; 减排控制

中图分类号: X51 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2021)01-0144-11

Application status and prospects of coal chemical VOCs treatment technology

LI Hui, WANG Denghui, HUI Shien

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The coal chemical industry is a typical emission industry of volatile organic compounds(VOCs), involving chemical processes such as gasification, liquefaction, coking, and low-temperature pyrolysis. With the in-depth promotion of VOCs emission reduction action in China, the comprehensive treatment of VOCs exhaust gas from the coal chemical industry has been widely concerned. By analyzing the emission sources and emission characteristics of VOCs in the coal chemical industry and the advantages and disadvantages of mainstream VOCs treatment technologies, some targeted suggestions of VOCs treatment technology were given. According to the differences in the main emission sources and emission characteristics of VOCs in the coal-to-gas and coal-to-coking industries, suggestions on VOCs treatment technology were given respectively. By summarizing the technological research progress and the actual industrial application situation, the future research direction was prospected. At present, the technical system for VOCs emission accounting in the coal chemical industry is imperfect (such as the supplement and adjustment of experience coefficients, localized update of emission coefficients, etc.), the inspection

收稿日期: 2020-09-21; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.A20092101

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51906193); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2020JQ-039)

作者简介: 李 辉(1997—), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生, 研究方向为大气污染防治。E-mail: 508967660@qq.com。通讯

作者: 王登辉, 副教授, 研究方向为大气污染物生成与防治。E-mail: denghuiwang@163.com

引用格式: 李辉, 王登辉, 惠世恩. 煤化工 VOCs 治理技术应用现状及展望[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 144-154.

LI Hui, WANG Denghui, HUI Shien. Application status and prospects of coal chemical VOCs treatment technology [J].

Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 144-154.



移动阅读

system is imperfect, and the reliability of the test data is insufficient, leading to errors in the accounting results, which seriously affects the fine control of VOCs. Due to the lack of uniform and standardized industry standards, the commonly used "Guidelines for VOCs Pollution in the Petrochemical Industry" is not fully applicable to the coal chemical industry. By optimizing production technology, improving process equipment and strengthening the promotion of LADR technology, the prevention and control of fugitive emission of VOCs should be strictly controlled from the source. The technical performance, economic performance and environmental performance should be considered comprehensively in the treatment of end-point VOCs: VOCs exhaust with recycling value is given priority to use recycling treatment technology, and VOCs exhaust with low recycling value or no recycling value uses destruction treatment technology; single-end treatment technology is difficult to effectively reduce VOCs emissions, and combined technology can achieve higher purification efficiency, effectively reduce secondary pollution and reduce energy consumption. The widely used regenerative catalytic oxidation technology (RCO) has the advantages of strong applicability and good economic benefits, but it is still restricted by the performance of the catalyst. Recently, more and more combined treatment technologies have been proposed and applied, such as adsorption concentration-catalytic combustion, adsorption concentration-regenerative oxidation-adsorption, chemical absorption-photocatalysis-adsorption, chemical absorption-low temperature plasma-photocatalysis, etc. However, the reaction mechanism and interaction of combined governance technologies urgently require to be further studied. For VOCs collection and purification, treatment process, and equipment, coal chemical companies should strengthen fine integrated management, and build a technical system for source control and purification system overall supervision to eliminate human factors.

Key words: VOCs; coal chemical industry; treatment technology; emission characteristics; emission reduction control

0 引 言

VOCs (Volatile organic compounds) 被世界卫生组织 (WHO) 定义为: 标准压力 (101.325 kPa) 下熔点低于室温而沸点在 50~260 °C 的挥发性有机化合物。目前检测出来的 VOCs 有 300 多种, 其中 1/3 对人体有明显毒副作用, 可引发慢性中毒、内分泌失调, 损害肝脏和神经系统。VOCs 对环境的主要危害有: ① PM_{2.5} 和 O₃ 前体物和参与物; ② 能与 O₃ 等强氧化剂反应生成二次有机气溶胶, 是雾霾形成的前体物; ③ 与 SO₂、NO_x 等发生光化学反应形成光化学烟雾; ④ 几乎所有 VOCs 都能吸收红外线, 加剧全球变暖^[1-2]。近年来在《“十三五”生态环境保护规划》指导下, 我国 VOCs 总排放量略有下降, 但总量依然巨大, 2019 年 VOCs 排放总量约为 2 342 万 t, “十四五”期间将持续加强对 VOCs 排放控制, 要求总量下降 30% 左右^[3-4]。

由于我国“富煤缺油少气”的资源禀赋特点, 煤的清洁高效利用具有国家战略地位。煤化工是指用化学方法将煤炭转化为化学和能源行业中的基础原材料, 包括煤的气化、液化、炼焦以及低温干馏等化学工艺, 是 VOCs 的重点排放行业。煤气化是煤化工最关键的工艺, 炼焦是化学工业的重要组成部分^[5-6]。

煤化工大多产品需要后期合成, 产业链包含: 煤制烯烃、煤制油、煤制醇醚燃料、合成氨及焦化等, 合成还涉及一些不稳定因素 (氧化、焦化、碳化等), 产品组分成分复杂, 导致伴随工艺过程产生的 VOCs 废气种类繁多。煤化工 VOCs 安全高效控制与减排

事关全人类健康, 为此我国对石化行业 VOCs 进行综合整治, 严格建设项目环境准入。环保部门印发《石化行业挥发性有机物综合整治方案》, 废气 VOCs 特征污染物及排放限值如下: 甲醇、乙二醇、酚类、苯、甲苯分别为 50、50、4、20、15 mg/m³, VOCs 排放被严格要求。因此, 煤化工 VOCs 的防控减排势在必行。

1 煤化工 VOCs 排放特征及核算方法

1.1 煤化工 VOCs 排放特征

煤化工 VOCs 依据来源可分为有组织排放和无组织排放 2 类: 有组织排放即 VOCs 废气经过排气筒有规律的集中排放, 污染源易定位分析, 排放总量和排放特征可以测量核算, 治理相对容易; 无组织排放指生产过程中无密闭设备或密封措施不完善而导致有机物泄漏, 无组织排放 VOCs 不易收集, 排放量和排放时间具有不确定性, 是 VOCs 治理的重点和难点。相关数据表明, 煤化工行业中, 50% 以上 VOCs 排放为无组织排放^[7-8]。低温甲醇洗排气中含有大量挥发的甲醇, 同时伴随大量羰基硫、H₂S 等; 污水处理池逸散的 VOCs 主要有烷烃、烯烃、卤代烃、芳香烃、醇类和硫醚等 6 类 40 多种有机化合物。炼焦过程涉及湿法息焦、冷鼓、硫铵、脱硫、脱苯等工艺过程, 其散发的 VOCs 气体有苯系物、酚、氰、硫氧化物以及碳氢化合物等。

现代煤化工 VOCs 废气来源主要有设备动静密封点的泄漏、循环水冷却系统释放、有机液体储存与调和挥发损失、有机液体装卸挥发损失、废水运输及储存过程逸散、炉窑燃烧烟气排放、火炬燃烧烟气排

放、采样泄漏、事故状况下的废气排放等。国内典型煤化工 VOCs 排放源占比由高到低依次为:废水运输及储存过程逸散>循环冷却水释放>设备动静密封点泄漏>有机液体储存与调和挥发损失>炉窑燃烧烟气排放>有机液体装卸挥发损失。某烯烃企业 VOCs 污染源调查结果如图 1 所示,与传统石化企业 VOCs 主要以有机液体储存与调和挥发损失明显不同^[9-10]。

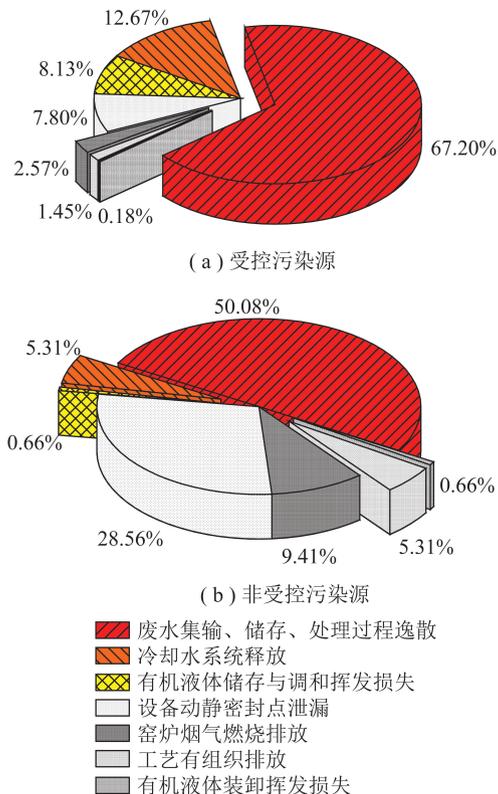


图 1 国内某烯烃企业 VOCs 污染源调查结果

Fig.1 Investigation results of VOCs pollution sources in a domestic olefin company

1.2 煤化工 VOCs 排放量核算

VOCs 排放量的准确核算是有效开展防控工作的前提,煤化工 VOCs 治理处于起步阶段,还未出台相关核算指南与规范,通常参照《石化行业 VOCs 污染工作指南》(以下简称《指南》)^[11],目前对煤化工领域 VOCs 排放量的核算研究不多。主流的核算方法按核算准确性依次为:实测法>类比监测法>物料衡算法>模型/公式法>排放系数法。针对同一源项排放量核算而言,排放量核算要求越精确,核算工作量越大,关键核算参数要求越多。

鲁君^[12]对典型石化企业 VOCs 排放量进行核算,研究表明,核算方法不同可能会造成数量级的核算结果差异,因此本地化调查和实测法是最可靠的核算方法。

Zhang 等^[13]用气相色谱法分析了焦化厂空气

样本中 VOCs,并通过 MIR 估算焦炭生产过程中 VOCs 的臭氧形成潜能(OFP)。研究表明,不同采样废气中 VOCs 浓度和 OFP 特性依次为:焦炉烟卤(87.1 mg/m³)>出焦(4 mg/m³)>装煤(3.3 mg/m³)>焦炉炉顶(1.1 mg/m³);焦炉烟卤 VOCs 废气烯烃占 66%,出焦和装煤 VOCs 废气中烷烃是主要成分,焦炉炉顶废气中烯烃和烷烃占比相当,约 30%。从测试结果来看,焦炉烟卤是焦化厂减少 VOCs 排放的关键源头,烯烃是关键减排物质。

Wei 等^[14]研究开发了一种逆扩散算法(IDM)用于对典型烯烃厂 VOCs 排放量核算。基于假定的源排放效率,先确定排放源效率与环境浓度之间的相关系数,再根据环境实测的 VOCs 浓度,估算出复杂工业来源的 VOCs 排放量。

基于国内没有较为准确核算煤液化装置的相关方程,韩丰磊等^[15]开展煤制油 VOCs 检测方法研究,分别得到了煤直接液化阀门和开口泄漏特异性相关方程,并考虑温度、压力、筛选值、移动距离等参数对相关方程的影响,在此基础上建立 BP 神经网络模型,得到了逼近实际泄漏量较好的相关函数。

目前煤化工企业在 VOCs 排放量核算方面主要存在以下问题:①源项识别不全及归类解析错误;②核算方法选择不恰当;③实测数据不全;④关键核算参数选择不当。因此,在针对煤化工 VOCs 核算规范出台前,企业应根据《指南》制定自行检测方案,开展有计划、长周期的检测,如强化完善 VOCs 管理台账记录、VOCs 管控信息平台建设。

煤化工 VOCs 总排放特征为:排放节点多、差异大、组分复杂。这导致常规治理工艺及环保材料不能完全适应煤化工 VOCs 废气物性,如选择性强的膜元件分离效果差,不适应活性炭吸附和脱附,低沸点黏性有机物(如萘)易冷凝堵塞换热器。当前煤化工行业 VOCs 核算工作的技术体系(包括检测方法、标准)不完善,导致核算结果存在较大误差,严重影响对 VOCs 的精细化管控。

2 VOCs 处理技术简介

2.1 泄漏检测与修复技术

泄漏检测与修复技术(Leak detection and repair, LDAR)常用于对无组织排放源进行定性、定量检测,实时监控易泄漏组件(输送管道、阀门、法兰、泵、压缩机等),及时发现泄漏并修复。对无组织 VOCs 排放源要做好密封工作,收集泄漏及逸散的气体同有组织排放 VOCs 一起进入末端处理系统,末端治理方面应根据排放特征选择排放要求与

经济性相适应的处理技术。

2.2 VOCs 末端治理技术分类

目前,常用的 VOCs 治理技术分为回收和销毁两类^[16]。回收技术指通过物理方法(改变温度、压力使用吸收剂或吸附剂、渗透膜等)分离回收 VOCs

气体中有价值的组分,包括吸收法、吸附法、冷凝法、膜分离法。销毁技术指通过化学和生物方法将 VOCs 分解为 CO₂、H₂O 等,包括氧化燃烧法、生物降解法、光催化法、等离子技术。常用 VOCs 气体处理技术见表 1。

表 1 常用 VOCs 气体处理技术原理和比较

Table 1 Principle and comparison of conventional VOCs gas treatment technology

| 处理技术 | 原理 | 优点 | 缺点 | 处理效率/% | |
|-------|--|---|---|---------------------------------------|---------|
| 吸收 | 采用低挥发液体作为吸收剂,利用 VOCs 各组分在吸收剂中溶解度的差异而净化废气 | 能适应废气流量、浓度波动;传质效率高、安全性高、能耗低 | 投资费用较大;产生废水造成二次污染;净化效率不高 | 一般可达 95% 以上 | |
| 回收技术 | 吸附 | 利用活性炭、分子筛、交换树脂、硅胶等吸附 VOCs | 不产生废水,不需辅助燃料,去除效率高,可以处理多组分气体 | 吸附剂用量大、投资高;吸附材料需定期更换 | 90~95 |
| | 冷凝 | 降温至 VOCs 各组分露点以下,使之液化分离 | 工艺简单,易操作,常作为废气净化的预处理工序 | 不适宜处理低浓度有机气体,对入口 VOCs 要求严格 | 50~85 |
| | 膜分离 | 借助载体空气和 VOCs 蒸汽不同的渗透能力 | 能耗小、回收率高、无二次污染 | 成本较高,膜稳定性较差,使用范围较窄 | 最高可达 97 |
| 氧化燃烧法 | 将 VOCs 与空气充分接触,在适当的温度下氧化分解 | 可处理高浓度 VOCs;可回收热能 | 处理温度高,能耗大,投资运行费用高;燃烧不充分,易产生有毒 VOCs 中间产物 | >95 | |
| 销毁技术 | 生物降解法 | 微生物利用 VOCs 作为碳源和能源进行生命代谢,将 VOCs 分解为 CO ₂ 、H ₂ O 等 | 投资低、能耗低、氧化完全 | 降解速度慢,生长环境要求高(对温度、湿度、变化敏感),对废气可生化性要求高 | 60~80 |
| | 光催化 | 光催化剂在紫外线照射下产生氧化还原能力将 VOCs 氧化为 CO ₂ 、H ₂ O 等 | 设备简单,维护方便,二次污染产生较少,适用范围广 | 占地面积大,气候影响大,工况变化影响大 | 80 左右 |
| | 等离子技术 | 利用离子、电子、激发态的原子、分子、自由基等活性物质将废气中的 VOCs 离解为小分子物质 | 高效便捷,适用于多种污染物,设备简单,占用空间较小 | 仅适用于处理中低浓度 VOCs,操作不当易产生安全隐患 | <50 |

对于组分复杂、有毒、有害、没有回收价值的 VOCs 废气,氧化燃烧技术是处理效率极高的末端治理方法,在石化行业被广泛应用。氧化燃烧技术对 VOCs 废气有良好的适应性,同时氧化过程会释

放废气的化学能,产生经济价值。根据燃烧温度不同,氧化燃烧技术可分为 3 类:直接燃烧(DTO)、蓄热式燃烧(RTO)和蓄热式催化燃烧(RCO),3 种氧化燃烧 VOCs 废气技术的比较分析见表 2。

表 2 氧化燃烧 VOCs 废气技术比较分析

Table 2 Comparative analysis of oxidative combustion VOCs waste gas technology

| 氧化燃烧技术 | 反应温度/℃ | 优点 | 缺点 | 处理效率/% | 热回收率/% |
|----------------|---------|------------------------------------|-------------------|--------|--------|
| 直燃式氧化技术(DTO) | 700~800 | 运行稳定、操作简单、成本低、易控 | 不适用于低浓度、流量大的废气处理 | ≥95 | 40~70 |
| 蓄热式氧化技术(RTO) | ≥800 | 热回收率高,操作弹性大,能适应 VOCs 组成和浓度波动,净化效率高 | 投资费用高、容积大、二次污染严重 | ≥98 | 95~98 |
| 蓄热式催化氧化技术(RCO) | 340 左右 | 热回收率高,设备紧凑,NO _x 等二次污染低 | 稳定性差、催化剂成本高、催化剂失活 | ≥95 | 95~98 |

RTO 具有更高的热回收效率,更能适应 VOCs

组成和浓度波动,是目前国内外应用最广泛的 VOCs

氧化技术。Chou^[17]等在750~950℃反应温度下研究了二甲基甲酰胺(DMF)与甲基乙基酮(MEK)混合燃烧气流中氮氧化物形成特征,研究发现:当RTO炉中只通入MEK时,没有NO_x生成;只通入DMF时,DMF氧化脱除率高于96%,且氧化脱除率随DMF进口浓度的增加而增加,NO_x(生成)/DMF(N氧化脱除)比值从0.76升至1.05;同时通入MEK和DMF时,DMF脱除效率随进口MEK/DMF比值的增加而增加,NO_x生成率在0.75~0.96。在燃烧数值模拟方面,Abanto等^[18]采用CFD模拟控制RTO中稳态流场,为RTO设计提供理论指导。Frigerio等^[19]建立两相流动力模型,可较精确地预测有机物氧化处理率以及床内燃料的燃点。

RCO是一种处理低浓度有机废气的组合方法,优质催化剂的研发是RCO技术的关键。目前工业中主流的RCO催化剂多为负载型贵金属催化剂,是将金、银和铂族(铂、钨、钨、钨、钨)等贵金属元素作为活性组分均匀分散于载体上。贵金属催化剂具有良好的氧化性能,但其受成本和使用寿命的限制。为了找到可代替的优质催化剂,学者进行了广泛研究,发现过渡金属氧化物对VOCs催化燃烧具有媲美贵金属催化剂的良好催化活性,且经济性良好,是未来催化剂研究和开发的主流方向。Yang等^[20]在高岭土型纳基沸石晶体(KL-NY)上负载氧化锰并掺杂Ce,发现在260℃时能完全氧化低浓度苯。Zhao等^[21]制备了层状核壳Al₂O₃@Pd-CoAlO微球用于甲苯的催化燃烧,相比于无Al₂O₃核芯的Pd-CoAlO纳米微球,显示出更优异的催化性能,原因是Al₂O₃上的二维层状双金属氢氧化物能提高金属的分散度,并使Pd-CoAlO与Al₂O₃载体之间产生强烈的相互作用。在过渡金属氧化物催化剂中加入碱金属制备钙钛矿催化剂也是当前研究的热点。Zhu等^[22]在氧化乙酸乙酯的研究中制备了La_{0.8}M_{0.2}MnO₃(M=Ba, Ca, Ce, Mg和Sr)系列钙钛矿,研究显示,Ce和Sr元素掺杂的钙钛矿活性显著高于其他掺杂型钙钛矿,原因是这2种催化剂表面化学吸附氧浓度较高。Chang等^[23]研究了晶格氧迁徙对La-Fe基钙钛矿催化氧化甲烷活性的影响,研究表明,Sr和Co的掺杂可以增强晶格氧的迁徙,提高催化氧化活性。Yeo等^[24]采用稀土元素(La、Ce、Gd)和碱金属(Mg、Ba、Ca)制备的钙钛矿催化剂表面不易出现硫沉积,原因是表面S元素易被氧化清除,该学者还发现贵金属(Ru、Pt、Pd)和过渡金属(Cu、Co、Fe)的掺杂可提高抗硫性能。目前对VOCs废气催化燃烧的研究主要集中在对催化剂性能提高

的探索,由于试验条件限制,大多研究都针对单一污染物,在治理成分复杂的煤化工VOCs废气方面仍有许多技术瓶颈,如一种催化剂难以同时具有良好的催化活性、抗毒性、稳定性。

2.3 VOCs处理技术适用情况

根据目前工业实际应用分析,吸收、膜分离法适用于中高风量、中低浓度VOCs废气的回收处理;吸附法适用于大风量、低浓度VOCs废气回收处理;冷凝法适用于低风量、高浓度VOCs废气回收处理;生物降解法对VOCs成分的可生化性要求较高,菌落对有机物成分具有较强的选择性,需根据实际排放VOCs废气组分和浓度培养特定菌落;氧化燃烧技术适应性较好,大风量、高浓度、热值较高、组分复杂、有毒的VOCs废气可以优先考虑;光催化和低温等离子技术法都适用于低浓度小气量场合,但光催化占地面积大,受气候影响较大。

回收技术一般属于物理过程,净化效率一般较低,很少单独使用。当VOCs有回收价值时,可结合回收技术联合治理,如冷凝+吸附/吸收、膜分离+吸附/吸收等。销毁技术一般属于化学过程,对VOCs成分适应性较广,当VOCs没有回收价值、种类复杂,可以选用此类技术。相比于单一治理技术,组合末端治理技术具有净化效率高、能耗低等优势。吸附+洗涤吸收+光催化、吸附浓缩+催化燃烧+吸附、吸附浓缩+蓄热氧化+吸附、洗涤吸收+低温等离子+光催化等组合技术是当前研究的热点,其中吸附浓缩+催化燃烧+吸附技术已取得广泛应用^[25]。

3 煤制气企业VOCs治理

3.1 罐区VOCs废气治理

罐区VOCs大多为无组织排放,回收难度大,罐区VOCs治理的方式及技术选择上应综合考虑环境效益和经济效益。

甲醇罐区废气一般气量较小,且VOCs多为易溶于水的醇类,具有回收价值,可选用吸收法。再生水作为吸收剂,吸收到一定浓度后将含甲醇污水送回粗甲醇中间罐或直接送入甲醇精馏塔回收甲醇。通常在水洗塔前增加碱洗塔,除去废气中的恶臭气体。对于苯类储罐或焦油类储罐,废气为苯系物和焦油类物质(常温为液态,且黏度较大),采用回收技术很难达到理想的处理效果,推荐使用高温氧化技术,以避免此类有机物的冷凝。根据其他行业经验,采用等离子技术和光催化技术运行一段时间后在处理装置前端产生油状物质,达不到处理效果^[26-27]。

延长油田勘探公司一厂甲醇回收采用水吸收+

冷凝+精馏,甲醇废气处理流程如图 2 所示^[28]。现场试验表明,预处理药剂选用和给量、甲醇污水浓度直接影响甲醇回收率,甚至导致换热器/精馏塔塔板结垢。

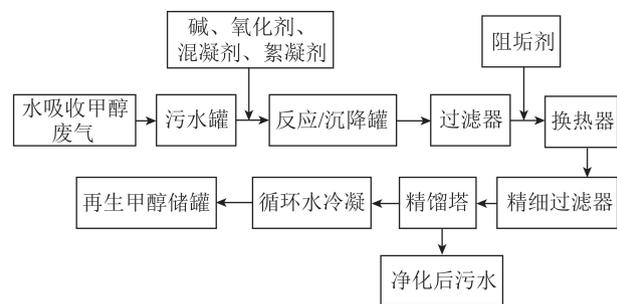


图 2 甲醇废气处理流程

Fig.2 Methanol waste gas treatment process

刘春平^[29]用 Aspen Plus 软件对不同浓度石化罐区 VOCs 废气使用吸收、冷凝、膜分离 3 种工艺及其组合工艺的处理效果进行模拟,计算结果与工程实际数据接近。研究表明,高浓度尾气经两级耦合处理,VOCs 去除率可以达到排放要求,中低浓度废气需要更深度处理,表明采用 Aspen Plus 评价罐区 VOCs 废气工艺流程具有一定可靠性。

3.2 低温甲醇洗排气治理

低温甲醇洗排气有以下特点:①气量大,VOCs 废气可燃组分浓度适中;②VOCs 废气主要成分为甲烷等低碳烃,沸点很低,均难溶于水,化学性质稳定,不易被强酸、碱吸收,回收价值不大;③CO₂含量高,且含 H₂S 气体^[30-31]。根据 GB 37822—2019《挥发性有机物无组织控制标准》,需将尾气中的甲醇、硫化氢体积分数分别降至 $<35 \times 10^{-6}$ 、 $<3.3 \times 10^{-6}$ 。冷凝法、吸附法、吸收法、膜分离法、生物法显然都不适用,低温甲醇洗废气量大,故不宜选用光催化、等离子技术和直燃式氧化技术。催化燃烧法可以满足技术要求,但废气中含有硫会导致催化剂不可逆失活,因此选用 RTO 较宜。

马剑飞等^[32]用 4 套烟气反吹式 RTO 装置对煤制气低温甲醇洗排气中的 VOCs 进行脱除,补充 42.1 万 Nm³/h (标准状况下的体积流量)空气,在 800 °C 下对有机物进行深度氧化,大部分烟气在蓄热室放热后直接排放,少部分烟气引入废气锅炉。非甲烷总烃脱除率达到 95% 以上,并附带产生 50 t/h 的 1.3 MPa 水蒸气,提高 VOCs 脱除装置的经济性。姜成旭等^[33]分析甲醇低温洗排气的排放特征,得出 RTO 是最适合治理 CO₂ 尾气 VOCs 的技术。讨论 CO₂ 抑制燃烧的特性对 RTO 治理低温甲醇洗 VOCs 排气的影 响,指出补充空气量不能以常规氧含量计算。新疆某煤制气项目的低温甲醇洗 VOCs 排气经 RTO 处理后,排放尾气中非甲烷总烃 (NMHC) 低于 120 mg/m³、甲醇低于 50 mg/m³,实现达标排放^[34]。大唐阜新煤制气项目^[35]低温甲醇洗废气采用 RTO 处理,热效率>95%,净化率>99%,实现达标排放,且对废气中的富余热量回收,生产蒸汽。河南心连心化学工业集团有限公司合成氨联醇项目中^[36],在 H₂S 浓缩塔后段增加多级冷却低温分离罐,低温冷凝回收甲醇洗排气中夹带的甲醇,回收甲醇纯度为 99.5% 以上,同时实现尾气中 VOCs 达标排放。

3.3 污水池废气治理技术选择

污水池 VOCs 废气一般具有排量小、成分复杂、回收价值较低、含有恶臭及腐蚀性气体等特点。氧化燃烧法的优势在于经过高温氧化处理后的废气,异味污染物处理彻底,末端再增设活性炭吸附处理,去除率一般可达 98% 以上。污水池废气浓度低、热值较低,因此高温燃烧需要消耗燃料,运行费用高;且废气和燃料的燃烧会产生 SO₂、NO_x、颗粒物等大气污染物,需要增加碱洗和水洗设备。若单独采用光催化技术或等离子技术很难达到理想的处理效果,能耗很大;污水池 VOCs 废气处理常用的组合末端治理技术见表 3。

表 3 4 种污水池 VOCs 废气组合治理技术比较

Table 3 Comparison of combined treatment technologies for VOCs waste gas from sewage ponds

| 治理技术 | 优点 | 缺点 | 脱除率/% |
|-----------------------|----------------------------------|--|-------|
| 高温燃烧蓄热氧化(RTO)+活性炭吸附 | 工艺简单,流程短;脱除率高 | 需要消耗燃料,运行费用高;产生 SO ₂ 、NO _x 、颗粒物等二次污染 | ≥98 |
| 化学洗涤吸收+光催化氧化+活性炭吸附 | 适合于处理大气量、中高浓度的废气;脱除率较高,工艺稳定,启停方便 | 化学洗涤预处理,会产生一定的二次污染;催化剂昂贵,运行费用高 | ≥95 |
| 生物降解+活性炭吸附 | 适用于大气量的废气治理;运行成本低,管理较方便 | 不能处理高温、生物毒性大的废气;处理效率较低;废气需要具有可生化性;难以兼容多组分废气 | 约 85 |
| 化学洗涤吸收+低温等离子体技术+活性炭吸附 | 工艺稳定、占地面积小、去除率高、启停方便,适合范围较广,操作方便 | 化学洗涤预处理,会产生一定的二次污染;高压电耗能;初始投资较高 | ≥95 |

通过比较几种处理方式可知,热值较高、成分复杂、浓度较高的 VOCs 废气宜选用高温燃烧蓄热氧化(RTO)+活性炭吸附治理技术,废气进入脱硫反应器后再进入燃烧反应器,可有效减少 SO₂二次污染;热值较低、浓度较低、排放量小、含有恶臭气体的 VOCs 废气宜选用“化学洗涤吸收+光催化氧化+活性炭吸附”或“化学洗涤吸收+低温等离子体技术+活性炭吸附”;浓度较低、排放量小、成分简单、可生化性好的 VOCs 废气可选用“生物净化+活性炭吸附”治理技术。

山西潞安高硫煤清洁利用示范项目的污水池含有成分复杂的恶臭气体、无机废气和油脂类。该厂采用生物滴滤净化工艺+活性炭吸附技术除臭工艺处理废气,用真空泵使吸附在活性炭上的废气脱附,并送入冷凝装置回收活性炭上有回收价值的有机组分,经检测该处理方式能实现污水池废气达标排放^[37]。生物滤池在去除臭气及 VOCs 方面表现出优越的经济性,具有良好的应用前景。研究表明,生物净化技术起主导作用的是滤料的吸附/吸收净化和生物降解净化,臭气去除率随滤料含水率、空床停留时间(EBRT)的增加而提高^[38-40]。

Saber 等^[41]在加州某炼焦厂污水和中央污水处理厂测定了 43 种 VOCs(包括 15 种酚、18 种多环芳烃 PAHs、6 种苯系物 BTEX 和其他 4 种化合物)。研究发现:生物降解是去除苯酚的主要机理,去除率为 94.1%~99.9%;处理氯化苯酚和 PAHs 主要通过吸附到活性污泥中而被去除,去除率为 60.2%~75.9%;空气汽提是去除 BTEX 的主要机理,去除率为 59.8%~73.8%。

上海某石化企业将储罐和污水池排气收集,末端治理采用低温采油吸收+碱液脱硫+蓄热氧化组合工艺^[42]。混合气体在总烃均化罐内混合、均化,

送入 RTO 反应器中氧化处理,整体流程如图 3 所示。净化气中非甲烷总烃(NMHC)、SO₂、NO_x 排放浓度分别低于 10、25、25 mg/m³,实现达标排放。

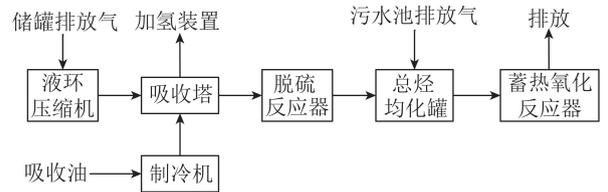


图3 储罐、污水池 VOCs 废气综合治理流程

Fig.3 Comprehensive treatment process of VOCs waste gas from storage tanks and sewage ponds

罐区无组织 VOCs 治理应从优化罐型、优化罐体设计等源头控制着手,结合高效的末端处理措施,实现废气达标排放。低温甲醇洗排气回收价值不大,一般采用氧化燃烧技术,RCO 的燃烧温度低于 RTO,导致操作成本低于 RTO,若能开发高抗硫催化剂,RCO 将具有更优越的经济性。与其他技术相比,生物净化技术处理污水厂恶臭气体具有处理气量大、运行和维护成本低的优势,在满足排放要求的前提下,应当优先考虑^[43]。

4 煤制焦企业 VOCs 治理

4.1 煤制焦 VOCs 废气来源及排放特征

焦化行业 VOCs 以无组织排放为主,来源非常广泛,种类繁多,毒性大,对环境产生严重污染。煤制焦行业 VOCs 主要排放源在化产回收区和污水处理区。化产回收区包含冷鼓工段、脱硫工段、硫铵工段和脱苯工段,是整个工艺产生 VOCs 最多的区域,焦化 VOCs 废气排放特征和组分见表 4。不同工段特征污染物组分、浓度和排放温度均有所差异,煤制焦行业 VOCs 排放有五大特征:排放节点多、差异大、组分复杂、异味重、回收价值低,因此焦化各工段 VOCs 废气都可采用销毁技术^[44]。

表 4 焦化 VOCs 废气排放特征和处理工艺

Table 4 VOCs emission characteristics and treatment process of coking plant

| 工段 | 排放特征 | 废气组分 | 可用处理工艺 |
|--------|--------------------------------------|-----------------|---------------------|
| 冷鼓工段 | 浓度低,温度较高,排气连续、稳定 | 氨气、硫化氢、苯系物、萘、酚等 | 吸收法、燃烧法 |
| 脱硫工段 | 浓度低,常温,风量大,排气连续、稳定 | 氨气、硫化氢、脱硫液滴 | 吸收法、生物法、燃烧法 |
| 硫铵工段 | 浓度低,风量大 | 氨、硫化氢和少量 VOCs | 吸收法、生物法、燃烧法 |
| 脱苯工段 | 浓度高,气量波动大,常温,挥发性强,气味大,易燃易爆,是焦化主要污染部位 | 主要为苯系物、重苯、非甲烷总烃 | 吸附回收法、冷凝回收法、燃烧法 |
| 污水处理工段 | 浓度低,臭气浓度高,常温,气量较大,排气连续、稳定 | 苯系物、硫化氢、氨、无机混合物 | 吸收法、吸附法、低温等离子法、光催化法 |

4.2 焦化企业废气治理

相较于常规的回收销毁技术,焦化化产回收区 VOCs 放散气的治理可利用初冷器前煤气总管的负压回收装置槽罐放散气,使焦化槽体的尾气经初冷器前负压系统吸收、洗涤,此工艺流程称为负压煤气净化系统。该系统最大程度将无组织排放 VOCs 转化为有组织排放 VOCs,工艺简单,运行成本低,因此负压煤气净化系统是焦化工艺化产回收必不可少、优先考虑的环节。不具备回收条件的 VOCs 放散气通常考虑引入焦炉燃烧回收热量。冷鼓、脱硫、脱氨工段排气浓度低,回收价值较低,可直接作为助燃风引入焦炉,既能回收热量又能氧化分解废气。脱苯工段及苯储槽、装车等 VOCs 逸散气易回收,具有回收价值,因此可引入煤气负压系统或采取吸附/冷凝回收工艺。

与煤制气有所不同,焦化厂污水处理区域废气中含有更多苯系物、氨和硫化氢,直接采用 RTO 法或低温等离子技术会产生大量 SO_2 、 NO_x 等二次污染,不满足排放要求;直接采用 RCO 或光催化法会增加催化剂失活频率,酸碱物质会破坏微生物菌群并腐蚀填料。焦化厂污水治理需首先对污水处理工段设施设备进行加盖密封,逸散气体经收集汇总后送入酸洗塔、碱洗塔去除可溶性酸碱气体。临涣焦化股份有限公司一期工程为满足环保新要求对鼓冷区域 VOCs 治理进行技术升级改造。考察该厂鼓冷段排放特征:组分复杂(主要含 H_2S 、氨、苯、非甲烷总烃)、废气量大(约 $10\,000\text{ m}^3/\text{h}$),末端治理采用碱洗+油洗+酸洗+低温等离子综合技术,最终实现达标排放。

内蒙古某焦化厂对机械刮渣槽排气筒处放散口采用“冷凝+精细分离+资源回收”技术方案,实现非甲烷总烃排放浓度低于 $10\text{ mg}/\text{m}^3$,VOCs 减排效率达 99% 以上^[45]。该治理方案利用排放废气中有机物组分的熔点和沸点差异较大,分别采用不同冷凝温度,使之分步骤液化、收集。

李兵等^[46]对焦化行业污水处理工段废气治理工艺进行技术分析,发现“加盖收集+酸洗+碱洗+生物滤池+焦炭吸附”工艺具有实际可行性。酸洗、碱洗作为预处理,生物滤池作为污染物主要降解途径,焦炭吸附作为深处理,可实现达标排放。

目前国内焦化企业均采用组合式末端治理技术,基本能实现达标排放,但从综合效益考虑,单纯的末端处理手段其经济性远不如将 VOCs 放散气引入负压煤气系统,因此负压煤气系统应是焦化企业优先考虑的处理工艺。宝钢、首钢、宣钢等多家焦化

企业已将 VOCs 放散气引入煤气洗涤系统进行净化吸收处理,目前该系统存在以下问题亟待解决:① 放散气腐蚀管道;② 氮气消耗量大;③ 聚合物及结晶造成管道堵塞。有学者对此展开研究,采取适当改进措施,有望形成安全、自动化、稳定的放散气处理工艺。舒广^[47]分析了负压煤气系统中负压条件对吸收推动力、化产设备尺寸和系统安全性的影响,结果表明:负压对洗苯工段的影响不大,粗苯回收效率只降低了 1.5%;洗苯塔压力减小,导致洗苯塔塔径增加了 3.4%,增加幅度较小;负压操作条件安全系数较高。刘兴涛等^[48]在两苯塔油管管外加装蒸汽伴管,可有效减少管内萘结晶堵塞事故。河钢集团宣钢公司焦化厂对负压煤气吸气机进行技术改造,通过对吸气机油冷器扩容、采用小循环阀门,有效增强了焦炉集气管稳定性,提高了吸气机效率,解决了吸气机轴温超标问题^[49]。

5 结语及展望

煤化工工艺流程复杂,VOCs 废气总体具有排放节点多、差异大、组分复杂、以无组织排放为主的特点。VOCs 的污染防治应从源头着手,充分运用 LDAR 技术,实时监控易泄漏组件,优化生产技术,改进工艺装备,同时结合高效稳定的末端治理技术,最终实现达标排放。末端治理方面应根据排放特征选择排放要求与经济性相适应的处理技术。

随着国内对环境质量的管控越来越严格,发展新型煤化工需要更先进的技术进行污染防控。已建成的煤化工项目技术升级改造需综合考虑技术性能、环境性能和经济性能,选择最适合的治理技术。煤化工行业治理工艺繁杂,需从源头泄漏着手管控,但末端治理仍是未来发展的主流方向。

1) 只有对污染源的污染物组成和含量精确核算,才能定向筛选最优组合末端治理技术。煤化工 VOCs 核算工作的主要难点在于检测方法、标准、技术尚未统一,检测制度不健全,导致无法获得全面且可信的检测数据。焦化企业应完善 VOCs 环境管理台账,建立动态检测系统,为开发合理的分级耦合治理技术奠定基础。石化行业 VOCs 统计方法不完全适用煤化工行业,煤化工 VOCs 治理处于起步阶段,排放统计工作(如经验系数的补充与调整、排放系数本地化更新等)亟待完善。

2) RCO 与其他氧化燃烧技术相比有无可比拟的优势,但高性能催化剂开发是关键。尽管大量学者已对此展开深入研究,但部分有机物催化氧化机理尚不明确;受试验条件限制,多组分有机物协同催

化研究较少;当前主流商业催化剂不能完全适应煤化工 VOCs 特性。

3) 组合技术治理 VOCs 具有净化效率高、适应性强、经济性好的优势,已成为工业应用的主流方向。经过计算机模拟筛选后的组合治理基本能使企业废气达到排放要求,但组合技术的深层反应机理及相互作用(如低温等离子与光催化技术的相互作用)目前研究较少。

4) 研发煤制气、煤焦化 VOCs 收集与净化、工艺与装备的精细一体化管控,构建源头控制与净化系统统筹监管技术体系,消除人为因素。

参考文献 (References):

- [1] 郑国华.新常态下煤化工项目的大气污染防治现状及趋势[J].煤炭加工与综合利用,2016(8):22-24.
ZHENG Guohua. Current status and trends for preventive controls of air pollution about coal chemical project under new normal conditions [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2016(8): 22-24.
- [2] 竹涛,张星,边文璟,等.煤化工 VOCs 控排分析[J].中国煤炭,2019,45(3):94-99.
ZHU Tao, ZHANG Xing, BIAN Wenjing, et al. Analysis of control and emission reduction on VOCs in coal chemical industry [J]. China Coal, 2019, 45(3): 94-99.
- [3] ZHANG F, SHANG X N, CHEN H, et al. Significant impact of coal combustion on VOCs emissions in winter in a North China rural site [J]. Science of the Total Environment, 2020, 720: 137617.
- [4] HAN S J, ZHAO Q Y, ZHANG R Q, et al. Emission characteristic and environmental impact of process-based VOCs from prebaked anode manufacturing industry in Zhengzhou, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2020, 11(1): 67-77.
- [5] WANG P, MEANS N, BERRY D, et al. Development of coal chemical looping combustion and gasification: a brief review [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2016, 252(8): 1-13.
- [6] WANG Q, HAN Y J, YU Z F. Research on the competitiveness and development strategy of china's modern coal chemical industry [C]//2016 International Conference on New Energy and Future Energy System. Beijing: [s.n.], 2016.
- [7] 李军,牟滨子,郝少阳,等.现代煤化工行业挥发性有机物管控问题分析[J].化工环保,2019,39(4):476-480.
LI Jun, MU Binzi, HAO Shaoyang, et al. Analysis on VOCs control in modern coal chemical industry [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(4): 476-480.
- [8] 申改燕,楚可嘉.传统煤化工无组织排放挥发性有机物的控制排放[J].化工进展,2017,36(S1):518-520.
SHEN Gaiyan, CHU Kejia. Reduction emissions research on the unorganized emissions of volatile organic compounds in tradition [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(S1): 518-520.
- [9] KE J, LI S, ZHAO D. The application of leak detection and repair program in VOCs control in China's petroleum refineries [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2020, 70(9): 862-875.
- [10] FU S, GUO M, LUO J, et al. Improving VOCs control strategies based on source characteristics and chemical reactivity in a typical coastal city of South China through measurement and emission inventory [J]. Science of the Total Environment, 2020, 744: 140825.
- [11] 冉丽君,牛皓.石化行业排污许可管理探讨[J].环境保护,2017,45(20):57-59.
RAN Lijun, NIU Hao. The discussion on pollutants discharge management of petrochemical industry [J]. Environmental Protection, 2017, 45(20): 57-59.
- [12] 鲁君.典型石化企业挥发性有机物排放测算及本地化排放系数研究[J].环境污染与防治,2017,39(6):604-609.
LU Jun. A study on VOCs emission inventory of typical petrochemical plant and its local emission factor [J]. Environmental Pollution & Control, 2017, 39(6): 604-609.
- [13] ZHANG X M, WANG D, LIU Y, et al. Characteristics and ozone formation potential of volatile organic compounds in emissions from a typical Chinese coking plant [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 95(S1): 183-189.
- [14] WEI W, WANG Y T, YANG G, et al. Speciated VOCs emission estimate for a typical petrochemical manufacturing plant in China using inverse-dispersion calculation method [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, 190(8): 451-459.
- [15] 韩丰磊,李梦雨,刘杰夫,等.基于BP神经网络的煤直接液化装置 VOCs 布袋法检测与预测建模研究[J].化工进展,2020,39(10):3949-3955.
HAN Fenglei, LI Mengyu, LIU Jieju, et al. Research on the method of checking and accounting for the bag method of VOCs in coal direct liquefaction unit based on BP neural network [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(10): 3949-3955.
- [16] 王西明,张宏伟,吴丽娟.VOCs 处理技术在煤制气项目的选用[J].煤炭加工与综合利用,2016(8):36-38.
WANG Ximing, ZHANG Hongwei, WU Lijuan. Selection of VOCs treatment technology in coal-to-gas projects [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2016(8): 36-38.
- [17] CHOU M S, HE C M, HUANG Y W. Regenerative thermal oxidation of airborne N,N-dimethylformamide and its associated nitrogen oxides formation characteristics [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2007, 57(8): 991-999.
- [18] ABANTO J, REGGIO M, PAINCHAUD-OUELLET S. On the design of the RTO unit using CFD [J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26(17/18): 2327-2335.
- [19] FRIGERIO S, MEHL M, RANZI E, et al. Improve efficiency of thermal regenerators and VOCs abatement systems: An experimental and modeling study [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2007, 31(5): 403-411.
- [20] YANG P, LI J R, ZUO S F. Promoting oxidative activity and stability of CeO₂ addition on the MnO_x modified kaolin-based catalysts for catalytic combustion of benzene [J]. Chemical Engineer-

- ing Science, 2017, 162: 218-226.
- [21] ZHAO S, HU F Y, LI J H. Hierarchical core-shell Al_2O_3 @Pd-CoAlO microspheres for low-temperature toluene combustion [J]. ACS Catalysis, 2016, 6(6): 3433-3441.
- [22] ZHU X B, TU X, CHEN M H, et al. $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{MnO}_3$ (M=Ba, Ca, Ce, Mg and Sr) perovskite catalysts for plasma-catalytic oxidation of ethyl acetate [J]. Catalysis Communications, 2016, 92: 35-39.
- [23] CHANG H, BJORGUM E, MIHAI O, et al. Effects of oxygen mobility in La-Fe-based perovskites on the catalytic activity and selectivity of methane oxidation [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(6): 3707-3719.
- [24] YEO Tze Yuen, ASHOK J, KAWI Sibudjing. Recent developments in sulphur-resilient catalytic systems for syngas production [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2019, 100: 52-70.
- [25] 田静, 史兆臣, 万亚萌, 等. 挥发性有机物组合末端治理技术的研究进展 [J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1433-1439.
TIAN Jing, SHI Zhaochen, WAN Yameng, et al. Research progress on integrated terminal control technology of volatile organic compounds [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(6): 1433-1439.
- [26] SHIVARAJU H P, MUZAKKIRA N, SHAHMORADI B. Photocatalytic treatment of oil and grease spills in wastewater using coated N-doped TiO_2 polyscales under sunlight as an alternative driving energy [J]. International Journal of Environment Science and Technology, 2016, 13(9): 2293-2302.
- [27] SIDIK D A, HAIROM N H H, MOHAMMAD A W. Performance and fouling assessment of different membrane types in a hybrid photocatalytic membrane reactor (PMR) for palm oil mill secondary effluent (POMSE) treatment [J]. Process Safety and Environment Protection, 2019, 130: 265274.
- [28] 吕雷, 马天奇, 张淑侠, 等. 气田甲醇污水处理装置的运行优化 [J]. 环境工程学报, 2020, 14(4): 1113-1118.
LYU Lei, MA Tianqi, ZHANG Shuxia, et al. Operation optimization of methanol wastewater treatment equipment in gas field [J]. Chinese Journal Environmental Engineering, 2020, 14(4): 1113-1118.
- [29] 刘春平. 石化企业中间罐区 VOCs 治理工艺选择与流程优化 [J]. 化工环保, 2019, 39(3): 273-277.
LIU Chunping. Technological selection and process optimization for VOCs treatment of intermediate storage tanks in petrochemical enterprises [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(3): 273-277.
- [30] 刘利民, 刘玮荃, 刘艳飞. 煤制甲醇企业挥发性有机物综合治理经验介绍 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2018(10): 27-33.
LIU Limin, LIU Weiquan, LIU Yanfei. Experience introduction of comprehensive treatment of volatile organic compounds in coal-to-methanol enterprises [J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 2018(10): 27-33.
- [31] 张全斌, 华国钧, 沈吕远, 等. 煤制气低温甲醇洗 VOCs 废气处理技术探讨 [J]. 煤化工, 2017, 45(6): 36-39.
ZHANG Quanbin, HUA Guojun, SHEN Luyuan, et al. Discussion on the treatment technology of VOCs waste gas coming from rectisol of coal to natural gas [J]. Coal Chemical Industry, 2017, 45(6): 36-39.
- [32] 马剑飞, 冯华, 沈华. 蓄热氧化技术在低温甲醇洗排废气处理上的应用 [J]. 河南化工, 2015, 32(8): 40-42.
MA Jianfei, FENG Hua, SHEN Hua. Application of regenerative oxidation technology in low temperature methanol washing exhaust gas treatment [J]. Henan Chemical Industry, 2015, 32(8): 40-42.
- [33] 姜成旭, 孙晓红. 碎煤加压气化炉配套低温甲醇洗装置 CO_2 尾气 VOCs 治理 [J]. 煤化工, 2018, 46(6): 1-4.
JIANG Chengxu, SUN Xiaohong. VOCs treatment of CO_2 tail gas from rectisol unit for crushed coal pressurized gasifier [J]. Coal Chemical Industry, 2018, 46(6): 1-4.
- [34] 张全斌, 华国钧, 沈吕远, 等. 煤制气低温甲醇洗 VOCs 废气处理技术探讨 [J]. 煤化工, 2017, 45(6): 36-39.
ZHANG Quanbin, HUA Guoqian, SHEN Luyuan, et al. Discussion on low temperature methanol washing VOCs waste gas treatment technology for coal-based gas [J]. Coal Chemical, 2017, 45(6): 36-39.
- [35] 陆胜楠. 煤制气项目环境影响评价研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2015: 25-30.
LU Shengnan. Research on the environmental impact assessment of the coal gas item [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2015: 25-30.
- [36] 张庆金, 余复幸, 李红明, 等. 低温甲醇洗尾气中挥发性有机物治理项目运行总结 [J]. 氮肥与合成气, 2019, 47(8): 25-27.
ZHANG Qingjin, YU Fuxing, LI Hongming, et al. Summary of running low-temperature methanol scrubbing tail gas treatment project for volatile organic compounds [J]. Nitrogenous Fertilizers and Syngas, 2019, 47(8): 25-27.
- [37] 杨竹慧. 生物滴滤法净化恶臭及 VOCs 的应用研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2018: 23-28.
YANG Zhuhui. Applied study on removal of odor and VOCs by bio-trickling filter [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2018: 23-28.
- [38] 王永仪, 张明祥, 宿兵杰. 煤制油企业污水站恶臭异味 VOCs 废气处理研究 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(6): 39-42.
WANG Yongyi, ZHANG Mingxiang, SU Bingjie. Research on the treatment of odor and odor VOCs in the sewage station of coal-to-liquid enterprise [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(6): 39-42.
- [39] CANOVAI A, VALENTINI F, MANETTI E, et al. Odor control in composting plants: Results from full-scale experiences [J]. Journal of Environment Science and Health part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2004, 39(4): 927-937.
- [40] AKDENIZ N, JANNI K A, SALNIKOV I A. Biofilter performance of pine nuggets and lava rock as media [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(8): 4974-4980.
- [41] SABER A N, ZHANG H F, CERVANTES-AVILES P, et al. Emerging concerns of VOCs and SVOCs in coking wastewater treatment processes: Distribution profile, emission characteristics, and health risk assessment [J]. Environmental Pollution, 2020, 265: 114960.

- [42] 廖昌建,王海波,刘忠生,等.炼油储罐及污水池排气治理技术工业应用[J].炼油技术与工程,2019,49(1):54-57.
LIAO Changjian, WANG Haibo, LIU Zhongsheng, et al. Commercial application of technology for treatment of discharge gas from storage tanks and waste water[J]. Refining Technology and Engineering, 2019, 49(1): 54-57.
- [43] DUMONT E, ANDRES Y, LE CLOIREC P, et al. Evaluation of a new packing material for H₂S removed by biofiltration[J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 42(2): 120-127.
- [44] 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.
- [45] 孙乐,张惊宇,王瑾.焦化厂挥发性有机物治理技术应用[J].煤炭工程,2020,52(3):82-87.
SUN Le, ZHANG Jingyu, WANG Jin. Application of VOCs treatment technology in a coking plant[J]. Coal Engineering, 2020, 52(3): 82-87.
- [46] 李兵,何硕,朱文祥,等.焦化行业 VOCs 深度综合治理方案研究[J].洁净煤技术,2019,25(6):32-38.
LI Bing, HE Shuo, ZHU Wenxiang, et al. Research on deep treatment and control of VOCs in the coking industry [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(6): 32-38.
- [47] 舒广. 焦化回收系统能量流有序化节能减排工艺的研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2014:48-52.
SHU Guang. The study on the technology of energy saving and emission reduction by ordering energy stream for the recovery system of coking plant[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2014: 48-52.
- [48] 刘兴涛,李拥军,周兵印. 全负压煤气净化系统的现状及改进[J].燃料与化工,2004,35(1):30-32.
LIU Xingtao, LI Yongjun, ZHOU Bingyin. Present situation and improvement on full negative pressure gas purification system[J]. Fuel & Chemical Processes, 2004, 35(1): 30-32.
- [49] 艾山. 全负压煤气吸气机技术改造[J].河北冶金,2019(9):68-71.
AI Shan. Technical reform of full negative pressure gas absorber [J]. Hebei Metallurgy, 2019(9): 68-71.